

Meereswissenschaftliche Berichte
MARINE SCIENCE REPORTS

No. 44

**Mikrobielle Modifikation der Isotopensignatur des Stickstoffs
in marinem partikulärem Material**

von

Christiane Eichner

Institut für Ostseeforschung
Warnemünde
2001

Die vorliegende Arbeit ist inhaltlich die unveränderte Fassung einer Dissertation, die 2000 im Institut für Ostseeforschung Warnemünde angefertigt und von der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät zu Rostock angenommen wurde.

Das dieser Arbeit zugrunde liegende Vorhaben wurde mit Mitteln der Deutschen Forschungsgemeinschaft im Rahmen des SFB 261 durchgeführt. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Autor.

INHALT

ZUSAMMENFASSUNG	1
SUMMARY	4
VERZEICHNIS DER BENUTZTEN ABKÜRZUNGEN	6
1. EINLEITUNG	7
1.1 Einführung	7
1.2 Änderung der Stickstoffisotopensignatur durch mikrobielle Abbauprozesse	8
1.3 Herangehensweise	10
2. Material und Methoden	12
2.1 Untersuchungsgebiete	12
2.1.1 Südwest (SW)-Atlantik	12
2.1.2 SO-Atlantik	13
2.1.3 Gotlandsee	13
2.1.4 Meßsteg Warnemünde	14
2.2 Probenahme	15
2.2.1 Stationen	15
2.2.2 Probenahme	15
2.3 Analysen	18
2.3.1 Bestimmung der Konzentration anorganischen gelösten Stickstoffs (DIN)	18
2.3.2 Bestimmung der Sauerstoffkonzentration	19
2.3.4 Bestimmung der Konzentration freier gelöster Aminosäuren (AS)	19
2.3.5 Probevorbereitung für die Messung stabiler Isotope	19
2.3.6 Massenspektrometrische Messung	21
2.3.7 Bestimmung der Bakterienzahl, des Zellvolumens und des bakteriellen Stickstoffs	22
2.3.8 Bestimmung der Thymidin- und Leucininkorporationsrate	22
2.3.9 Bestimmung der Porosität	23
2.3.10 Entfernung des adsorptiv an Tonminerale gebundenen Ammoniums	23
2.3.11 Berechnung des DIN-Flusses aus dem Porenwasserprofil	24
2.3.12 Berechnung des Kohlenstoff- und Stickstoffflusses aus den Sinkstoffallendaten	25
2.3.13 Berechnung der Sauerstoffsättigungskonzentration und des aus dem AOU („apparent oxygen utilization“) erwarteten DIN	25
2.3.14 Aufbau der Experimente	26
3. ERGEBNISSE	29
3.1 <i>In situ</i>-Stickstoffisotopenwerte und Konzentrationen	29

3.1.1 SW-Atlantik	29
3.1.2 SO-Atlantik	35
3.1.3 Gotlandsee	38
3.1.4 Meßsteg Warnemünde	43
3.2 Experimente.....	46
3.2.1 Veränderung der natürlichen Stickstoffisotopensignatur	46
3.2.2 Markerexperimente.....	54
4. DISKUSSION	59
4.1 Abschätzungen des Anteils des Bakterienstickstoffs am PON.....	59
4.2 Änderung der Stickstoffisotopensignatur in den Experimenten	62
4.2.1 Einfluß von Abbauprozessen	63
4.2.2 Einfluß von Aufbauprozessen	67
4.2.3 Einfluß des Sauerstoffgehalts auf die Stickstoffisotopensignatur	70
4.3 $\delta^{15}\text{N}$ -Werte in den verschiedenen Seegebieten	73
4.3.1 SW-Atlantik	73
4.3.2 SO-Atlantik.....	85
4.3.3 Gotlandsee	93
4.3.4 Meßsteg Warnemünde	106
5. AUSBLICK	108
Danksagung	109
LITERATURVERZEICHNIS	110

ZUSAMMENFASSUNG

Um die Auswirkungen mikrobieller Prozesse auf die Stickstoffisotopensignatur von partikulärem Material zu untersuchen, wurden in der vorliegenden Arbeit Experimente mit Material unterschiedlicher Zusammensetzung (Ostsee, Süd-Ost (SO)-Atlantik, Algenkultur) und Analysen an *in situ*-Material aus verschiedenen Seegebieten durchgeführt. Zur Erfassung des Einflusses des Sauerstoffmilieus und der Nährstoffverfügbarkeit auf den Stickstoffisotopenwert des partikulären Materials, wurden für die Untersuchungen *in situ*-Material aus dem Süd-West (SW)-Atlantik vor Brasilien, dem SO-Atlantik vor Namibia und der Ostsee (Gotlandsee) ausgewählt. Analysiert wurden die Stickstoffisotopensignatur des partikulären Materials, des gelösten anorganischen Stickstoffs (DIN), die Kohlenstoffisotopensignatur des partikulären Materials, die Konzentrationen von partikulärem organischen Stickstoff (PON), von partikulärem organischen Kohlenstoff (POC) und von gelöstem anorganischem Stickstoff (DIN), die Bakterienzahlen und bakterielle Stickstoffmenge sowie die C/N-Verhältnisse. Längerfristige Veränderungen der Stickstoffisotopensignatur wurden anhand von Sediment- und Porenwasseruntersuchungen erfaßt, saisonale Variabilitäten an suspendiertem Material vom Meßsteg Warnemünde.

Die Experimente zeigten, daß bei der Inkubation von partikulärem Material in den durch Abbau charakterisierten Phasen ein mehr oder weniger stark ausgeprägter Anstieg der $\delta^{15}\text{N}$ -PON-Werte erfolgte. Dieses Muster trat verstärkt auf, wenn durch vermehrten Fraß der Bakterien und damit verbundener Freisetzung von gelösten Stickstoffkomponenten der Umsatz erhöht wurde. Die Freisetzung von isotopisch leichtem Ammonium (NH_4^+) als Ursache für die ansteigenden $\delta^{15}\text{N}$ -PON-Werte konnte ausgeschlossen werden, da NH_4^+ -Konzentrationsänderungen nicht mit entsprechenden Änderungen des $\delta^{15}\text{N}$ - NH_4^+ -Wertes einhergingen. Es liegt nahe, daß beim mikrobiellen Abbau isotopisch leichter gelöster organischer Stickstoff (DON) freigesetzt wurde. In den Experimenten wurden die Auswirkungen des Abbaus auf den $\delta^{15}\text{N}$ -PON-Wert zum Teil durch den Aufbau mikrobieller Biomasse überlagert. Dabei wurde der Einfluß der Konzentrationen gelöster Stickstoffkomponenten auf die Isotopensignatur des partikulären Materials deutlich: lagen größere Mengen NH_4^+ vor, kam es durch Fraktionierung bei dessen Aufnahme zu einer Verringerung des $\delta^{15}\text{N}$ -PON-Wertes. Im Gegensatz zum NH_4^+ wirkten sich Unterschiede in der Konzentration oder der Isotopensignatur des Nitrats (NO_3) bei der Inkubation von partikulärem Material nicht auf den $\delta^{15}\text{N}$ -PON-Wert aus. Untersuchungen der bakteriellen NH_4^+ -Aufnahmerate verdeutlichten, daß diese Form der Stickstoffaufnahme einen großen Anteil des bakteriellen Stickstoffbedarfs decken kann. Es wurde außerdem gezeigt, daß der Unterschied in der Isotopensignatur von Partikeln in oxischen und anoxischen Wasserkörpern nicht durch die Sauerstoffkonzentration an sich zu erklären ist.

Der in den Experimenten beobachtete Anstieg des $\delta^{15}\text{N}$ -PON-Wertes beim Abbau von PON und die beobachtete Verringerung des $\delta^{15}\text{N}$ -PON-Wertes beim Aufbau von mikrobieller Biomasse konnte bei der Untersuchung von *in situ*-Material wiedergefunden werden. So wurden erhöhte $\delta^{15}\text{N}$ -Werte des suspendierten organischen Stickstoffs (SPON) an relativ stark abgebautem Material aller untersuchten Seegebiete unterhalb der euphotischen Zone gefunden sowie in den Wintermonaten im SPON am Meßsteg Warnemünde. Ebenso wiesen die durch starken Abbau charakterisierten Oberflächensedimente im SW-Atlantik im Gegensatz zu den Sinkstoffen erhöhte $\delta^{15}\text{N}$ -Werte auf. Als Ursache für die Zunahme des $\delta^{15}\text{N}$ -Wertes beim Abbau von partikulärem Material wird in der Literatur häufig der Desaminierungsprozeß vermutet. Anhand der durchge-

fürten Messungen an *in situ*-Material mußte dies jedoch ausgeschlossen werden, da sich dieser Prozeß sonst in der Isotopensignatur des NH_4^+ bzw. des durch Nitrifikation entstandenen NO_3^- in der Wassersäule und im Porenwasser abbilden müßte. So wurden im SW-Atlantik in der Wassersäule und im Multicorerüberstandswasser keine erhöhten $\delta^{15}\text{N}$ -DIN-Werte festgestellt, und auch der $\delta^{15}\text{N}$ - NH_4^+ -Wert im Porenwasser der Kerne aus der Gotlandsee lag über dem des Sediments. Zudem wurden im Porenwasser der Kerne der Gotlandsee und des SO-Atlantiks trotz eines starken Anstiegs der NH_4^+ -Konzentration mit der Tiefe gleichbleibende $\delta^{15}\text{N}$ - NH_4^+ -Werte gefunden, ein weiterer Beleg dafür, daß keine Fraktionierung bei der Desaminierung auftrat. Dies bestätigten auch die unterschiedlichen $\delta^{15}\text{N}$ - NH_4^+ -Werte im Porenwasser der beiden Kerne des SO-Atlantik trotz ähnlicher $\delta^{15}\text{N}$ -Sediment-Werte.

Die Unterschiede in der räumlichen Verteilung der Stickstoffisotopenwerte in den Oberflächensedimenten im SW- und SO-Atlantik sind nicht durch Abbaureaktionen erklärbar. Hierfür müssen Prozesse in der Wassersäule und unterschiedlich hohe $\delta^{15}\text{N}$ -Werte im NO_3^- verantwortlich sein. Im Küstenauftriebsgebiet des SO-Atlantiks scheinen Denitrifikationsprozesse in den suboxischen Bereichen der Wassersäule über dem Schelf zu erhöhten $\delta^{15}\text{N}$ -Werten im aufgetriebenen Nitrat und damit im Phytoplankton und in den Sinkstoffen zu führen. Im äquatorialen Auftrieb des SW-Atlantiks wurden relativ hohe $\delta^{15}\text{N}$ -Werte sowohl im SPOM als auch in den Sinkstoffen im Vergleich zu Bereichen außerhalb des Auftriebs gefunden. So führte in dieser oligotrophen Region der äquatoriale Auftrieb nicht zu den erwarteten niedrigen $\delta^{15}\text{N}$ -Signalen. Es ist zu vermuten, daß hier ein erhöhter Anteil regenerierter Produktion für die hohen $\delta^{15}\text{N}$ -PON verantwortlich ist.

Durch den Aufbau mikrobieller Biomasse verursachte relativ niedrige $\delta^{15}\text{N}$ -SPON-Werte wurden im anoxischen durch erhöhte NH_4^+ -Konzentrationen gekennzeichneten Wasserkörper der Gotlandsee gefunden. In dem ebenfalls leicht erhöhte NH_4^+ -Konzentrationen aufweisenden suboxischen Wasserkörper über dem namibianischen Schelf wurde dagegen keine relativ leichten des $\delta^{15}\text{N}$ -SPON-Wertes festgestellt. Es ist anzunehmen, daß die im Vergleich zur Gotlandsee deutlich geringeren NH_4^+ -Aufnahmeraten die Ursache hierfür sind. Generell schienen, im Gegensatz zum NH_4^+ , der $\delta^{15}\text{N}$ -Wert und die Konzentration des NO_3^- unterhalb der euphotischen Zone keine Auswirkungen auf den $\delta^{15}\text{N}$ -Wert des partikulären Materials zu haben. Verringerte $\delta^{15}\text{N}$ -PON-Werte infolge mikrobieller NH_4^+ -Aufnahme wurden ebenfalls für Sinkstoffe in der oxischen Wassersäule des SW-Atlantiks vermutet. Präferentieller Abbau von Protein als Ursache für diese Abnahme des $\delta^{15}\text{N}$ -PON-Wertes konnte zum einen aus theoretischen Erwägungen ausgeschlossen werden, zum anderen wurde in den Experimenten keine an eine Proteinabnahme gekoppelte Verringerung des Stickstoffisotopenwertes beobachtet.

Anhand der $\delta^{15}\text{N}$ -Werte des NH_4^+ und NO_3^- ließen sich in der zentralen Gotlandsee neben NH_4^+ -Aufnahme weitere mikrobielle Reaktionen in der Wassersäule abschätzen. Mittels der $\delta^{15}\text{N}$ - NO_3^- -Werte konnte der Bereich der maximalen Auswirkungen der Denitrifikation im Oktober 1999 nicht für den erwarteten Bereich um die Oxykline, sondern im oxischen Wasserkörper unterhalb der Halokline ausgemacht werden. Dies kann nur durch Denitrifikation in den Sedimenten des Beckenrandbereiches verursacht sein. Die Lage des maximalen DIN-Defizits um die Oxykline muß so entweder durch jahreszeitliche Unterschiede in der Denitrifikation oder durch Verluste von NO_3^- und NH_4^+ durch andere Reaktionen erklärt werden. Für letzteres kommen Reaktionen mit Mangan unter Freisetzung von molekularem Stickstoff in Frage. Diese Reaktion könnte auch

im anoxischen Wasserkörper neben der erhöhten NH_4^+ -Aufnahme durch Bakterien nahe der Oxykline zu verminderter NH_4^+ -Konzentration unterhalb dieser führen. Dabei würden sich die Auswirkungen der Fraktionierung bei bakterieller NH_4^+ -Aufnahme verstärken und es käme zu einem steileren Gradienten des $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ -Wertes im anoxischen Wasserkörper. Die $\delta^{15}\text{N}$ -Werte des DIN waren in der Gotlandsee allgemein isotopisch relativ leicht, was wahrscheinlich auf das Auftreten von Cyanobakterien zurückzuführen ist.

Generell konnte gezeigt werden, daß sich je nach den Randbedingungen mikrobielle Reaktionen unterschiedlich stark auf die Isotopensignatur des partikulären Materials auswirken können. Der Einfluß dieser Prozesse auf die Stickstoffisotopensignatur sollte auch bei der Verwendung von $\delta^{15}\text{N}$ -Sediment-Werten als Proxy für die Rekonstruktion von Paläoumweltbedingungen Beachtung finden.

SUMMARY

The aim of this work was to find out how microbial processes effect the nitrogen isotopic signature of marine particulate material. For this purpose experiments with material of different composition (Baltic Sea, South-East (SE)-Atlantic, phytoplankton culture) as well as analyses of *in situ* material from different areas was done. Analyses of *in situ* material from the South-West (SW)-Atlantic off Brazil, from the SE-Atlantic off Namibia and from the Baltic Sea was undertaken to record the influence of the oxygen levels and the availability of nutrients on the nitrogen isotopic signature of the particulate material. Nitrogen isotope analyses were made on the particulate matter and the dissolved inorganic nitrogen. Carbon isotope analyses were made on the particulate matter. The concentration of particulate organic nitrogen (PON), particulate organic carbon (POC), dissolved inorganic nitrogen (DIN), bacterial numbers and the amount of bacterial nitrogen and the C/N-ratio were also measured. Long-term changes of the nitrogen isotopic signature were covered by sediment and porewater analyses, seasonal variability by measurements of suspended matter from the measurement foot bridge in Warnemünde.

There has been more or less stronger increase in the $\delta^{15}\text{N}$ -PON signature by incubation of particulate matter in phases characterised by degradation. This observed increase of the $\delta^{15}\text{N}$ -value was emphasised if the turnover was intensified by the release of dissolved nitrogen components caused by feeding from bacteria. This increase was not due to the release of isotopically light ammonia (NH_4^+), but more likely that isotopically light dissolved organic nitrogen (DON) was released by microbial degradation. The effect of degradation on the $\delta^{15}\text{N}$ -value was partly masked by the build up of microbial biomass. Through this process the influence of the concentration of dissolved nitrogen components on the isotopic signature of particulate matter was shown. At higher concentrations of NH_4^+ the $\delta^{15}\text{N}$ -value decreased due to fractionation by its uptake. On the other hand, during the incubation of particulate matter differences in the concentration or isotopic signature of the nitrate (NO_3^-) did not affect the $\delta^{15}\text{N}$ -PON-value. Analyses of the bacterial NH_4^+ uptake rate showed that this kind of nitrogen uptake accounts for a great part of bacterial nitrogen requirement. The difference in the isotopic signature of particles in oxic and anoxic water-bodies could not be explained by the oxygen concentrations itself.

The observations of *in situ* material showed tendencies that are comparable with the increase of the $\delta^{15}\text{N}$ -PON-value on degradation and decrease of the $\delta^{15}\text{N}$ -PON-value with the build up of microbial biomass during the experiments. High $\delta^{15}\text{N}$ -values were found on suspended organic nitrogen (SPON) of relatively strongly degraded material beneath the euphotic zone in all examined sea-areas, as well as in the SPON of the measurement foot bridge in Warnemünde in the winter months. Surface sediments of the SW-Atlantic, which are also characterised by degradation, showed high $\delta^{15}\text{N}$ -values compared to sinking particles. In the literature it is often assumed that the cause of the decreasing $\delta^{15}\text{N}$ -values by degradation of particulate material is desamination. However, this hypothesis could be excluded through measurements of *in situ* material. This process should be seen in the isotopic signature of NH_4^+ or NO_3^- caused by nitrification in the watercolumn and in the porewater. However, no increased $\delta^{15}\text{N}$ -DIN-values could be found in the water column or in the multicorer-overlaying waters of the SW-Atlantic. In addition, the $\delta^{15}\text{N}$ - NH_4^+ -values in the porewaters from the cores of the Gotland basin were higher than the $\delta^{15}\text{N}$ -values of the sediments. Neither was there a change in the $\delta^{15}\text{N}$ - NH_4^+ -values in the porewater of the cores of the Gotland basin and the SE-Atlantic with depth, even though there was a

strong increase in the NH_4^+ concentration. This result can be seen as a further proof for no fractionation by desamination. That the $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ -values of the porewater of the cores of the SE-Atlantic were different from each other, while the $\delta^{15}\text{N}$ -sediment-values were similar to each other also indicate this.

The spatial differences found in the isotopic signature of the surface sediments in the SW- and the SE-Atlantic cannot be explained by degradation, which means that processes in the water column and different $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ -values must be responsible. In the coastal upwelling areas of the SE-Atlantic the $\delta^{15}\text{N}$ -value of the upwelled NO_3^- is probably decreased by denitrification processes in the suboxic water layers beyond the shelf region. High $\delta^{15}\text{N}$ -values in the upwelled NO_3^- would lead to high $\delta^{15}\text{N}$ -values in the phytoplankton and subsequently in the sinking matter. In the equatorial upwelling region of the SW-Atlantic relatively high $\delta^{15}\text{N}$ -values have been found in the SPON and in the sinking particles compared to other regions. In this oligotrophic region the equatorial upwelling did not cause the expected low $\delta^{15}\text{N}$ -signals. It is assumed that a higher percentage regenerated production is responsible for this high $\delta^{15}\text{N-PON}$ -value.

In the anoxic water body of the Gotland basin, which is characterised by high NH_4^+ concentrations, relatively low $\delta^{15}\text{N-PON}$ -values could be found, which were caused by the build up of microbial biomass. However, in the sub-oxic water body beyond the Namibian shelf, with slightly raised NH_4^+ concentrations, no lowered $\delta^{15}\text{N-SPON}$ -values were observed. Low NH_4^+ uptake rates compared to the Gotland basin probably account for this difference. In contrast to the NH_4^+ , the $\delta^{15}\text{N}$ -value and the concentration of NO_3^- beneath the euphotic zone did not seem to affect the $\delta^{15}\text{N}$ -value of the particulate matter. Reduced $\delta^{15}\text{N-PON}$ -values as a consequence of microbial NH_4^+ uptake were also suggested as a cause of sinking particles in the oxic water column of the SW-Atlantic. Through theoretical considerations, preferential degradation of protein as the cause for the decrease of the $\delta^{15}\text{N-PON}$ -values could be excluded. In addition, no protein degradation coupled to a decrease of the nitrogen isotope-value was observed.

In the central Gotland Basin further microbial reactions, besides the uptake of NH_4^+ , could be estimated by the $\delta^{15}\text{N}$ -values of NH_4^+ and NO_3^- . The area of the maximal effect of the denitrification in October 1999 could be seen through the $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ -values in the oxic water-body beneath the halocline, rather than as expected around the oxycline. This feature can only be caused by denitrification in the sediments in the marginal parts of the basin. The position of the maximal DIN-deficit around the oxycline can be explained by either seasonal differences in the denitrification, or by losses of NO_3^- and NH_4^+ . In the latter case, reactions with manganese with release of molecular nitrogen can be considered. These reactions, beside the increased NH_4^+ -uptake by bacteria, could cause the lower NH_4^+ concentration beneath the oxycline. This would strengthen the effects of fractionation by bacterial NH_4^+ uptake and would cause a steeper gradient of the $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ -values in the anoxic water body. In general the $\delta^{15}\text{N}$ -values of the Gotland Sea were isotopically relatively light, which could be due to the appearance of cyanobacteria.

In general it could be shown that microbial reactions have different consequences on the isotopic signature of the particulate material depending on the prevalent conditions. The influence of these processes on the nitrogen isotopic signature should be considered if the $\delta^{15}\text{N}$ -value is used as a proxy tool in the reconstruction of environments.

VERZEICHNIS DER BENUTZTEN ABKÜRZUNGEN

AOU	„apparent oxygen utilization“: Sauerstoffdefizit
AS	gelöste freie Aminosäuren
Bak-N	bakterieller Stickstoff
BOC	bakterieller organischer Kohlenstoff
C/N	molares Verhältnis von Kohlenstoff zu Stickstoff
DIN	gelöster anorganischer Stickstoff
DOC	gelöster organischer Kohlenstoff
DOC/DON	molares Verhältnis von gelöstem organischen Kohlenstoff zu Stickstoff
DON	gelöster organischer Stickstoff
POC	partikulärer organischer Kohlenstoff
POC/PON	molares Verhältnis von partikulärem organischen Kohlenstoff zu Stickstoff
POM	partikuläres organisches Material
PON	partikulärer organischer Stickstoff
Prot-N	Stickstoff der Proteine
SPOM	suspendiertes organisches Material
SPON	suspendierter organischer Stickstoff
SSF	verankerte Sinkstofffalle

1. EINLEITUNG

1.1 Einführung

Die vorliegende Arbeit ist im Rahmen des Sonderforschungsbereiches (SFB) 261 „Der Südatlantik im Spätquartär“ (TP A6) entstanden. In diesem SFB geht es unter anderem um die Untersuchung des Paläoklimas im Südatlantik anhand verschiedener Proxys, Variablen, die zur Rekonstruktion von Paläoumweltbedingungen herangezogen werden. Stabile Stickstoffisotope werden als Proxy für Paläo-Nährstoffbedingungen verwendet (ALTABET & FRANCOIS 1994, CALVERT et al. 1992b, FRANCOIS et al. 1997, HOLMES et al. 1997, NAKATSUKA et al. 1995). Dabei macht man sich zunutze, daß vom Stickstoff zwei stabile Isotope, ^{14}N und ^{15}N vorkommen (ca. 99.64 % als ^{14}N und 0.36 % als ^{15}N , (JUNK & SVEC 1958). Sie sind in ihren chemischen Eigenschaften annähernd gleich, unterscheiden sich jedoch in ihrer Masse, was zur Bevorzugung des leichteren Isotops in Reaktionen führt (CRAIG 1953, UREY 1947). Diese Bevorzugung ist auf zwei massenabhängige Isotopeneffekte zurückzuführen, dem physikalischen und dem chemischen. Der physikalische tritt bei Gleichgewichtsreaktionen auf, da sich aufgrund der Massenunterschiede leichtere Isotope schneller bewegen als schwerere und somit bevorzugt in Reaktionen eingehen. Der chemische Isotopeneffekt tritt bei irreversiblen chemischen Reaktionen auf, da Bindungen mit dem schwereren Isotop fester sind und somit weniger leicht gelöst oder gebunden werden können. Die aus dieser Bevorzugung folgende Ungleichverteilung der Isotope wird als Fraktionierung bezeichnet (ABELSON & HOERING 1961, PARK & EPSTEIN 1961). Die Stärke der Fraktionierung ist abhängig von den für die Reaktion nötigen Enzymen, aber auch Diffusionsentfernung, Temperatur und Konzentration beeinflussen den Grad der Fraktionierung. Die Differenz zwischen Ausgangssignal und Produkt, die die Intensität der Fraktionierung ausdrückt, wird Anreicherungsfaktor (ϵ) genannt (z. B. MARIOTTI et al. 1981). Da Fraktionierung nur dann auftreten kann, wenn keine Substratlimitation vorliegt, weil in diesem Fall das Isotopenverhältnis des Substrats direkt im Produkt abgebildet würde, kann man so anhand des Verhältnisses von ^{14}N zu ^{15}N Rückschlüsse auf die relative Verfügbarkeit von Nährsalzen für das Phytoplankton schließen (ALTABET & FRANCOIS 1994, FRANCOIS et al. 1992, HOLMES et al. 1997, WU et al. 1997). Voraussetzung hierbei ist, daß das Isotopenverhältnis der Nährsalze bekannt ist. Absolute Nährsalzkonzentrationen können jedoch nicht rekonstruiert werden. Das Isotopenverhältnis des Phytoplanktons spiegelt sich in mehr oder weniger stark veränderter Form in Sinkstoffen und im Sediment wider und kann deshalb zur Rekonstruktion der relativen Nährstoffverfügbarkeit über längere Zeiträume genutzt werden. Während sich in Sinkstoffen saisonale Schwankungen abbilden (ALTABET et al. 1991, ALTABET et al. 1999, NAKATSUKA et al. 1997, STRUCK et al. eingereicht, VOB et al. 1996), werden im Sediment längerskalige Veränderungen integriert (ALTABET & FRANCOIS 1994, CALVERT et al. 1992b, FRANCOIS et al. 1997, HOLMES et al. 1997, NAKATSUKA et al. 1995). Neben der Verfügbarkeit an Nährsalzen spielt außerdem deren isotopische Zusammensetzung eine Rolle. Diese ist abhängig von der Herkunft der Nährsalze oder kann nachträglich mikrobiologisch verändert worden sein. So findet man in Partikeln aus terrestrischen Quellen häufig eine andere isotopische Zusammensetzung als in denen aus marinen Quellen (HEATON 1986, MCCLELLAND & VALIELA 1998, RAU et al. 1981, SWEENEY & KAPLAN 1980, SWEENEY et al. 1978, VAN DOVER et al. 1992). Dies kann sich in einer veränderten Isotopensignatur der remineralisierten Nährsalze auswirken. Auch Stickstofffixierung als Stickstoffquelle bewirkt ein isotopisch verändertes, leichtes Signal in den nach Remineralisation entstehenden Nährsalzen (LIU et al. 1996). Auch bei mikrobiellen Oxidations- und Reduktionsreaktionen kann durch Fraktionierung die Isotopensignatur der involvierten

anorganischen Stickstoffverbindungen verändert werden. Ein in diesem Zusammenhang häufig beschriebener Prozeß ist die Denitrifikation (ALTABET et al. 1999, BRANDES et al. 1998, CLINE & KAPLAN 1975, PRIDE et al. 1999). In diese Reaktion geht bevorzugt isotopisch leichtes Nitrat ein, infolgedessen isotopisch schweres übrigbleibt. So bildet sich in den Sinkstoffen und im Sediment nicht nur die relative Nährstoffverfügbarkeit sondern auch das Substratsignal ab. Hier wird bereits deutlich, daß der als Proxy verwendete Isotopenwert durch eine Überlagerung verschiedenster Reaktionen verursacht sein kann. Außerdem sind viele Reaktionen, die letztendlich zu dem im Sediment eingelagerten Signal führen, noch nicht hinreichend untersucht. Dazu gehören mikrobielle Prozesse beim Abbau von partikulärem Material in der Wassersäule und an der Wasser-Sediment-Grenzfläche. Die Untersuchung dieser Abbauprozesse wird dadurch erschwert, daß Mikroorganismen nicht nur für die Degradation des partikulären Materials verantwortlich sind, sondern gleichzeitig einen Teil von diesem ausmachen (AZAM et al. 1983, DUCKLOW & CARLSON 1992, POMEROY et al. 1995). Beide Prozesse, Degradation und Kolonisation können die Isotopensignatur in unterschiedlichem Maß verändern. Um den Einfluß von mikrobieller Degradation und Kolonisation zu untersuchen, wurden in der vorliegenden Arbeit Experimente sowie Analysen von *in situ*-Material vorgenommen.

1.2 Änderung der Stickstoffisotopensignatur durch mikrobielle Abbauprozesse

Es ist weitgehend bekannt, wie Fraktionierungsprozesse bei der Aufnahme von gelöstem anorganischen Stickstoff (DIN) die Isotopensignatur des partikulären organischen Materials (POM) beeinflussen (GOERING et al. 1990, HERRIGAN et al. 1990, MONTOYA & MCCARTHY 1995, WADA 1980, WADA & HATTORI 1978). So wird z.B. bei der Aufnahme von Nitrat durch Phytoplankton mit einem Anreicherungsfaktor von -4 bis -5 ‰ gerechnet (ALTABET et al. 1991, VOß et al. 1996, WADA 1980, WU et al. 1997), bei der Aufnahme von Ammonium mit -6 bis -10 ‰ (CIFUENTES et al. 1989, MONTOYA et al. 1991). In Kulturexperimenten wurden mit -2 bis -12 ‰ bzw. -20 bis -26 ‰ höhere Anreicherungsfaktoren gefunden (MONTOYA & MCCARTHY 1995, PENNOCK et al. 1996, WASER et al. 1998). Ein Zusammenhang zwischen dem aus der Fraktionierung resultierenden Stickstoffisotopensignal und dem Sediment- $\delta^{15}\text{N}$ -Wert konnte in vielen Fällen nachgewiesen werden (ALTABET et al. 1995, CALVERT et al. 1992b, FRANCOIS et al. 1997). Inwieweit das ursprüngliche Signal durch mikrobielle Abbaureaktionen beeinflusst wird, ist dagegen noch wenig untersucht (s. Review von MACKO et al. 1993). Es wird vielfach davon ausgegangen, daß ein „offset“ von wenigen Promille zwischen dem $\delta^{15}\text{N}$ -Wert des frischen partikulären Materials und dem der Sedimentoberfläche besteht. Diese Differenz ist im offenen Ozean größer als in küstennahen, durch hohe Sedimentationsraten und geringe Wassertiefen gekennzeichneten Gebieten (ALTABET et al. 1999). Auch im suspendierten organischen Material (SPOM) der Wassersäule findet man unterhalb der euphotischen Zone schwerere Stickstoffisotopenwerte als in der euphotischen Zone (ALTABET 1988, ALTABET et al. 1991, SAINO & HATTORI 1987, VOß et al. 1996). Diese erhöhten Werte werden zumeist durch mikrobiellen Abbau erklärt. Bei der Remineralisation durch Zooplankton dagegen werden Moleküle nicht selektiv gefressen, weshalb keine Fraktionierung in den übrig bleibenden Partikeln zu erwarten ist, jedoch werden das Zooplankton selbst und dessen „Fecal Pellets“ schwerer als die Nahrung (DENIRO & EPSTEIN 1981, MINAGAWA & WADA 1984, MIYAKE & WADA 1967, WADA et al. 1987b). Somit können auch totes Zooplankton und die den Verdauungstrakt passierte Nahrung für isotopisch relativ schwere Werte des suspendierten Materials unterhalb der euphotischen Zone mit verantwortlich sein.

Jedoch liegt aufgrund der im Vergleich zu den Sinkstoffen erhöhten Isotopenwerte in den Sedimenten und den erhöhten Werten des stark remineralisierten suspendierten Materials gegenüber Material aus der euphotischen Zone die Vermutung nahe, daß isotopisch leichte Verbindungen bei mikrobiellen Abbaureaktionen bevorzugt abgebaut werden. Experimentelle Ansätze bestätigen diese Vermutung: so fanden CARACO et al. (1998) bei der Inkubation von Eichenblättern im Hudson River einen Anstieg in der Stickstoffisotopensignatur bei gleichzeitiger Abnahme der Konzentration an partikulärem Stickstoff; MACKO et al. (1994) beobachteten ebenfalls eine leichte Zunahme des Isotopenwertes bei Inkubation von Seegrass, die stärker ausgeprägt war, wenn das Seegrass mit Sediment vermischt war; auch TURNER et al. (1983) stellten einen Anstieg des Isotopenwertes beim Abbau von in Erde inkubierten Pflanzenmaterial fest. Eine Anreicherung von isotopisch schweren zurückbleibenden Peptiden konnte bei der temperaturbedingten Hydrolyse von Peptidbindungen nachgewiesen werden (SILFER et al. 1992). MIYAKE & WADA (1971) fanden nach 120 tägiger Inkubation eines Dinoflagellaten eine leichte Zunahme in der Stickstoffisotopensignatur gegenüber dem Anfangswert, jedoch war zu Inkubationsbeginn eine Abnahme zu verzeichnen, weshalb die Autoren eine sukzessive Degradation von leicht abbaubaren zu schwerer abbaubaren Material für möglich halten.

Im Gegensatz zu den ansteigenden Stickstoffisotopenwerten im suspendierten Material unterhalb der euphotischen Zone wurden in Seegebieten, die durch anoxisches Tiefenwasser charakterisiert sind, isotopisch relativ leichte Werte gefunden (Schwarzes Meer: FRY et al. (1991), Peru Auftrieb: LIBES & DEUSER (1988), Gotland Becken: VOß et al. (1997)). Relativ niedrige C/N-Werte sprechen dafür, daß es sich um wenig abgebautes oder neu gebildetes partikuläres Material handelt (LANCELOT & BILLEN 1985), wahrscheinlich bakterielle Biomasse (FRY et al. 1991, LIBES & DEUSER 1988, VOß et al. 1997). Es wird vermutet, daß die leichten Stickstoffisotopenwerte durch chemoautotrophe Bakterien verursacht werden, die anorganische Stickstoffverbindungen zur Deckung ihres Stickstoffbedarfs aufnehmen. Bei der Aufnahme von Ammonium tritt Fraktionierung auf (DELWICHE & STEYN 1970, HOCH et al. 1992, VELINSKY et al. 1991). Abnehmende Stickstoffisotopenwerte wurden auch an sich zersetzendem Pflanzenmaterial durch Besiedelung mit Bakterien gefunden (ZIEMAN et al. 1984). WADA (1980) führte die Abnahme des Isotopenwertes bei der Inkubation von Algen und Zooplankton in Gegenwart von Bakterien auf das Wachstum der Bakterien durch Aufnahme gelöster Komponenten zurück.

So werden zwei gegenläufige Reaktionen bei mikrobiellen Abbauprozessen vermutet: zum einen die Freisetzung von isotopisch leichtem Material durch Abbau und zum anderen die Festlegung von Stickstoff in mikrobieller Biomasse durch Aufnahme von gelösten Stickstoffverbindungen. Je nach den vorherrschenden Randbedingungen müßten beide Prozesse für die Stickstoffisotopensignatur des suspendierten Materials unterschiedlich starke Bedeutung haben.

Im Gegensatz zu den ansteigenden Stickstoffisotopenwerten im suspendierten Material werden in vielen Sinkstofffallenuntersuchungen mit der Tiefe abnehmende Isotopenwerte beobachtet (ALTABET et al. 1991), Nordatlantik: VOß et al. (1996), Antarktis: WADA et al. (1987b), Nordwestpazifik: SAINO & HATTORI (1987). Bei den Sinkstoffen handelt es sich im Gegensatz zu den suspendierten Partikeln um größere Aggregate aus wenig remineralisiertem Material. Diese sind aus Phytoplankton, zum großen Teil aus intakten Diatomeenzellen (SMETACEK 1985), sowie aus „Fecal-Pellets“, Mikroorganismen und Detritus (ALLDREDGE & SILVER 1988) zusammengesetzt und erreichen innerhalb relativ kurzer Zeit den Meeresboden (FOWLER & KNAUER 1986). Grös-

sere Aggregate bilden Mikrozonen, innerhalb derer erhöhte Ammoniumkonzentrationen (SHANKS & TRENT 1979) und teilweise suboxische oder anoxische Mikrozonen vorgefunden wurden (PLOUG et al. 1997, SHANKS & REEDER 1993). So liegen in den Aggregaten wieder andere Bedingungen als im SPOM vor, die möglicherweise eher denen in anoxischen Wasserkörpern gleichen. Als Ursache für abnehmende $\delta^{15}\text{N}$ -Werte in Sinkstoffen wird selektiver Abbau diskutiert, wobei die bevorzugt abgebauten Moleküle demnach isotopisch schwer sein müßten. Als solche werden z. B. Proteine in Betracht gezogen, die nach MACKO et al. (1987b) ca. 3 ‰ schwerer als das Isotopensignal des gesamten Partikels sind (ALTABET et al. 1991, NAKATSUKA et al. 1997). Weitere Erklärungsmöglichkeiten für Änderungen der Stickstoffisotopensignatur von sinkendem Material mit der Tiefe bieten Disaggregations- und Aggregationsprozesse mit isotopisch leichteren, lateral transportiertem Material (ALTABET 1988) oder eine Mischung der Partikel in den Sinkstoffallen mit isotopisch leichtem Material aus Lateraltransport z. B. von Schelfkanten (Poster: FREUDENTHAL et al. 1998).

Wie aus der Vielzahl der zuvor dargestellten Erklärungsmöglichkeiten ersichtlich, sind die Auswirkungen verschiedener mikrobieller Prozesse auf die Isotopensignatur des partikulären Materials noch nicht hinreichend untersucht. Es sollen daher in der vorliegenden Arbeit folgende Fragestellungen beantwortet werden:

- Wie verändert sich die Stickstoffisotopensignatur von partikulärem Material durch mikrobiellen Abbau?
- Wie wirken sich unterschiedliche Sauerstoffbedingungen auf diese Änderung aus?
- Welche Änderungen der Stickstoffisotopensignatur des partikulären Materials verursacht der Aufbau von mikrobieller Biomasse?
- Wie wirkt sich der Isotopenwert der gelösten anorganischen Nährstoffe im umgebenden Wasser auf das Isotopensignal des partikulären Materials aus?
- Wirkt sich mikrobieller Abbau in Oberflächensedimenten auf die Stickstoffisotopensignatur aus?

Mit der Beantwortung dieser Fragestellungen soll zudem ein Beitrag zur besseren Interpretation der Stickstoffisotopensignatur als Paläoumweltsignal im Sediment geleistet werden.

1.3 Herangehensweise

Anhand von experimentellen Ansätzen mit Material aus unterschiedlichen Meeresgebieten (SO-Atlantik, Gotlandsee) soll in dieser Arbeit untersucht werden, wie sich mikrobielle Prozesse auf die Isotopensignatur des partikulären organischen Materials (POM) auswirken, und ob sich die oben beschriebenen Hypothesen bestätigen lassen.

Da in Experimenten nur Teilaspekte berücksichtigt werden können, der Stickstoffkreislauf jedoch durch sehr viele verschiedene Reaktionen besonders an Grenzflächen beeinflusst wird, wurden neben den Experimenten Untersuchungen an *in situ*-Material durchgeführt. Die Messungen des *in situ*-Materials ermöglichen zudem mittels Sediment- und Porenwasseruntersuchungen, längerfristige Veränderungen der Stickstoffisotopensignatur zu erfassen. Messungen der Isotopensignatur von Sinkstoffen aus Verankerungsfallen dienen dem Vergleich der Signale dieses wenig stark

abgebauten Materials mit dem stärker abgebauten suspendierten Material und dem Sedimentsignal an den entsprechenden Stationen.

Die Auswahl der Seegebiete Südwest (SW)-Atlantik vor Brasilien, Südost (SO)-Atlantik vor Namibia und Ostsee (Gotlandsee) erfolgte aufgrund ihrer unterschiedlichen Charakteristika bezüglich Sauerstoffmilieu und Nährstoffverfügbarkeit. Während der oligotrophe SW-Atlantik durch eine durchgehend oxische Wassersäule und oxische Sedimente (0-20 cm) gekennzeichnet ist, findet man im Küstenauftriebsgebiet vor Namibia suboxische Zonen, die wegen der hohen Produktivität durch Sauerstoffzehrung bei der Remineralisation verursacht sind. In der Gotlandsee dagegen tritt aufgrund der ausgeprägten Schichtung des Wasserkörpers und der Beckenstruktur anoxisches Tiefenwasser mit Schwefelwasserstoffbildung auf. Die verschiedenen Seegebiete gaben die Möglichkeit, Auswirkungen mikrobieller Abbauprozesse unter dem Einfluß dieser unterschiedlichen Randbedingungen zu beobachten. Eine detaillierte Beschreibung der Seegebiete ist in Kap. 2.1 gegeben.

2. Material und Methoden

2.1 Untersuchungsgebiete

2.1.1 Südwest (SW)-Atlantik

Das im offenen Ozean gelegene Untersuchungsgebiet im SW-Atlantik, nordöstlich von Brasilien, ist durch große Tiefen (2000 bis 6000 m Wassertiefe) und geringe Primärproduktion gekennzeichnet. Die Primärproduktion lag nach Messungen der ^{14}C -Aufnahme von PRAKASH et al. (1991) für die äquatornahen östlichen Stationen bei ca. 0.3 bis $0.5 \mu\text{g C l}^{-1} \text{ h}^{-1}$. Die höchste Primärproduktion wurde im kleinen Phytoplankton gemessen, das stark auf regenerierte Produktion angewiesen ist (BAUERFEIND 1987, TREMBLEY & LEGENDRE 1994). Die Nitratkonzentration ist in der euphotischen Zone nahe der Meßgrenze, wie auch im äquatorialen Auftrieb (Chavez & Smith 1995). Im Westatlantik ist der äquatoriale Auftrieb relativ schwach ausgeprägt. Am Äquator findet Auftrieb statt, zwischen ca. 1°N und 1°S Abtrieb (VINOGRADOV 1981) (Abb. 1). Unterhalb der euphotischen Zone findet man höhere Nitratkonzentrationen, die Ammoniumkonzentrationen liegen jedoch in der gesamten Wassersäule unter der Nachweisgrenze.

Die Wassersäule ist durch verschiedene Wasserkörper charakterisiert, die anhand der Sauerstoff- und Nitratkonzentration, der Salinität und der Temperatur unterschieden werden können (SIEDLER et al. 1996). So kann die Wassersäule an den untersuchten Stationen grob in die Wasserkörper Südatlantisches Zentralwasser (SACW), Antarktisches Zwischenwasser (AAIW), Oberes Zirkumpolares Tiefenwasser (UCDW), Nordatlantisches Tiefenwasser (NADW) und Antarktisches Bodenwasser (AABW) eingeteilt werden. Trotz unterschiedlicher Sauerstoffkonzentrationen in den einzelnen Wasserkörpern findet man keine für die Reaktionen des Stickstoffkreislaufs relevanten Grenzflächen, da die Sauerstoffkonzentration nicht unter $100 \mu\text{mol l}^{-1}$ fällt. So treten weder Denitrifikation noch Anreicherung von Ammonium durch ausbleibende Nitrifikation auf. Auch im Sediment findet man in beprobter Tiefe (0-20 cm) oxische Bedingungen (SCHULZ et al. 1994).

Die Sedimente im SW-Atlantik sind durch sehr geringe Sedimentationsraten und hohe Konzentrationen anorganischen Kohlenstoffs gekennzeichnet (SCHULZ et al. 1994). Sie bestehen in beprobter Tiefe aus mehr oder weniger sandigem, karbonatischem Tonschlamm. Die Sedimentationsrate an den den untersuchten Stationen nahe gelegenen Gebieten beträgt 2-5 cm pro 1000 Jahre (BICKERT 1992, DAMUTH 1977).

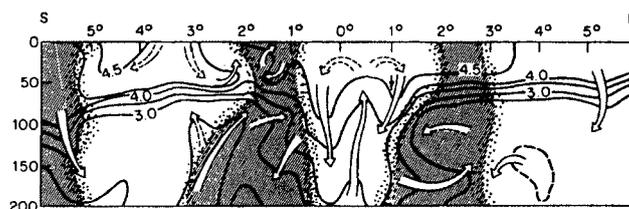


Abb. 1: Zirkulation im Oberflächenwasser des äquatorialen Atlantiks in einem meridionalen Schnitt entlang $20-25^\circ\text{W}$ entnommen aus VINOGRADOV (1981); Isolinien repräsentieren Änderungen in der Sauerstoffkonzentration

2.1.2 SO-Atlantik

Das Untersuchungsgebiet im SO-Atlantik ist auf dem Schelf vor der Küste Namibias (vor Walfisch Bucht) im Benguela Auftriebsgebiet gelegen. Das Schelf hat vor Walfisch Bucht eine Breite von ca. 100 km (SHANNON & NELSON 1996). Das Gebiet ist durch Küstenauftrieb gekennzeichnet. Es wird durch den nordwest verlaufenden küstenparallelen Benguela Strom dominiert. Durch ablandige Winde wird zudem Oberflächenwasser Richtung Ozean verdriftet und durch nährstoffreiches Wasser aus ca. 150 bis 200 m Wassertiefe (Südatlantisches Zentral Wasser, SACW) ersetzt (CALVERT & PRICE 1971, JONES 1971, SHANNON & NELSON 1996). Die Auftriebsregion erstreckt sich ca. 150 bis 200 km von der Küste in Richtung offener Ozean. Die Stärke des Auftriebs variiert je nach Jahreszeit, mit einem Maximum zwischen September und März, wobei diese Variabilität in dem hier untersuchten nördlichen Auftriebsgebiet nur schwach ausgeprägt ist (SHANNON & NELSON 1996). Der Auftrieb im April, dem Beprobungszeitpunkt, ist sehr schwach. Aufgrund der auftriebsbedingten Nährstoffzufuhr ist die Primärproduktion in diesem Gebiet erhöht. Die jährlichen Mittelwerte von Nitrat und Phosphat an der Oberfläche betragen $8 \mu\text{mol l}^{-1}$ bzw. $0.8 \mu\text{mol l}^{-1}$ und die Primärproduktion liegt bei $100 \text{ g C m}^{-2} \text{ a}^{-1}$ (BERGER et al. 1987). Das Phytoplankton wird von Diatomeen dominiert (SHANNON & PILLAR 1986). Die hohe Primärproduktion und die damit verbundenen hohen jährlichen Exportflüsse des organischen Kohlenstoffs von ca. $20\text{-}30 \text{ g m}^{-2}$ (WEFER & FISCHER 1993) führen zu starker Sauerstoffzehrung beim Abbau dieses Materials. So kommt es über dem Schelf im bodennahen Wasserkörper zur Ausbildung von suboxischen oder anoxischen Zonen. In einigen suboxischen Regionen über dem Schelf findet man Sauerstoffkonzentrationen unter 0.2 ml l^{-1} , so daß Denitrifikation auftreten kann (CHAPMAN & SHANNON 1987). Eines der Hauptgebiete, in dem sauerstoffarmes Wasser entsteht, ist vor Walfisch Bucht gelegen (SHANNON & NELSON 1996). Nährstoffe sind im Untersuchungsgebiet in der gesamten Wassersäule vorhanden (CONKRIGHT et al. 1994).

Die organikreichen Sedimente (SUMMERHAYES et al. 1995) auf dem Schelf sind anoxisch (BREMNER 1980). Die Sedimentationsrate beträgt auf dem Schelf ca. 3 mm Jahr^{-1} , ist jedoch an den Kontinentabhängen geringer (SHECKLETON 1987). Für Untersuchungen des Stickstoffkreislaufs in den Sedimenten von Bedeutung ist das Auftreten des Riesenbakteriums *Thiomargaritha* in den Sedimenten auf dem Schelf vor Namibia (SCHULZ et al. 1999). Es kann große Mengen Nitrat speichern und damit Sulfat reduzieren.

2.1.3 Gotlandsee

Das Gotlandbecken ist eines der tieferen Becken der zentralen Ostsee mit einer maximalen Tiefe von 241 m. Durch eine permanente Halokline in ca. 80 m Wassertiefe wird der Austausch zwischen Oberflächen- (7-8 PSU) und dem Tiefenwasser (11-13 PSU) verhindert. So kommt es in stagnanten Perioden zur Ausbildung von anoxischen Bedingungen im Tiefenwasser, wobei zum Teil der bei der Sulfatreduktion entstandene Schwefelwasserstoff akkumuliert. Diese Perioden werden durch unregelmäßig häufig und stark auftretende Salzwassereinträge unterbrochen (MATTHÄUS & LASS 1995). Hierbei unterschichtet salzreiches, sauerstoffhaltiges Nordseewasser den Wasserkörper und tauscht das anoxische Tiefenwasser aus. Während im Winter das Oberflächenwasser bis zur Halokline durchmischt werden kann, wodurch Nährstoffe wieder in die euphotische Zone gelangen, tritt im Sommer eine ausgeprägte Temperaturschichtung mit einer

Thermokline in 20-30 m Wassertiefe auf. Durch die Nitratverarmung, jedoch Verfügbarkeit von Phosphat in der euphotischen Zone, kommt es im Sommer zu Blüten von stickstofffixierenden Cyanobakterien (KAHRU et al. 1994, LEPPÄNEN et al. 1988, WASMUND et al. 1998). Die Nährstoffverteilung im Wasserkörper wird durch die Schichtung und die unterschiedlichen Sauerstoffbedingungen bestimmt. Im oxischen Wasserkörper tritt Nitrat aus Nitrifikationsprozessen in unterschiedlichen Konzentrationen auf (RHEINHEIMER et al. 1989). Während es in der euphotischen Zone im Sommer durch die Primärproduktion aufgebraucht ist, im Winter vorliegt, tritt unterhalb der Halokline ganzjährig Nitrat in höherer Konzentration auf. An der Oxykline nimmt diese infolge von Denitrifikation wieder ab. Denitrifikation in der Wassersäule ist auf eine schmale Schicht um die Oxykline beschränkt (BRETTAR & RHEINHEIMER 1991, RHEINHEIMER et al. 1989). Nitrit tritt bei Nitrifikations- und Denitrifikationsprozessen auf und liegt dementsprechend in zwei Maxima, einem an der Oxykline und einem unterhalb der euphotischen Zone, vor. Im anoxischen Wasserkörper ist Ammonium angereichert, das ebenso wie Phosphat zum größten Teil aus dem Sediment remobilisiert wird (NEHRING 1995b). Das bei Salzwassereintrüben einströmende, aus der Nordsee stammende, Tiefenwasser ist dagegen nitratreich und phosphatarm.

Die zumeist schlickigen Sedimente der Gotlandsee sind durch hohe Sedimentations- und Akkumulationsraten gekennzeichnet (ca. 2mm a^{-1} nach EMEIS et al. 1998). Die Eindringtiefe des Sauerstoffs ist sehr gering (wenige Millimeter in Sedimenten mit oxischem Überstandswasser in der Ostsee nach JØRGENSEN & REVSBECH 1989). Das Redoxpotential nimmt auch in den Sedimenten des Beckenrandbereiches in wenigen Zentimetern Tiefe stark ab und erreicht negative Werte (CARMAN & RAHM 1997). So treten in den Sedimenten hohe NH_4^+ -Konzentrationen im Porenwasser auf (CARMAN & RAHM 1997), Nitrat dagegen nur nahe der Wasser/Sediment-Grenzfläche in Sedimenten des Beckenrandbereiches. In diesen Sedimenten kann Denitrifikation auftreten. Generell macht die Denitrifikation in den Sedimenten etwa 80 % der gesamten Denitrifikation in der westlichen und zentralen Ostsee aus (GOCKE 1995).

Zum Beprobungszeitpunkt im Oktober 1997 war das Tiefenwasser nach den letzten größeren Salzwassereintrüben im Dezember 1993 und März 1994 (MATTHÄUS & LASS 1995) ab einer Wassertiefe von ca. 150 m anoxisch mit ausgedehnter H_2S -Bildung (MATTHÄUS et al. 1998).

2.1.4 Meßsteg Warnemünde

Der Meßsteg Warnemünde war in der westlichen Ostsee gelegen. Er wurde regelmäßig im Rahmen des Ostseemonitorings beprobt und auf Nährstoffe und Phytoplanktonzusammensetzung untersucht. Salinitäts- und Temperaturmessungen lagen ebenfalls vor. So war es möglich, einen vollständigen Jahresgang der Stickstoffisotopensignatur des SPOM mit Kenntnis der oben genannten Variablen zu untersuchen. Der Meßsteg lag direkt am Warnemünder Strand, wodurch terrestrischer Einfluß sehr wahrscheinlich ist. Dieser kann direkt durch Auswaschungen erfolgen oder durch Ausstrom aus der einige hundert Meter entfernt östlich gelegenen Warnowmündung verursacht sein. Strömungsdaten vom Staatlichen Amt für Umwelt und Natur (STAUN) lagen vor, anhand derer die Wahrscheinlichkeit dieser Einflüsse abgeschätzt werden kann.

2.2 Probenahme

2.2.1 Stationen

In den Jahren 1996 und 1997 wurden in den unter 2.1 beschriebenen Untersuchungsgebieten, dem äquatornahen SW-Atlantik, dem SO-Atlantik vor Namibia sowie der Gotlandsee (Abb. 2-4) sowohl Proben für die Bestimmung der *in situ*-Konzentrationen und der $\delta^{15}\text{N}$ -Werte des partikulären Materials und der gelösten anorganischen Stickstoffverbindungen (DIN) in der Wassersäule und im Sediment genommen, als auch Probematerial für Inkubationsexperimente (Tab. 1, 2). Eine kurze Charakterisierung der Gebiete zu den Beprobungszeitpunkten ist in Tab. 3 zusammengefaßt (s. auch Kap. 2.1). Für weitere Experimente wurde Wasser am Meßsteg Warnemünde und partikuläres organisches Material (POM) im Oktober 1995 im Greifswalder Bodden entnommen. Für Untersuchungen saisonaler Änderungen des $\delta^{15}\text{N}$ -PON-Wertes wurde POM im Zuge des wöchentlichen Monitorings in der Zeit von April 1995 bis Mai 1996 ebenfalls am Meßsteg Warnemünde genommen.

2.2.2 Probenahme

a) Wassersäule

Für die Entnahme von Wasserproben wurden in der Gotlandsee und im SO-Atlantik eine Rosette mit CTD (Conductivity, Temperature, Salinity) -Sonde und 12 Wasserschöpfern eingesetzt. Die Beprobungstiefe wurde nach dem Sauerstoffprofil so festgelegt, daß an oxisch/anoxischen Grenzflächen enger beprobt wurde. Die Wasserentnahme im SW-Atlantik erfolgte bis 250 m Wassertiefe mit einer Schöpferrossette, unterhalb von 250 m mit einem GoFlo-Wasserschöpfer. Die Probenahmepunkte waren relativ kontinuierlich über die Wassersäule verteilt, da die gesamte Wassersäule oxisch war.

Für die Bestimmung des partikulären organischen Kohlenstoff- und Stickstoffgehaltes (POC, PON) sowie der Isotopenverhältnisse wurde das Wasser durch geglühte (500°C , 2 h) WHATMAN GF/F-Filter (\varnothing 25mm) bei < 300 mbar filtriert. Das Wasser aus den GoFlo-Schöpfern konnte erst nach ca. 8 h (bei Raumtemperatur) entnommen werden. Die Filter sowie das Filtrat zur Bestimmung der Isotopenzusammensetzung des gelösten anorganischen Stickstoffs wurde in HCl-gereinigten Polyethylen (PE)-flaschen bei -20°C bis zur Analyse im Labor eingefroren. Die Nitrat- (NO_3^-)- und Nitrit- (NO_2^-) konzentrationen wurden entweder gleich an Bord bestimmt (Gotlandsee, SW-Atlantik) oder Filtrat für die NO_3^- - und NO_2^- -Bestimmung wurde ebenfalls in PE-Flaschen eingefroren. Die Ammonium- (NH_4^+) konzentrationen wurden sofort bestimmt. 20 ml des Probenwassers wurde zur Bestimmung der Bakterienzahl und des Bakterienvolumens mit 37 % igem Formalin (Endkonzentration 0.9 %) in Schraubdeckelgläsern fixiert, die zuvor mit partikelfreiem, deionisiertem Wasser (MILLI Q) gespült und 4 h bei 500°C geglüht wurden. Für die Sauerstoffbestimmung wurde Wasser direkt aus dem Wasserschöpfer mit einem Schlauch in Winklerflaschen abgefüllt, wobei mindestens mit dem doppelten Flaschenvolumen vorgespült wurde. Für die Bestimmung der gelösten Aminosäurekonzentration wurden 100 ml Filtrat in PE-Flaschen mit einigen Tropfen konzentrierter Salzsäure (HCl) versetzt und bei -20°C eingefroren.

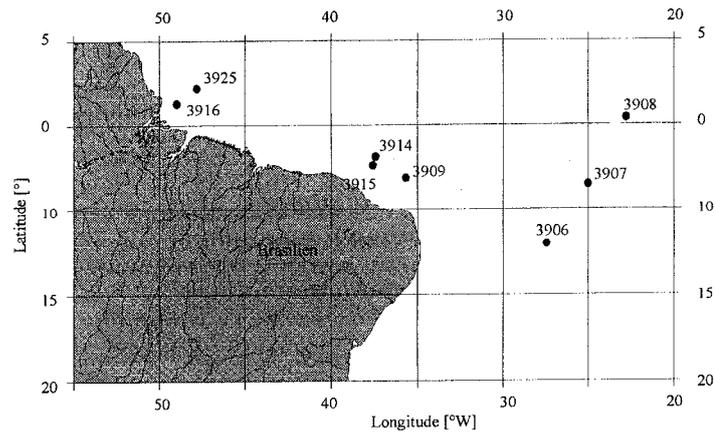


Abb. 2: Lage der GeoB-Stationen im SW-Atlantik, M34/4

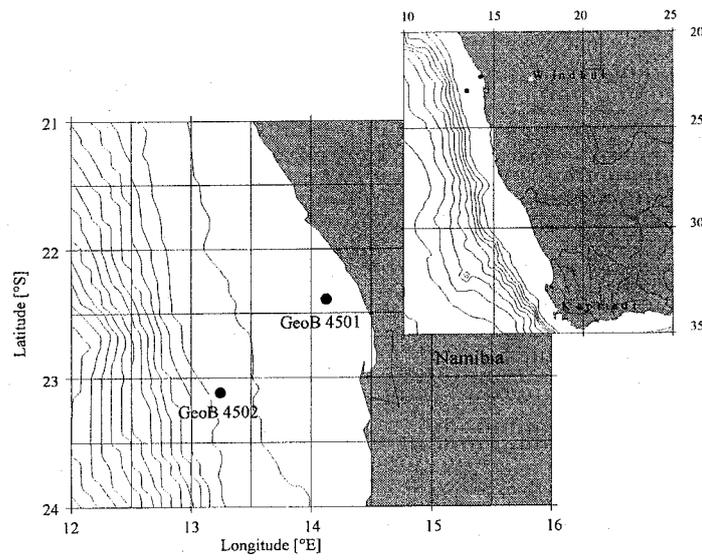


Abb. 3: Bathymetrie des SO-Atlantiks und Lage der GeoB Stationen 4501 und 4502, BENEFIT

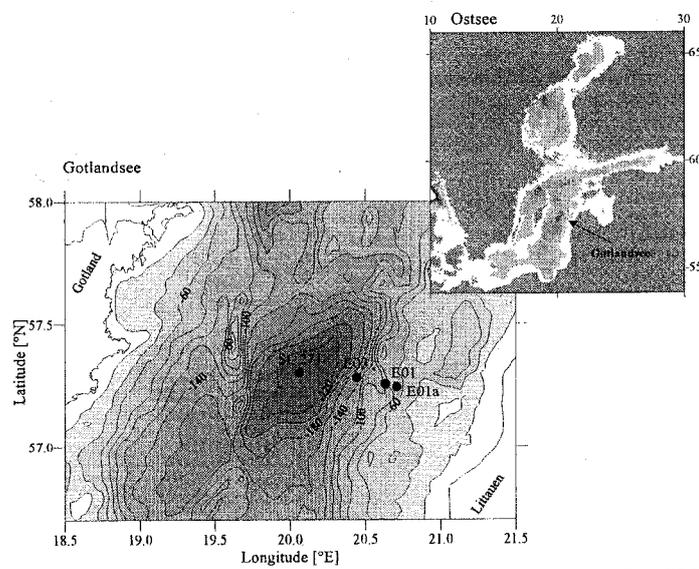


Abb. 4: Lage und Bathymetrie der Gotlandsee mit den Stationen 271 (BASYS III) und E01, E01a und E03 (BASYS I)

Tab. 1: Expeditionen, bei denen Proben für die Bestimmung der *in situ* $\delta^{15}\text{N}$ -Werte genommen wurden

Gebiet	Datum	Forschungsschiff	Fahrtbezeichnung
SW-Atlantik	19.03.-15.04.96	„Meteor“	M 34/4
SO-Atlantik	09.04.-12.04.97	„Petr Kottzov“	BENEFIT, 1. leg
Gotlandsee	23.08.-02.09.96	„Petr Kottzov“	BASYS I
	06.10.-13.10.97	„A. v. Humboldt“	BASYS III

Tab. 2: Lage der Probenahmestationen

Seegebiet	Stationsbezeichnung	Wassertiefe [m]	Breite	Länge
SW-Atlantik	GeoB 3906	5580	07°28.3'S	28°07.4'W
	GeoB 3907	5550	03°58.0'S	25°39.0'W
	GeoB 3908	3620	00°01.4'N	23°27.1'W
	GeoB 3909	3165	03°32.9'S	36°15.6'W
	GeoB 3914	2472	02°43.5'S	38°13.6'W
	GeoB 3915	3256	02°16.8'S	38°01.1'W
	GeoB 3916	37	01°49.9'N	48°26.9'W
	GeoB 3925	3190	05°08.4'N	47°31.8'W
SO-Atlantik	GeoB 4501	97	22°24.9'S	14°03.1'E
	GeoB 4502	370	23°08.1'S	13°10.6'E
Gotlandsee	St. 271	240	57°18.4'N	20°04.8'E
	E01	90	57°14.5'N	20°42.8'E
	E01a	70	57°15.2'N	20°38.1'E
	E03	153	57°16.7'N	20°26.0'E

Tab. 3: Charakterisierung der Untersuchungsgebiete im Probenahmezeitraum

	SW-Atlantik	SO-Atlantik	Gotlandsee
O₂-Milieu im Tiefenwasser	oxisch	suboxisch	anoxisch
Trophiegrad	oligotroph	eutroph	mesotroph
NO₃-Konz. euphotische Zone	verbraucht	z.T. nicht verbraucht	verbraucht
DIN-Konz. unterhalb der durchmischten Schicht	NO ₃ ⁻ : bis 37 $\mu\text{mol l}^{-1}$ NH ₄ ⁺ : < Meßgrenze	NO ₃ ⁻ : bis 40 $\mu\text{mol l}^{-1}$ NH ₄ ⁺ : bis 1 $\mu\text{mol l}^{-1}$	NO ₃ ⁻ : bis 12 $\mu\text{mol l}^{-1}$ NH ₄ ⁺ : bis 14 $\mu\text{mol l}^{-1}$
Landeinfluß	kein Landeinfluß, außer GeoB 3916 (Amazonas-mündung)	landnah (GeoB 4501), landferner: GeoB 4502	geringer Landeinfluß
Durchmischung	geschichtet, äquatorialer Auftrieb	küstennaher Auftrieb	keine vertikale Durchmischung
Wassertiefe	2000-6000 m (Ausnahme: 3916: 37 m)	98 m, 340 m	70-240 m, Becken
O₂-Milieu an der Sedimentoberfläche	oxisch	oxisch bis suboxisch	oxisch bis anoxisch

a) Sediment

Sedimentkerne wurden mit dem Multicorer (MUC, Ø 10 cm) entnommen, in 0.5-2 cm dicke Scheiben geschnitten (SW- und SO-Atlantik: alle Scheiben 1 cm dick, Gotlandsee: 0-1 cm Sedimenttiefe: 0.5 cm dick, 1-3 cm: 1 cm dick, darunter 2 cm dick) und in PE-Tüten bei -20°C

eingefroren. Von Kernen aus der Gotlandsee und dem SO-Atlantik wurde Porenwasser durch 15 minütige Zentrifugation bei 3000 U min^{-1} gewonnen und das Wasser sowie das verbleibende Sediment eingefroren. Im SW-Atlantik wurde kein Porenwasser gewonnen.

b) Experimente

Anoxisches Wasser für Experimente wurde direkt aus dem Schöpfer in die Inkubationsflaschen gefüllt, suboxisches und oxisches zuvor in 9 l Polycarbonat (PC)-flaschen abgefüllt, dann unter Rühren (Magnetrührer) über einen Schlauch auf die Inkubationsflaschen verteilt. Für die Herstellung von „Sedimentslurrys“ wurden die oberen 0-4 cm von Kernen abgenommen, in einem Becherglas vereinigt, mit Kernüberstandswasser so stark verdünnt, daß gute Rührbarkeit erzeugt wurde und mit einem PE-Schlauch unter Rühren (Magnetrührer) gleichmäßig (Meßkolben) auf die Inkubationsflaschen verteilt. Diese wurden mit Multicorerüberstandswasser ebenfalls mit einem PE-Schlauch unter Rühren aufgefüllt.

POM aus dem Greifswalder Bodden wurde mit einem $20 \mu\text{m}$ Planktonnetz entnommen, bei 1000 U min^{-1} ca. 5 min zentrifugiert und in PE-Flaschen bis zum Versuchsbeginn eingefroren.

c) Sinkstoffe

Sinkstoffe wurden nur im SW-Atlantik untersucht. Die Probenahme und Aufarbeitung der Sinkstoffe mit Hilfe von verankerten Sinkstoffallen wurde von G. Fischer (Universität Bremen, Geowissenschaften, SFB 261, TP1) (FISCHER & WEFER 1991) durchgeführt. Die Positionen und Wassertiefen der einzelnen Fallen sind Tab. 4 zu entnehmen. Der Fangzeitraum war vom 18.08.1994 bis zum 29.02.1996. Der Fangintervall betrug 28 Tage. Die Proben wurden mit Quecksilberchlorid fixiert. Eine ausführliche Beschreibung ist in FISCHER & WEFER (1991) gegeben.

Tab.4: Lage, Bezeichnung und Verankerungstiefen der Sinkstoffallen

Stationsnummer	Bezeichnung	Wassertiefe [m]	Tiefe obere Falle [m]	Tiefe untere Falle [m]
GeoB 3906	WA6	5580	544	4410
GeoB 3907	WA7	5550	854	4630
GeoB 3908	WA8	3620	718	3204

2.3 Analysen

2.3.1 Bestimmung der Konzentration anorganischen gelösten Stickstoffs (DIN)

Die Konzentrationen von Ammonium (NH_4^+), Nitrat (NO_3^-) und Nitrit (NO_2^-) wurden nach GRASSHOFF et al. (1983) bestimmt, jedoch mit geringeren Probenvolumina (10 ml) und dementsprechend kleineren Reagenzienzugaben (MERCK). Auch die Kupfer-Cadmium-Säulen zur Reduktion von NO_3^- zu NO_2^- hatten geringere Volumina. Die photometrische Bestimmung erfolgte mit dem SPECTRONIC GENESY 5-Photometer bei einer Wellenlänge von 540 nm (NO_3^- , NO_2^-) bzw. 630 nm (NH_4^+) oder mit dem NANOCOLOR 100D-Filterphotometer (MACHERY-NAGEL) bei einer Wellenlänge von 540 nm (NO_3^- , NO_2^-) bzw. 620 nm (NH_4^+). Bei der NH_4^+ - und NO_2^- -Bestimmung wurde der Reagenzienblindwert (BW), der durch Bestimmung der Differenz nach Zugabe von einfacher und doppelter Reagenzienmenge ermittelt wurde, abgezogen. Bei der NO_3^- -

Bestimmung wurde der BW durch Messung einer Nullprobe bestimmt, um außerdem Verunreinigungen durch die Reduktionssäulen zu erfassen. An jedem Meßtag wurde eine Eichgerade erstellt. Bei der NO_3^- -Bestimmung im Porenwasser wurde außerdem nach jeder, in den übrigen Proben nach jeder fünften Probe ein Standard gemessen. Die Standardabweichung für die NH_4^+ -Bestimmung beträgt ca. 4.8 %, für die NO_3^- -Bestimmung je nach Konzentration $0.1 \mu\text{mol l}^{-1}$ bis $0.5 \mu\text{mol l}^{-1}$ (0.1 bei $0-5 \mu\text{mol l}^{-1}$, 0.2 bei $5-10 \mu\text{mol l}^{-1}$ und 0.5 bei noch höheren NO_3^- -Konzentrationen) und für die NO_2^- -Bestimmung $0.02 \mu\text{mol l}^{-1}$. Bei der Bestimmung der Konzentration im Porenwasser treten durch einen zusätzlichen Verdünnungsschritt (je nach Konzentration 1:2 bis 1:10) zusätzliche Fehler auf.

2.3.2 Bestimmung der Sauerstoffkonzentration

Sauerstoff (O_2) wurde mit der Methode nach Winkler, beschrieben in GRASSHOFF et al. (1983), bestimmt. Es wurden 120 ml Winklerflaschen verwendet. Die Titration erfolgte mit dem Titrino (702 SM Titrino), wobei der Endpunkt mit einer Redoxelektrode ermittelt wird. Der Fehler beträgt ca. 0.03 ml l^{-1} .

2.3.4 Bestimmung der Konzentration freier gelöster Aminosäuren (AS)

Die gelösten Aminosäuren wurden nach der Methode von PARSONS et al. (1989) photometrisch bestimmt. Es wurden 3 Parallelen durchgeführt. Die Meßgenauigkeit liegt bei $0.06 \mu\text{mol l}^{-1}$.

2.3.5 Probevorbereitung für die Messung stabiler Isotope

Im Labor wurden die eingefrorenen GF/F-Filter aufgetaut und ca. 24 h im Exsikkator mit rauchender HCl bedampft, um den anorganischen Kohlenstoff zu entfernen. Die Filter wurden im Exsikkator 24 h bei 60°C getrocknet, um die Verunreinigungen durch die Luft gering zu halten. Dann wurden die Filter in Zinnschiffchen (ELEMENTAR ANALYSENSYSTEME GmbH, $6*6*12\text{mm}$) gepackt und mit einer Kugelpresse gepreßt. Sediment wurde zur Bestimmung des $\delta^{15}\text{N}$, des $\delta^{13}\text{C}$ -Wertes und des prozentualen Anteils organischen Kohlenstoffs und Stickstoffs gefriergetrocknet (CHRIST ALPHA 1-4, 12-24 h). Nach Einwaage in Silberschiffchen (ELEMENTAR ANALYSENSYSTEME GmbH, $6*6*12 \text{ mm}$) wurde zur Entfernung anorganischen Kohlenstoffs 2 N Salzsäure (MERCK) zugegeben, bis kein Sprudeln mehr zu erkennen war. Dafür war es bei dem Probematerial des SW-Atlantiks wegen des hohen Anteils an Foraminiferen notwendig, mehrere Säuerungsschritte mit zwischenzeitlicher Trocknung durchzuführen. Die Proben wurden ca. 24 h bei 60°C im Trockenschrank getrocknet und vor der Messung in Kugelform gepreßt. Um eine Veränderung der N-Isotopensignatur durch das Säuern abschätzen zu können, wurden die Proben teilweise außerdem ohne Säuerungsschritt gemessen.

Die mit Quecksilberchlorid fixierten Fallenproben (FISCHER & WEFER 1991) wurden mit einem Rotationssplitter in Unterproben mit ca. $5 \mu\text{mol}$ Stickstoff unterteilt. Das Probematerial wurde auf geglähte GF/F-Filter filtriert, mit $0.2 \mu\text{m}$ filtriertem künstlichen Meerwasser gespült und bis zur Analyse eingefroren. Die Filter wurden, da keine $\delta^{13}\text{C}$ -Werte bestimmt werden sollten, ohne

Säuerungsschritt im Trockenschrank bei 60°C getrocknet, in Schiffchen gepackt und zu Kugeln gepreßt.

Für die Bestimmung des $\delta^{15}\text{N}$ -Wertes von NO_3^- und NO_2^- wurde der Stickstoff der beiden Komponenten nach der Methode von SIGMAN et al. (1997) auf Filter gebracht. Das Prinzip dieser Methode beruht darauf, in einem geschlossenen Inkubationsgefäß NO_3^- und NO_2^- zu NH_4^+ zu reduzieren. Die Reduktion von NO_3^- und NO_2^- wurde durch Zugabe von Devadas Alloy (MERCK, 850°C, 2 h gegläht, Al 45 %, Cu 50 %, Zn 5 %) katalysiert. Dieser Reduktionsschritt wird bei einem pH-Wert von > 9.7 , der durch Zugabe von Magnesiumoxid (MgO, MERCK) erreicht wird, durchgeführt. Bei diesem pH-Wert wird das Gleichgewicht von gelöstem NH_4^+ zum gasförmigen Ammoniak (NH_3) verschoben, und der zu messende Stickstoff geht als NH_3 in die Gasphase über. Das NH_3 wird in einem gesäuerten (30 μl 4 M H_2SO_4) Filter (WHATMAN GF/D-Filter, \varnothing 1 cm), der in einer gasdurchlässigen, aber wasserundurchlässigen Teflonmembran auf dem Wasser schwimmt, zu NH_4^+ protoniert, damit der gasförmigen Phase entzogen und auf dem Filter gefangen. Die Inkubation erfolgt bei 60°C zuerst fünf Tage im Trockenschrank, dann zur Beschleunigung des Diffusionsschrittes 7 Tage im Schüttelwasserbad (60 Upm). Um vor der Reaktion störendes NH_4^+ sowie gelöste organische Stickstoffverbindungen (DON) zu entfernen, wurden die Proben vor Zugabe des Reduktionsmittels und der teflonverpackten Filter außerdem fünf Tage bei 60°C inkubiert. Dabei wird das DON aufgebrochen und geht dann genau wie das NH_4^+ in die gasförmige Phase über. Dann wurde das Probenvolumen durch Einkochen zur Beschleunigung der folgenden Diffusionsschritte reduziert. Um ein osmotisch bedingtes Aufplatzen der Teflonmembran zu verhindern, mußten Brackwasserproben mit Natriumchlorid (NaCl, MERCK) versetzt werden, so daß ein Salzgehalt von 30 PSU erreicht wurde (HOLMES et al. 1998b). Die Filter wurden unter Schwefelsäureatmosphäre im Exsikkator bis kurz vor der Messung getrocknet. Dann wurden sie in Silberschiffchen verpackt und in Kugelform gepreßt.

NH_4^+ wurde auf zwei verschiedene Weisen extrahiert: 1) Bei Proben mit hohen Konzentrationen und kleinen Probevolumina wurde wiederum nach dem Prinzip der Diffusionsmethode nach SIGMAN et al. (1997) vorgegangen, wobei jedoch der Vorinkubationsschritt sowie die Zugabe von Devadas Alloy entfielen. Die Inkubation erfolgte hierbei ausschließlich im Schüttelwasserbad bei 40°C. 2) Bei niedrigen Konzentrationen und großen Probevolumina wurde die Destillationsmethode nach VELINSKY et al. (1989) angewendet. Hierbei wurde eine Meerwasserprobe nach Einstellung des pH-Wertes auf 12 mit MgO destilliert, das Destillat in schwacher Säure (0.0024N HCl) aufgefangen. Das so extrahierte NH_4^+ wurde an ein Ionensieb (Zeolith, UNION CARBIDE) gebunden, indem es unter mehrmaligem leichtem Schütteln eine halbe Stunde in verschlossenen Rundkolben inkubiert wurde. Das Ionensieb wurde auf GF/F-Filter filtriert und bei 60°C getrocknet. Die Porenwasserproben sowie die Proben des Experiments V1 (s. unten) wurden nach der Diffusionsmethode behandelt, die Wassersäulenproben und die Proben aus dem Experiment V3 destilliert.

Der Fehler bei der Methode von SIGMAN et al. (1997) zur Bestimmung des $\delta^{15}\text{N}$ - NO_3^- -Wertes und $\delta^{15}\text{N}$ - NH_4^+ -Wertes liegt bei 0.5 ‰. Der Fehler bei der Destillationsmethode nach VELINSKY et al. (1989) wird ebenfalls mit 0.5 ‰ angegeben. Es muß jedoch berücksichtigt werden, daß DON bei der $\delta^{15}\text{N}$ - NH_4^+ -Bestimmung nicht entfernt wird und somit den Wert unterschiedlich stark beeinflussen könnte.

2.3.6 Massenspektrometrische Messung

Die Messung der POC- und PON-Konzentrationen und der Isotopenverhältnisse erfolgte mit dem Isotopenverhältnis-Massenspektrometer (Isotope ratio mass spectrometer (IRMS), Finnigan MAT Delta S), dem ein Elemental Analyser (EA, Carlo Erba/FISONS 1108 CHN) vorangestellt ist. Im EA wird die Probe bei 1020°C verbrannt. Die Verbrennungsprodukte (Kohlenmonoxid (CO), Kohlendioxid (CO₂), molekularer Stickstoff (N₂), Stickoxide (NO_x), Wasser (H₂O)) werden in den Reduktions- und Oxidationsofen (650°C) geleitet, wo die Stickoxide zu N₂ reduziert werden und CO zu CO₂ oxidiert werden. Als Trägergas dient Helium (4.6, 80 ml min⁻¹). Über eine Gaschromatographiesäule (60 °C) werden N₂ und CO₂ getrennt. Wasser wird in einer vorgeschalteten Wasserfalle (Magnesiumperchlorat) aufgefangen. Mit dem IRMS werden CO₂ und N₂ einer Probe ionisiert und nach ihrem Masse-zu-Ladung-Verhältnis (*m/e*) aufgetrennt. Das Verhältnis der Massen 29 (¹⁴N¹⁵N) zu 28 (¹⁴N₂) und 45 (¹³CO₂) zu 44 (¹²CO₂) wird gemessen und mit dem Verhältnis in einem Referenzgas verglichen (N₂, 5.0, AGA, CO₂, 5.0, AGA). Diese Referenzgase werden mit Standards geeicht: für die Stickstoffmessung dienen atmosphärischer Stickstoff (MARIOTTI 1983) und die IAEA (International Atomic Energy Agency)-Standards N1, N2, N3; für die Kohlenstoffmessung PeeDee Belemnite (PDB) (CRAIG 1953) und die NBS (National Bureau of Standards)-Standards 21 und 22. Die Verhältnisse der Massen der Probe zu denen der Standardgase wird als δ-Wert in Promille angegeben:

$$\delta^{15}N \text{ bzw. } \delta^{13}C = \frac{R_{\text{Probe}} - R_{\text{Standard}}}{R_{\text{Standard}}} * 1000 [\text{‰}] \quad (1)$$

$$\text{mit } R = \frac{^{15}N}{^{14}N} \text{ bzw. } = \frac{^{13}C}{^{12}C} \quad (2)$$

Zur Kalibrierung der Kohlenstoff- und Stickstoffmenge wird ein Acetanilid (C₈H₉NO)-Standard (FISONS) genutzt, zur Blankbestimmung werden leere Zinn- bzw. Silberschiffchen herangezogen. Als laborinterne Kontrolle für die δ¹⁵N- bzw. δ¹³C-Werte wird bei Filtermessung Pepton (SIGMA, δ¹⁵N: 6.12 ‰, δ¹³C: -21.56) verwendet, bei Sedimentmessung ein Standardsediment (δ¹⁵N: 4.80 ‰, δ¹³C: -16.15 ‰). Diese Standards werden jeweils nach 5 Proben gemessen, ein Tagesmittelwert berechnet und die Proben daraufhin korrigiert.

Die Berechnung der gewichteten δ¹⁵N-Jahresmittelwerte der Sinkstoffallen erfolgte, indem der Anteil jeder einzelnen Probe am Stickstoff-Jahresfluß ermittelt wurde und ihr δ¹⁵N-Wert mit diesem multipliziert wurde:

$$\delta^{15}N\text{-PON}_{\text{Mittel}} = \frac{\sum(\delta^{15}N * [PON])}{\sum[PON]} \quad (3)$$

Der Fehler bei der Bestimmung des C- und der N-Gehalts beträgt ca. 1%, wobei die Variabilität der Probe nicht berücksichtigt ist. Der Fehler bei der δ¹⁵N-Messung beträgt ca. 0.02 ‰, der der δ¹³C-Messung 0.2 ‰. Ein zusätzlicher Fehler bei der δ¹⁵N-Messung kann außerdem beim Säuern von Sediment auftreten. Dieser kann nicht quantifiziert werden, da er je nach Säuremenge, Sedimentqualität und Länge der Prozedur unterschiedlich sein kann. Meist werden die Werte um ca.

0.5 ‰ leichter, können aber auch schwerer werden. Da bei zu kleinen Proben die Meßgenauigkeit für die $\delta^{15}\text{N}$ -Bestimmung abnimmt, wurden generell nur die Messungen, die über 0.2 mV (ca. $1 \mu\text{mol l}^{-1}$) lagen, genutzt.

2.3.7 Bestimmung der Bakterienzahl, des Zellvolumens und des bakteriellen Stickstoffs

Von der formolfixierten Probe wurden nach 1-2 monatiger Lagerung 1-20 ml auf Membranfilter (ϕ : 2.5 cm, Porenweite: $0.2 \mu\text{m}$) filtriert, mit 4'-6-Diamidino-2-Phenylindol (DAPI, 1 mg in 100 ml, SIGMA CHEMICAL Co.) 5 min gefärbt, mit $0.2 \mu\text{m}$ -filtriertem, partikelfreiem, deionisiertem Wasser (MILLI Q) nachgespült und in Immersionsöl (CARGILLE TYPE A) gebettet (PORTER & FEIG 1980). Die Bestimmung von Bakterienzahl und Zellgröße erfolgte unter einem Epifluoreszenzmikroskop (Zeiss Axioskop, Filter BP 365, FT 395, LP 397, 1600x) mit Hilfe der Bildanalyse (Series 200 CCD Kamera System, PHOTOMETRICS, IPLab Spectrum 2.5.1, SIGNAL ANALYSIS Co.) bei 1600 facher Vergrößerung, wobei mindestens 20 Bildausschnitte mit mindestens 200 Bakterienzellen analysiert wurden. Das Volumen wurde unter der Annahme berechnet, daß stäbchenförmige Bakterien zylindrisch mit aufgesetzten Halbkugeln sind und Kokken kugelförmig sind. Lange, filamentöse Bakterien wurden ohne Bildanalyse bei 640 facher Vergrößerung gezählt. Zur Bestimmung eines Volumendurchschnittswertes für diese Zellen, wurden ca. 50 Zellen mit der Bildanalyse vermessen. Bakterieller Stickstoffgehalt wurde mit Hilfe der Formeln von FAGERBAKKE et al. (1996) ermittelt:

Regressionsgleichung zur Berechnung des Kohlenstoffs (C) [fg] aus dem Volumen (Vol.) [μm^3]:

$$\ln(C) = 1.12 * \ln(\text{Vol.}) + 4.28 \quad [\text{fg } \mu\text{m}^{-3}] \quad \text{und} \quad (4)$$

Regressionsgleichung zur Berechnung des Stickstoffs (N) [fg] aus dem Logarithmus des Kohlenstoffs ($\ln(C)$) [$\text{fg } \mu\text{m}^{-3}$]:

$$\ln(N) = 1.02 * \ln(C) - 1.54 \quad [\text{fg } \mu\text{m}^{-3}] \quad (5)$$

Bei der Berechnung des bakteriellen Stickstoffanteils am Gesamt-PON wurde berücksichtigt, daß nur 57 bis 73 % (LEE et al. 1995) der gesamten Bakterien auf dem GF/F-Filter mit einer nominalen Porenweite von $0.2\text{-}0.8 \mu\text{m}$ zur PON Bestimmung zurückgehalten werden. In dieser Arbeit wurde mit 60% gerechnet.

2.3.8 Bestimmung der Thymidin- und Leucininkorporationsrate

Die Thymidininkorporationsrate wurde nach der Methode von FUHRMAN & AZAM (1982) bestimmt, die Leucininkorporationsrate erfolgte nach KIRCHMAN et al. (1985). Die Proben wurden 1 h mit $100 \text{ nmol l}^{-1} \text{ } ^3\text{H}$ Thymidin bzw. Leucin (Endkonzentration) bei *in situ*-Temperatur inkubiert. Die Reaktion wurde durch Zugabe von Formalin (Endkonzentration 0.4 %) beendet. Die spezifische Aktivität des ^3H Thymidins betrug 50 Ci mmol^{-1} , des Leucins $2.42 \text{ Ci mmol}^{-1}$. Die Bestimmung des Blindwertes erfolgte durch Inkubation einer Parallelprobe nach vorheriger Zugabe von Formalin.

Die Berechnung des bakteriellen Stickstoffbedarfs aus der Leucininkorporationsrate wurde nach KIRCHMAN (1993) wie folgt durchgeführt:

$$\text{Produktion [gC l}^{-1} \text{ h}^{-1}] = \text{Leu [mol l}^{-1} \text{ h}^{-1}] * 131.2 * (\% \text{Leu})^{-1} * (\text{C/Protein}) * \text{ID} \quad (6)$$

mit:	131.2:	Molekulargewicht von Leucin
	% Leu:	Anteil von Leucin in Protein = 0.073
	C/Protein:	Verhältnis von zellulärem Kohlenstoff zu Protein = 0.86
	ID:	„Isotope Dilution“ = 2

Bei der Berechnung wurde von einem C/N-Verhältnis für Bakterien von 5 (FAGERBAKKE et al. 1996) ausgegangen. Es wurde eine Effizienz bei der Stickstoffinkorporation von 100 % angenommen, da Stickstoff im Gegensatz zu Kohlenstoff nicht veratmet wird und das C/N-Verhältnis der Bakterien niedriger als das Redfield-Verhältnis ist (~ 6.6), so daß Stickstoff meist limitiert war. JØRGENSEN et al. (1993) fanden Freisetzung von N bei C/N-Verhältnissen der Nahrung unter 7.7.). Das POC/PON-Verhältnis lag in den untersuchten Proben zwischen 5 und 10. Die Zunahme der Bakterienzahl wurde außerdem durch die Volumenzunahme nach KÄHLER et al. (1997) ($4.4 \cdot 10^{15} \mu\text{m}^3$ Zellvolumen pro Mol Leucin) und der jeweiligen gemessenen Bakterienvolumina (Kap. 2.3.7) berechnet.

Die Umrechnung von Bakterienzahl und -volumen in Bakterienstickstoff erfolgte nach 2.3.7., wobei die jeweilige gemessene Zellgröße herangezogen wurde.

2.3.9 Bestimmung der Porosität

Zur Bestimmung der Porosität wurde der Wassergehalt des Sediments durch Differenzwiegung des frischen und getrockneten Sediments (60°C im Trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz) ermittelt und wie folgt berechnet:

$$\varphi = \frac{(\text{NG} - \text{TG}) * \rho_{\text{Sed}}}{\rho_{\text{Wasser}} * \text{TG} + (\text{NG} - \text{TG}) * \rho_{\text{Sed}}} \quad (7)$$

mit:	φ	= Porosität
	NG	= Naßgewicht
	TG	= Trockengewicht
	ρ_{Sed}	= spezifische Dichte des Sediments = 2.55
	ρ_{Wasser}	= spezifische Dichte des Wassers, wird = 1 angenommen

2.3.10 Entfernung des adsorptiv an Tonminerale gebundenen Ammoniums

Zum Entfernen des adsorptiv an Tonminerale gebundenen Ammoniums wurden die Ammoniumionen durch Kalziumionen ausgetauscht (SCHACHTSCHABEL et al. 1978). Hierfür wurde das getrocknete Sediment mit $12.5 \mu\text{mol l}^{-1}$ Kalziumchlorid (CaCl_2) in künstlichem Meerwasser im Ultraschallbad homogenisiert, dann 60 min unter Schütteln inkubiert. Danach wurde die Probe 10 min bei 5000 Upm zentrifugiert, der Überstand verworfen. Diese Prozedur wurde zweimal

wiederholt. Danach wurde das Sediment bei 60°C im Trockenschrank getrocknet. Als Blindwert wurden Parallelproben ebenfalls mit künstlichem Meerwasser, das jedoch kein CaCl₂ enthielt, in der gleichen Weise behandelt, um eine mögliche Änderung der Stickstoffisotopensignatur durch eventuelle Verluste von Stickstoff durch das Waschen zu erfassen.

2.3.11 Berechnung des DIN-Flusses aus dem Porenwasserprofil

Man kann den Fluß von Porenwasserbestandteilen über die Wasser/Sediment-Grenzfläche mit Hilfe des ersten Fick'schen Gesetzes errechnen (BERNER 1971):

$$F = -\varphi * D_s * \frac{dC}{dz} \quad (8)$$

mit: F = Fluß
 φ = Porosität
 D_s = Diffusionskoeffizient in Sediment [cm² s⁻¹]
 C = Konzentration des untersuchten Stoffes [μ mol l⁻¹]
 z = Sedimenttiefe [cm]

Der Diffusionskoeffizient im Sediment hängt nicht nur von der Art der Ionen und der Temperatur ab, sondern es muß außerdem berücksichtigt werden, daß der lineare Weg, den ein Teilchen im Sediment zurücklegen muß, durch die Sedimentpartikel weiter als der direkte Weg ist (Tortuosität). Der Diffusionskoeffizient im Sediment ergibt sich nach BOUDREAU (1997) aus:

$$D_s = \frac{D^0}{\theta^2} \quad (9)$$

mit: D^0 = Diffusionskoeffizient in Meerwasser [cm² s⁻¹]
 θ = Tortuosität [Teta]

Der Diffusionskoeffizient D^0 von NH₄⁺ kann nach BOUDREAU (1997) durch:

$$D^0 = (m_0 + m_1 * t) * 10^{-6} \text{ [cm}^2 \text{ s}^{-1}\text{]} \text{ ermittelt werden, (10)}$$

mit: t = Temperatur [°C]
 und der experimentell ermittelten Abhängigkeit der Diffusion von der Temperatur mit dem Achsenabschnitt m_0 und der Steigung m_1
 m_0 für NH₄⁺ = 9.50; für NO₃⁻ = 9.50
 m_1 für NH₄⁺ = 0.413; für NO₃⁻ = 0.388

und die Tortuosität wird berechnet durch

$$\theta^2 \approx 1 - 2 * \ln(\varphi) = 1 - \ln(\varphi^2) \quad (11)$$

2.3.12 Berechnung des Kohlenstoff- und Stickstoffflusses aus den Sinkstoffallden

Die Berechnung der Primärproduktion an den Fallenstationen erfolgte anhand der in der oberen Falle gemessenen Kohlenstoffkonzentrationen nach SUESS (1980):

$$C_{prod} = C_{flux(z)} * (0.0238 * z + 0.212) \quad (12)$$

mit: z = Fallenverankerungstiefe [m], $z \geq 50$
 $C_{flux(z)}$ = Fluß des organischen Kohlenstoffs in der Tiefe z [$g\ m^{-2}\ y^{-1}$]
 C_{prod} = Primärproduktion von Kohlenstoff an der Oberfläche [$g\ m^{-2}\ y^{-1}$]

Der C- und N-Fluß unterhalb der euphotischen Zone wurden nach MARTIN et al. (1987) berechnet. Hierzu wurde erst der Fluß in 100 m Tiefe ermittelt:

$$F_{100} = F * \left(\frac{z}{100} \right)^{-b} \quad (13)$$

mit F_{100} = Fluß in 100 m Tiefe [$mol\ m^{-2}\ y^{-1}$]
 F = Fluß in beliebiger Tiefe [$mol\ m^{-2}\ y^{-1}$]
 z = entsprechende Tiefe [m]
 b = Steigung, $b_C = -0.858$, $b_N = -0.988$ („open ocean composite“) nach MARTIN et al. (1987)

Daraus wurde der Fluß für weitere Tiefen berechnet.

2.3.13 Berechnung der Sauerstoffsättigungskonzentration und des aus dem AOU („apparent oxygen utilization“) erwarteten DIN

Sauerstoffsättigung in Wasserkörpern mit bekannter Temperatur und Salinität wurde wie in GRASSHOFF et al. (1983) beschrieben berechnet.

Aus der Differenz zwischen der Sauerstoffsättigung und dem vorhandenen Sauerstoff läßt sich dann der erwartete DIN errechnen. Hierbei wurde von folgenden Verhältnissen ausgegangen:

175 O₂ : 122 C : 16 N : 1 P bei der Remineralisierung bis zu NO₃⁻ und von
 143 O₂ : 122 C : 16 N : 1 P bei der Remineralisierung bis zu NH₄⁺ (PILSON 1998)

Für die Ostsee sind diese Verhältnisse verschoben (SHAFFER 1987):

159 O₂ : 130 C : 14.4 N : 1 P

2.3.14 Aufbau der Experimente

Es wurden zwei verschiedene Arten von Experimenten durchgeführt: zum einen Experimente mit natürlicher Isotopenzusammensetzung (V1-V5) zum anderen Experimente mit $^{15}\text{NH}_4^+$ -Markern ($V_{\text{Tr}1}$ - $V_{\text{Tr}5}$) (Tab. 5). Erstgenannte dienten der Untersuchung der Veränderung des $\delta^{15}\text{N}$ -Signals durch Mikroorganismen unter verschiedenen Sauerstoffbedingungen, die Markerexperimente zur Bestimmung der Aufnahmearten von Ammonium durch Bakterien.

In V1 sollte untersucht werden, wie sich die mikrobielle Aktivität durch Änderung der Zusammensetzung des partikulären Materials auf die Isotopensignatur auswirkt. In diesem Experiment wurden neben den in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Untersuchungen außerdem die Proteinkonzentration, die Konzentration der gelösten Monosaccharide sowie DON- und DOC-Konzentrationen bestimmt (Tab. 6). Diese Untersuchungen sowie die Bestimmung der Thymidin- und Leucininkorporationsrate und der gelösten Aminosäuren wurden von Carolin Petry durchgeführt und sind in PETRY (in Vorbereitung) beschrieben. V2 ist ein Parallelversuch zu V1, der mit demselben Material durchgeführt wurde. In diesem Versuch stand jedoch die Frage nach dem Unterschied der Veränderung des $\delta^{15}\text{N}$ -Wertes unter oxischen und anoxischen Bedingungen im Vordergrund. Die Inkubation wurde unter oxischen und anoxischen Bedingungen, jedoch mit weni-

Tab. 5: Übersicht über die durchgeführten Experimente

Versuchsbezeichnung	Experiment	Herkunft des Probematerials	Versuchsdauer	Art und Größe der Flasche
V1	Untersuchung zum Einfluß der Zusammensetzung des POM auf dem $\delta^{15}\text{N}$ -Wert	POM: Greifswalder Bodden Wasser: Meßsteg Warnemünde	26 Tage	4 l Polyethylenflaschen
V2 _{ox, anox}	Parallelversuch zu V1; oxische und anoxische Inkubation	POM: Greifswalder Bodden Wasser: Meßsteg Warnemünde	27 Tage	120 ml Winklerflaschen
V3	Abbau von Cyanobakterien	POM: <i>Anabaena</i> sp, Kultur Wasser: Gotlandsee (200m)	5 Tage	250 ml Septenflaschen
V4	Abbau von PON aus dem SO-Atlantik	Namibia GeoB 4502 (20m)	7 Tage	250 ml Septenflaschen
V5	Abbau von Sediment aus dem SO-Atlantik	Sediment: Namibia GeoB 4502 (0-3cm)	8 Tage	120 ml Winklerflaschen
V _{Tr1}	Ermittlung der NH_4^+ -Aufnahmerate in V2	POM: Greifswalder Bodden Wasser: Meßsteg Warnemünde	55 Std.	100 ml Winklerflaschen
V _{Tr2 a, b, c}	Ermittlung der NH_4^+ -Aufnahmerate in 200m Wassertiefe der Gotlandsee	Gotlandsee, St. 271 (200m)	23, 13, 8 Std.	250ml Septenflaschen
V _{Tr3}	Ermittlung der NH_4^+ -Aufnahmerate in 90 m Wassertiefe im SO-Atlantik	Namibia, GeoB 4501 (90m)	24 Std.	250ml Septenflaschen
V _{Tr4}	Ermittlung der NH_4^+ -Aufnahmerate im Sediment im SO-Atlantik	Namibia, GeoB 4501, Sediment (0-3 cm)	27 Std.	250ml Septenflaschen
V _{Tr5}	Ermittlung der NH_4^+ -Aufnahmerate bei unterschiedlichen NH_4^+ -Konzentrationen	Meßsteg Warnemünde	9 Std.	250ml Septenflaschen

ger Variablen (Tab. 6) in kleineren Volumina und deshalb mit höherer Konzentration an POM durchgeführt. Das Wasser für V2_{anox} wurde durch Begasen mit Argon anoxisch gemacht. In V3 wurde zur Untersuchung der Änderung des Stickstoffisotopenwertes von Cyanobakterien Wasser aus der Gotlandsee mit zugesetzten kultivierten Cyanobakterien verwendet. Hierfür wurde *Anabaena* sp. (PCC 7120, Stamm von der Universität Rostock) in BG-10 Medium in autoklavierten Erlenmeyerkolben kultiviert. Die Ansätze wurden vereint, das Medium wurde über 10 µm Gaze unter leichtem Vakuum entfernt, die Cyanobakterien mehrmals mit filtriertem Meerwasser (vom Meßsteg Warnemünde) nachgespült und bis zum Versuchsbeginn bei -20°C eingefroren. Zu Versuchsbeginn wurden jeweils 1 ml Cyanobakterien zugegeben (ca. 4 µmol N). In V4 wurde POM aus 20 m Wassertiefe aus dem SO-Atlantik untersucht, in V5 Oberflächensediment aus dem SO-Atlantik.

In allen Markerexperimenten wurden Aufnahmezeiten von Ammonium ermittelt. V_{Tr}1 ist wiederum ein Parallelversuch zu V2 zur Ermittlung der Ammoniumaufnahme unter den gewählten Versuchsbedingungen. V_{Tr}2, V_{Tr}3 und V_{Tr}4 dagegen sollen die Aufnahmezeiten unter natürlichen Bedingungen (im anoxischen Bereich der Gotlandsee, im suboxischen Bereich auf dem namibianischen Schelf und im Sediment des namibianischen Schelfs) beschreiben. Sie wurden sofort nach

Tab. 6: In den jeweiligen Experimenten durchgeführte Analysen

Versuchs- bezeichnung	Analysen			
	δ ¹⁵ N-Werte	Konzentrationen	bakterielle Parameter	weitere
V1	PON NH ₄ ⁺ NO ₃ ⁻ +NO ₂ ⁻	PON, POC NH ₄ ⁺ , NO ₃ ⁻ , NO ₂ ⁻ Proteine, AS gelöste Monosaccharide DON, DOC	Bakterienzahl und -volumen Thymidin- und Leucininkorporation	δ ¹³ C-POC
V2 _{ox} , V2 _{anox}	PON	PON, POC NH ₄ ⁺ , NO ₃ ⁻ , NO ₂ ⁻	Bakterienzahl und -volumen	δ ¹³ C-POC
V3	PON NH ₄ ⁺ NO ₃ ⁻ +NO ₂ ⁻	PON, POC NH ₄ ⁺ , NO ₃ ⁻ , NO ₂ ⁻ AS	Bakterienzahl und -volumen	δ ¹³ C-POC
V4	PON	PON, POC NH ₄ ⁺ , NO ₃ ⁻ , NO ₂ ⁻ AS	Bakterienzahl und -volumen	δ ¹³ C-POC
V5	N NH ₄ ⁺	N [%] C _{org} [%] NH ₄ ⁺ , NO ₃ ⁻ , NO ₂ ⁻		δ ¹³ C-POC
V _{Tr} 1	PON	PON NH ₄ ⁺	Bakterienzahl und -volumen	
V _{Tr} 2 a, b, c	PON	PON NH ₄ ⁺	Bakterienzahl und -volumen	
V _{Tr} 3	PON	PON NH ₄ ⁺	Bakterienzahl und -volumen	
V _{Tr} 4	N	N [%] NH ₄ ⁺		Trocken- gewicht
V _{Tr} 5	PON	PON NH ₄ ⁺ AS	Bakterienzahl und -volumen Thymidin- und Leucininkorporation	

Entnahme des Wassers bei *in situ* Temperatur im Dunkeln durchgeführt. $V_{Tr,5}$ ist ein Experiment zur Ermittlung der Abhängigkeit der Aufnahme rate von der NH_4^+ -Konzentration in einem Größenordnungsbereich, wie man ihn in der Gotlandsee findet ($1.5-37 \mu\text{mol l}^{-1}$). Er wurde mit Wasser vom Warnemünder Meßsteg nach Zusatz von Ammonium in unterschiedlichen Konzentrationen durchgeführt. Hierbei erfolgte die Ammoniumzugabe einige Stunden vor Zugabe des Markers, um eventuelle Anpassung der Bakterien zu ermöglichen, jedoch nicht spezielle Populationen hochwachsen zu lassen. Der Versuch wurde bei 12°C , etwa der *in situ*-Temperatur entsprechend, durchgeführt.

Die Experimente wurden in Glas- oder PC-Flaschen verschiedener Größe angesetzt (Tab. 5). Die Glasflaschen wurden zuvor mit 10%iger Natronlauge über Nacht gereinigt, dann mit 10%iger Salzsäure neutralisiert, mit Milli Q-Wasser gespült und getrocknet. Die PC-Flaschen wurden mit 10 %iger Salzsäure gereinigt, dann mit Milli Q-Wasser gespült und getrocknet. Die Experimente auf See wurden mit Wasser aus dem Wasserschöpfer angesetzt, an Land mit Wasser vom Meßsteg Warnemünde, das mit POM angereichert wurde (Tab. 5). An jedem Probenahmezeitpunkt wurden zwei bis drei Flaschen geöffnet und der gesamte Inhalt für die Analysen verwendet. Alle Experimente wurden im Dunkeln bei *in situ* Temperaturen durchgeführt.

In den Experimenten $V_{Tr,1-5}$ wurde ^{15}N angereichertes Ammoniumchlorid (99.9 Atom% ^{15}N , ISOTEC INC.) in einer Konzentration von ca. 10 % der NH_4^+ -Anfangskonzentration zugegeben. Der genaue prozentuale Anteil von $^{15}\text{N-NH}_4^+$ an der Anfangskonzentration des Ammoniums wurde nach Bestimmung der NH_4^+ -Konzentration in jeder einzelnen Flasche berechnet. Zum Abstoppen der Reaktion wurde nach verschiedenen Zeiten (0.5-55-h) das Wasser über GF/F-Filter filtriert, mehrfach mit filtriertem Meerwasser ($0.2 \mu\text{m}$) nachgespült, dann bis zur Analyse eingefroren. Das Sediment wurde abzentrifugiert (5000 U min^{-1}), dann eingefroren. Vor dem Trocknen wurde es mit filtriertem Meerwasser ($0.2 \mu\text{mol l}^{-1}$) auf einem Polycarbonatfilter ($0.2 \mu\text{m}$) mehrmals gewaschen, um den Marker aus dem Porenwasser zu entfernen. Die Berechnung der Aufnahme rate erfolgte durch Berechnung des prozentualen Anteils an ^{15}N aus dem $\delta^{15}\text{N}$ -Wert nach der Formel:

$$\text{atom}\%^{15}\text{N} = \frac{100 * ((10^{-3} * \delta^{15}\text{N} + 1) * 0.003676)}{(1 + (10^{-3} * \delta^{15}\text{N} + 1) * 0.003676)} \quad (14)$$

Durch die Kenntnis des prozentualen Anteils an ^{15}N kann man dann auf die gesamte Ammoniumaufnahme schließen. Zur Bestimmung des Blindwertes wurden autoklavierte Proben herangezogen.

3. ERGEBNISSE

3.1 *In situ*-Stickstoffisotopenwerte und Konzentrationen

3.1.1 SW-Atlantik

3.1.1.1 SPOM und NO_3^- in der Wassersäule

Vier Stationen (GeoB 3906, 3907, 3908 und 3925) des äquatornahen oligotrophen SW-Atlantiks vor Brasilien wurden im April 1996 (M34/4) beprobt (Abb. 2). Die Charakterisierung der verschiedenen Wasserkörper an den Stationen GeoB 3906, 3908 und 3925 erfolgte anhand der Sauerstoff- und Nitratkonzentration, der Salinität und der Temperatur (Abb. 5). Nach SIEDLER et al. (1996) ist das Nordatlantische Tiefenwasser (NADW) durch hohe Sauerstoffkonzentrationen und Salinitäten sowie geringe Nitratkonzentrationen gekennzeichnet. Das darunterliegende Antarktische Bodenwasser (AABW) ist durch geringere Salinitäten und niedrige Temperaturen gekennzeichnet. Die über dem NADW liegenden Wasserkörper, das obere Zirkumpolare Tiefenwasser (UCDW) und das Antarktische Zwischenwasser (AAIW), weisen ebenfalls eine geringere Salinität als das NADW auf und unterscheiden sich in ihrer Sauerstoffkonzentration. Darüber liegt das Südatlantische Zentralwasser (SACW).

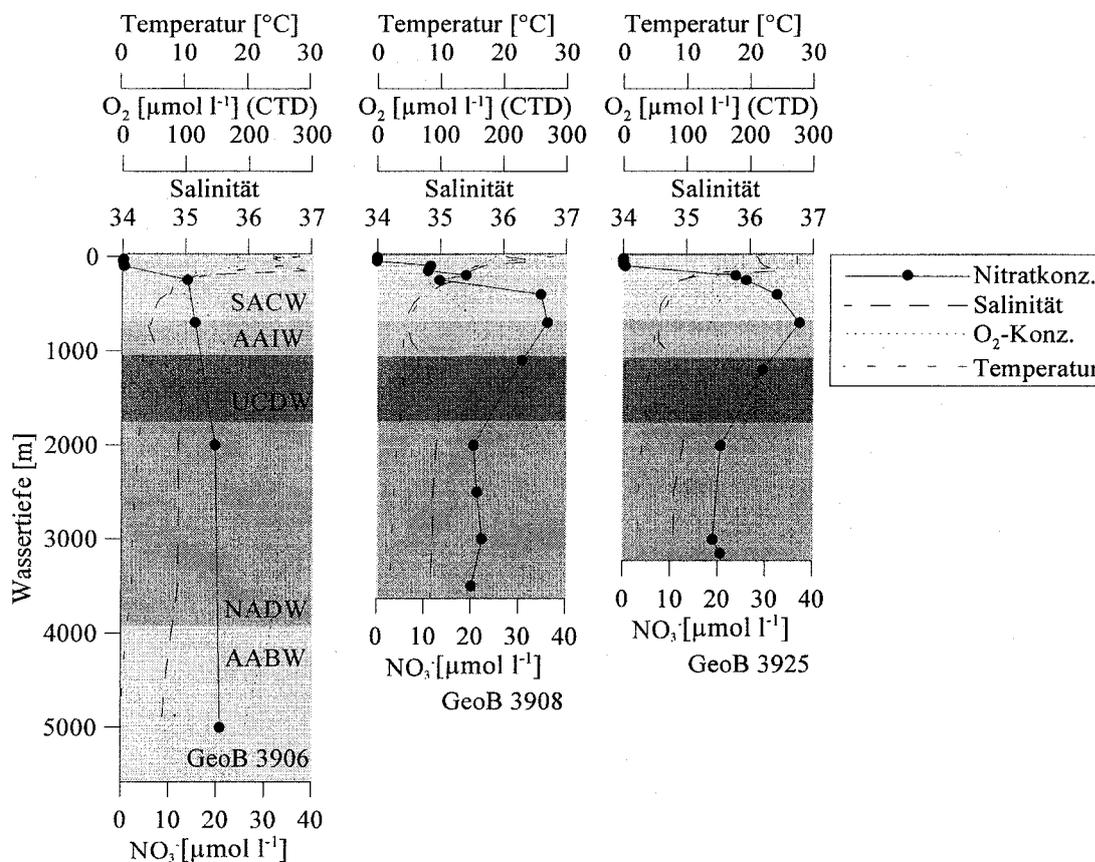


Abb. 5: Charakterisierung der Wasserkörper an den Stationen GeoB 3906, 3907 und 3925 im SW-Atlantik anhand Salinität, Sauerstoff- und Nitratkonzentration und Temperatur nach SIEDLER et al. (1996); SACW: Südatlantisches Zentralwasser, AAIW: Antarktisches Zwischenwasser, UCDW: Oberes Circumpolar Tiefenwasser, NADW: Nordatlantisches Tiefenwasser und AABW: Antarktisches Bodenwasser

Die im äquatorialen Auftrieb gelegene Station GeoB 3908 ist im Gegensatz zu Station GeoB 3907 und GeoB 3906 durch höhere Primärproduktion gekennzeichnet (FISCHER & WEFER 1995, PRAKASH et al. 1991). Zum Probenahmezeitpunkt waren die Stickstoff- und Kohlenstoffkonzentrationen in der euphotischen Zone an allen drei Stationen in etwa gleich hoch (ca. 0.8 bzw. 5 $\mu\text{mol l}^{-1}$). An Station GeoB 3925 lagen sie mit 1.3 bzw. 8 $\mu\text{mol l}^{-1}$ höher. Die $\delta^{15}\text{N}$ -Werte des suspendierten organischen Materials (SPOM) der jeweils oberflächennächsten Probe in der euphotischen Zone (20-50 m) lagen an den Stationen GeoB 3906, 3907 und 3925 bei 6 ‰ an der Station GeoB 3908 bei 10.7 ‰ (Abb. 6, Tab 8). An allen Stationen wurde ein Anstieg des $\delta^{15}\text{N}$ -SPON-Wertes mit der Tiefe bis zur Grenze zwischen SACW und AAIW gefunden. Die Differenz zwischen dem $\delta^{15}\text{N}$ -SPON-Wert der obersten Probe und dem höchsten $\delta^{15}\text{N}$ -SPON-Wert unterhalb der euphotischen Zone war an GeoB 3906 mit ca. 10 ‰ am höchsten, an der äquatorialen Station GeoB 3908 mit ca. 3 ‰ am niedrigsten, während er an GeoB 3907 bei 5 ‰ und an GeoB 3925 bei 6 ‰ lag. Darunter fielen die $\delta^{15}\text{N}$ -SPON-Werte wieder leicht ab. Der Verlauf der POC/PON-Verhältnisse war an allen beprobten Stationen ähnlich dem der $\delta^{15}\text{N}$ -SPON-Werte (Abb. 6). Die PON-Konzentrationen (nicht dargestellt) nahmen unterhalb der euphotischen Zone ab. Die $\delta^{13}\text{C}$ -POC-Werte (nicht dargestellt) lagen an allen Stationen in der euphotischen Zone höher (bei -24 bis -26 ‰) als darunter (-28 bis -30 ‰).

NO_3^- war in der euphotischen Zone aller Stationen zum Beprobungszeitpunkt vollständig aufgebraucht, im tieferen SACW, im AAIW und UCDW wurden Nitratkonzentrationen bis über 30 $\mu\text{mol l}^{-1}$ gemessen, im NADW lagen sie bei ca. 20 $\mu\text{mol l}^{-1}$. Der $\delta^{15}\text{N}$ - NO_3^- -Wert wurde an Station GeoB 3925 in der gesamten Wassersäule gemessen (Abb. 7a). Er nahm von 5.4 ‰ in 200 m

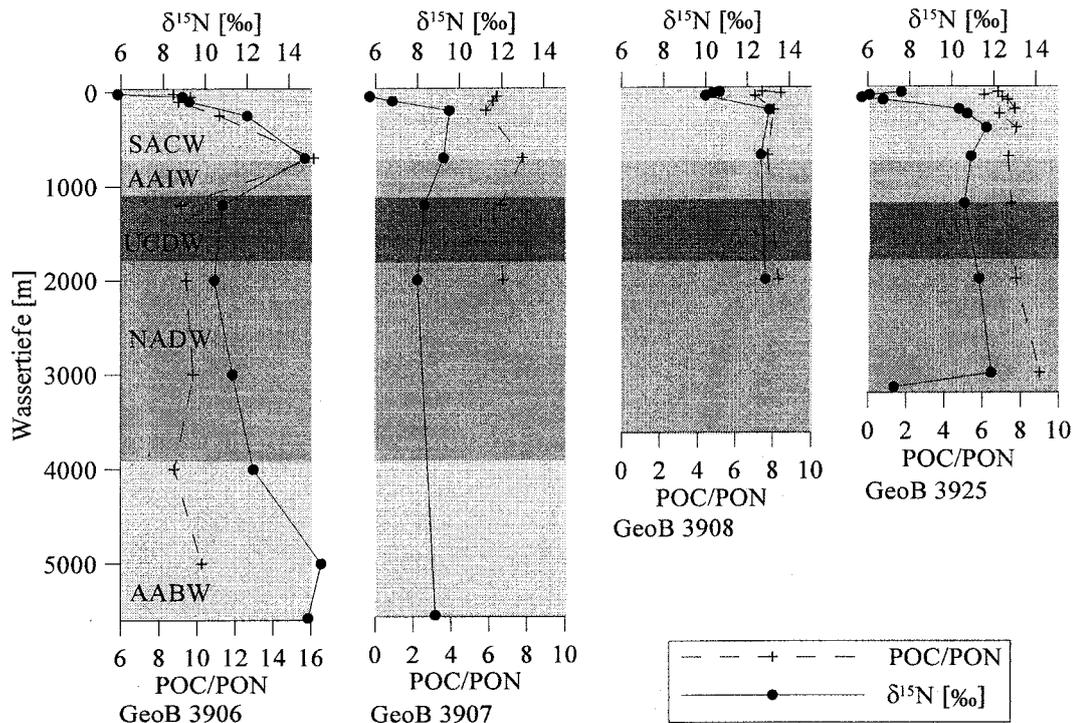


Abb. 6: $\delta^{15}\text{N}$ -PON-Werte und POC/PON-Verhältnisse in der Wassersäule an den Stationen GeoB 3906, 3907, 3908 und 3925 im März/April 1996

Wassertiefe auf 3.7 ‰ im Multicorerüberstandswasser ab. Der Verlauf der Abnahme des $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ -Wertes war ähnlich dem der NO_3^- -Konzentration. Ebenfalls an Station GeoB 3908 wurde ein höherer $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ -Wert in 250 m Wassertiefe (5.4 ‰) als im Multicorerüberstandswasser (3.4 ‰) gemessen. Der $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ -Wert im Multicorerüberstandswasser an den küstennahen westlich gelegenen Stationen GeoB 3914 und GeoB 3915 (Abb. 2) betrug 4.2 bzw. 4.3 ‰. Der $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ -Wert in 5000 m Tiefe der Station GeoB 3906 lag ebenfalls bei 4.3 ‰. Die Bakterienzahl wurde an GeoB 3908 bestimmt und lag zwischen ca. $5 \cdot 10^5$ Bakterien ml^{-1} an der Oberfläche und $0.1 \cdot 10^5$ ml^{-1} in der Tiefe (Abb. 7b). Der Anteil bakteriellen Stickstoffs am gesamten PON betrug an dieser Station 0.1 bis 2 % mit höchsten Anteilen in 10-25 m Wassertiefe (Abb. 7b).

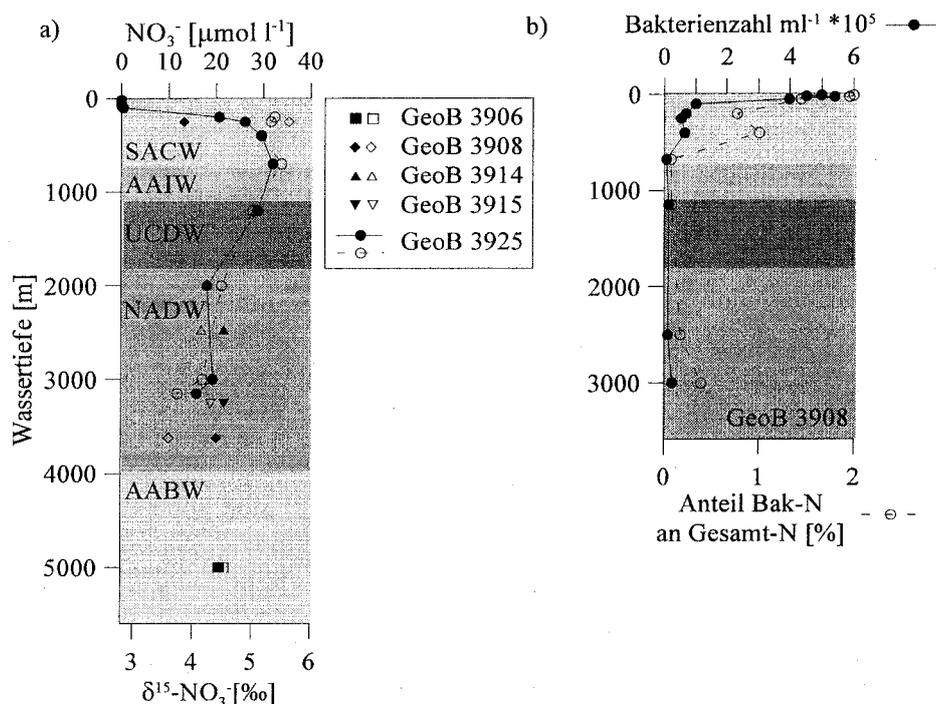


Abb. 7: a) Konzentrationen (geschlossene Symbole) und $\delta^{15}\text{N}$ -Werte (offene Symbole) des Nitrats an GeoB 3925 (Profil), 3906 (5000 m), 3908 (250 m, Multicorerüberstandswasser), 3914 und 3915 (Multicorerüberstandswasser); b) Bakterienzahl und prozentualer Anteil bakteriellen Stickstoffs am Gesamt-N an GeoB 3925

3.1.1.2 Sediment

Die $\delta^{15}\text{N}$ -Werte des Sediments wurden in den obersten 10 cm gemessen. Sie lagen an allen Stationen zwischen 4.6 und 11.6 ‰. Relativ hohe Mittelwerte wurden an den Stationen GeoB 3906, 3908, 3909 und 3925 gefunden. Die $\delta^{15}\text{N}$ -Werte an den Stationen GeoB 3914, 3915 (gesäuert) und 3916 lagen niedriger (Tab. 7). Es bestand ein großer Unterschied mit bis zu 2 ‰ zwischen den $\delta^{15}\text{N}$ -Werten der gesäuerten und der ungesäuerten Proben (Abb. 8a, Tab. 7). Dabei war keine allgemeine Aussage zur Höhe und Vorzeichen der Abweichung festzustellen. In Sedimenten mit einem Stickstoffanteil von < 0.1 % vom Sediment-Trockengewicht sind die gesäuerten Proben leichter als die ungesäuerten (GeoB 3914, 3915), in den Proben mit einem Stickstoffanteil

> 0.1 % dagegen schwerer (GeoB 3908, 3909). Der prozentuale Anteil Stickstoffs am Sediment-Trockengewicht war an GeoB 3908 mit fast 0.3 % am höchsten (Abb.8b). Auch an GeoB 3909 lag er mit 0.15 % gegenüber dem der anderen Stationen verhältnismäßig hoch. Der Anteil organischen Kohlenstoffs am Sediment-Trockengewicht war ebenfalls an GeoB 3908 am höchsten und an GeoB 3909 erhöht (Abb.8b). In den anderen Kernen lag er bei 0.5 %. Die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte hoben sich an GeoB 3916 mit ca. -27 ‰ von den restlichen Stationen ab, an denen der $\delta^{13}\text{C}$ -Wert zwischen -18 und -23 ‰ lag.

Tab. 7: Mittelwerte der $\delta^{15}\text{N}$ -Werte (gesäuerte und ungesäuerte Proben), der prozentualen Anteile Stickstoffs am Trockengewicht und der C/N-Verhältnisse der Sedimente von 0 bis 10 cm Tiefe an den probierten GeoB-Stationen

GeoB-Station	Mittelwerte (0-10 cm) des Sediments			
	$\delta^{15}\text{N}$ -Werte gesäuerte Proben [‰]	$\delta^{15}\text{N}$ -Werte ungesäuerte Proben [‰]	Stickstoffanteil [% v. TG]	C/N-Verhältnisse
3906	10.0	nd	0.05	8.6
3908	9.1	8.8	0.25	10.1
3909	7.5	5.2	0.13	8.4
3914	5.9	6.9	0.02	10.3
3915	5.3	7.6	0.04	8.7
3916	5.3	nd	0.06	8.5
3925	7.8	nd	0.08	6.9

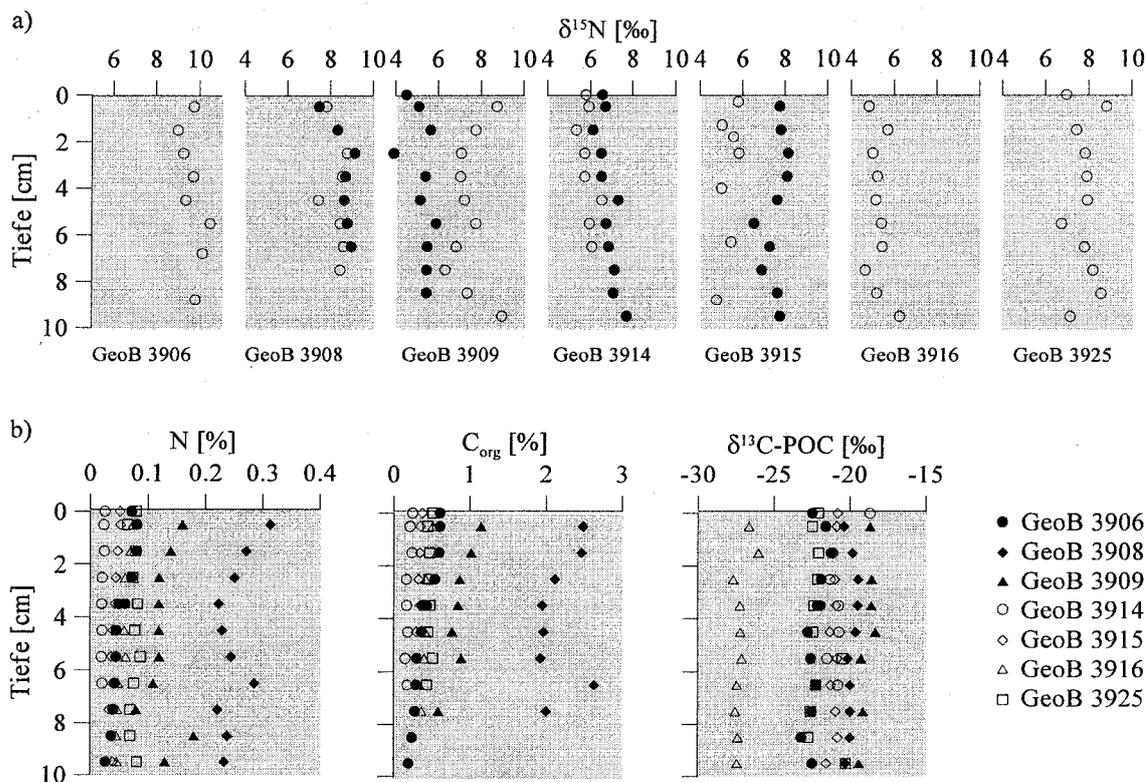


Abb. 8: a) $\delta^{15}\text{N}$ -Werte des Sediments an den Stationen GeoB 3906, 3908, 3909, 3914, 3915, 3916 und 3925 (Abb. 2) (geschlossene Symbole: ungesäuerte Proben, offene Symbole: gesäuerte Proben) und b) Stickstoffgehalt, Kohlenstoffgehalt und $\delta^{13}\text{C}$ -Werte in diesen Sedimenten

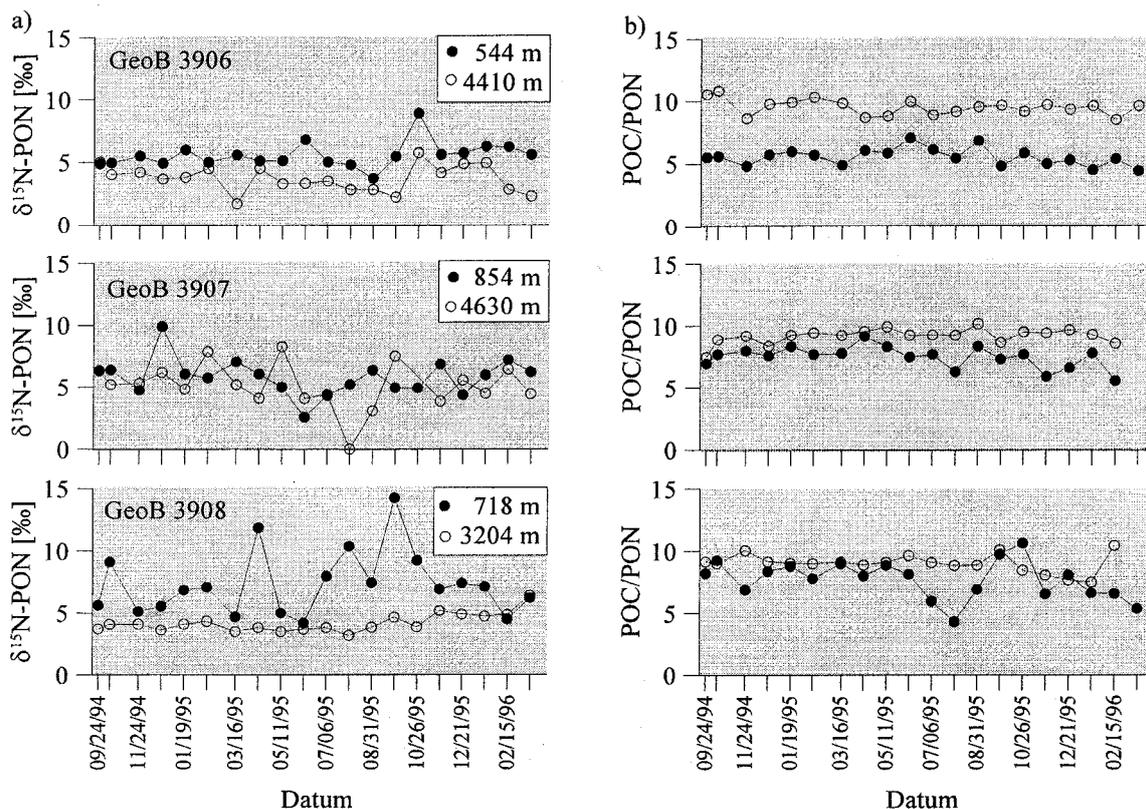


Abb. 9: a) $\delta^{15}\text{N-PON}$ -Werte und b) C/N-Verhältnisse (G. Fischer, G. Wefer, unveröffentlichte Daten) der Sinkstoffe an den Positionen GeoB 3906 (Wassertiefe: 5580 m), 3907 (Wassertiefe: 5550 m) und 3908 (Wassertiefe 3620 m) vom September 1994 bis Februar 1996

3.1.1.3 Sinkstoffe

Die $\delta^{15}\text{N}$ -Werte der Sinkstoffe der oberen Falle an den Stationen GeoB 3906 und GeoB 3908 waren in der Regel schwerer und variabler als die Werte der unteren Falle (Abb. 9a). An Station GeoB 3907 wurde dies nicht beobachtet. An GeoB 3906 lagen die $\delta^{15}\text{N-PON}$ -Werte der oberen Falle zwischen 3 und 9 ‰, wobei sie meist um einen Wert von 6 ‰ schwankten. Die $\delta^{15}\text{N}$ -Werte der unteren Falle dieser Station lagen im Durchschnitt etwas niedriger, bei 4 ‰, wobei sie zwischen 2 und 6 ‰ lagen. An GeoB 3907 wurde eine große Schwankungsbreite beobachtet, sowohl in der oberen (2 bis 10 ‰), als auch in der unteren SSF (0 bis 8 ‰). In der oberen Falle der äquatornahen Station (GeoB 3908) lagen die maximalen $\delta^{15}\text{N-PON}$ -Werte der Sinkstoffe bei 15 ‰, die niedrigsten bei 4 ‰. In dieser Falle ließen sich geringe saisonale Unterschiede mit leicht höheren Werten im Juli erkennen. Die Werte der unteren Falle lagen um 4 ‰, mit einer Schwankung zwischen 3.5 und 6 ‰. In allen anderen Fällen waren keine saisonalen Variationen zu erkennen.

An allen Stationen lagen die C/N-Verhältnisse (G. Fischer, G. Wefer, unveröffentlichte Daten) der unteren Falle allgemein höher als die der oberen Falle (Abb. 9b). Die Differenz der C/N-Verhältnisse zwischen oberer und unterer Falle war am höchsten in der äquatorfernten Station GeoB 3906, am geringsten an Station GeoB 3908 (Abb. 9b).

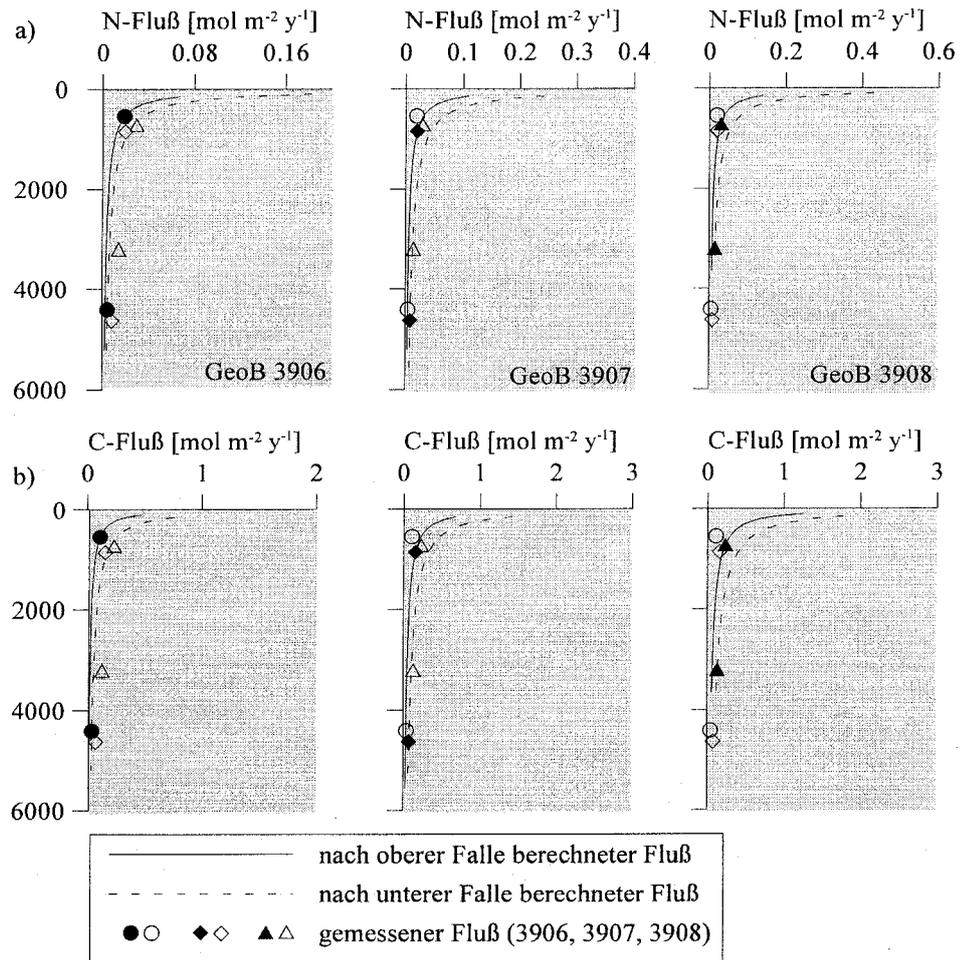


Abb. 10: Nach MARTIN et al. (1987) aus dem jeweiligen jährliche Mittelwert der unteren bzw. oberen Falle berechneter a) Stickstofffluß, b) organischer Kohlenstofffluß an den Stationen GeoB 3906, 3907 und 3908 und der gemessene N- bzw. C-Fluß (G. Fischer, G. Wefer, unveröffentlichte Daten) an der jeweiligen Station (geschlossene Symbole) und an den anderen Stationen (offene Symbole)

Tab. 8: Gegenüberstellung der gewichteten $\delta^{15}\text{N}$ -Werte der Sinkstoffe mit denen des Sediments (0-10 cm) sowie Primärproduktion und Stickstoffanteil im Sediment

GeoB-Station (Wassertiefe)	gewichteter $\delta^{15}\text{N}$ -PON-Wert [‰]		N-Fluß [$\text{mg m}^{-2} \text{y}^{-1}$]		$\delta^{15}\text{N}$ -Wert		N-Anteil vom Trockengewicht [%] Sediment	Primärproduktion nach Suess [$\text{g C m}^{-2} \text{y}^{-1}$]
	obere Falle	untere Falle	obere Falle	untere Falle	SPON			
					euphotische Zone	Sediment		
3906 (5580 m)	4.7	2.9	291	64	5.9 (20m) 8.9 (50m)	9.7	0.07	19
3907 (5550 m)	5.4	5.1	294	114	5.7 (50m)	—	—	37
3908 (3620m)	7.4	3.7	450	203	10.6 (10m) 10.3 (25m) 10.0 (50m)	7.5	0.31	48

Auch in den gewichteten Mittelwerten der $\delta^{15}\text{N}$ -Werte in allen Fallen wurde ein Abnehmen der $\delta^{15}\text{N}$ -Werte in der tieferen Falle mit gleichzeitig abnehmendem Stickstofffluß beobachtet (Tab. 8). Auffällig ist, daß die $\delta^{15}\text{N}$ -Sediment-Werte deutlich schwerer waren, als die Werte aus den unteren Sinkstofffallen. Die Berechnung der Primärproduktion aus den Kohlenstoffflüssen (G. Fischer, G. Wefer, unveröffentlicht Daten) der oberen Falle (GeoB 3906: $1289 \text{ mg m}^{-2} \text{ y}^{-1}$, GeoB 3907: $1839 \text{ mg m}^{-2} \text{ y}^{-1}$, GeoB 3908: $2757 \text{ mg m}^{-2} \text{ y}^{-1}$) nach SUESS (1980), ergab für Station GeoB 3906 ca. $19 \text{ g C m}^{-2} \text{ y}^{-1}$, für Station GeoB 3907 ca. $37 \text{ g C m}^{-2} \text{ y}^{-1}$ und für Station GeoB 3908 ca. $48 \text{ g C m}^{-2} \text{ y}^{-1}$. Der nach MARTIN et al. (1987) berechnete Kohlenstoff- und Stickstofffluß ist in Abb. 10 dargestellt. Der berechnete Fluß aus den Stickstoff- und Kohlenstoffkonzentrationen der unteren Fallen ergab allgemein höhere Werte.

3.1.2 SO-Atlantik

3.1.2.1 SPOM und DIN in der Wassersäule

Im SO-Atlantik wurden im April 1997 zwei Stationen beprobt, von der die küstennähere Station GeoB 4501 (98 m Wassertiefe) im Gegensatz zur küstenferneren Station GeoB 4502 (360 m) durch höhere Primärproduktion und niedrigere Sauerstoffkonzentrationen gekennzeichnet war (Abb. 3).

An beiden Stationen nahm die Sauerstoffkonzentration mit der Wassertiefe ab, an GeoB 4501 bis auf ca. $7 \mu\text{mol l}^{-1}$ während sie an GeoB 4502 nur auf ca. $65 \mu\text{mol l}^{-1}$ abfiel.

Die $\delta^{15}\text{N}$ -SPON-Werte an Station GeoB 4501 stiegen mit zunehmender Tiefe von 6.1 ‰ an der Oberfläche auf 11.7 ‰ in 70 m Wassertiefe (Abb. 11a). An Station GeoB 4502 war eine geringere Zunahme von 6.5 ‰ in 20 m Wassertiefe auf 8.6 ‰ in 340 m zu beobachten (Abb. 11b). Die PON-Konzentrationen an GeoB 4501 nahmen in der Tiefe stärker ab als an GeoB 4502 und waren mit $8.5 \mu\text{mol l}^{-1}$ in der euphotischen Zone ca. 3 mal so hoch. Die $\delta^{13}\text{C}$ -POC-Werte (nicht dargestellt) nahmen an GeoB 4501 von -22 ‰ an der Oberfläche auf -27 ‰ in 55 m ab, darunter wieder auf -24 ‰ zu. An GeoB 4502 betragen sie -27 ‰ in 20 m Wassertiefe und stiegen mit der Tiefe auf -31 ‰ an. In den $\delta^{15}\text{N}$ - NO_3^- -Werten war an GeoB 4501 eine Zunahme von 6.7 ‰ auf 8.0 ‰ festzustellen, während sie an GeoB 4502 bis auf die leichten Werte in 20 m und in 340 m Wassertiefe konstant bei 6.7 ‰ lagen. Die NO_3^- -Konzentration an GeoB 4501 stieg von $0.5 \mu\text{mol l}^{-1}$ an der Oberfläche auf $24.8 \mu\text{mol l}^{-1}$ in 70 m Wassertiefe an, fiel in 90 m jedoch wieder auf $15.8 \mu\text{mol l}^{-1}$. NO_2^- (nicht dargestellt) war in sehr geringer Konzentration vorhanden (ca. $0.1 \mu\text{mol l}^{-1}$), wobei zwei Maxima, eins in 20-60 m Wassertiefe (0.5 - $0.7 \mu\text{mol l}^{-1}$), das andere in 90 m Wassertiefe ($0.3 \mu\text{mol l}^{-1}$) auftraten. An GeoB 4502 nahm die NO_3^- -Konzentration von ca. $8 \mu\text{mol l}^{-1}$ in 20 m Wassertiefe (ca. $7 \mu\text{mol l}^{-1}$ an GeoB 4501) auf Konzentrationen von $35 \mu\text{mol l}^{-1}$ in 340 m Wassertiefe zu und erreichte im Multicorerüberstandswasser die höchste Konzentration mit $38 \mu\text{mol l}^{-1}$ (Abb. 11a). NO_2^- lag an dieser Station in der gesamten Wassersäule in sehr geringer Konzentration vor (0.02 - $0.05 \mu\text{mol l}^{-1}$). NH_4^+ war an beiden Stationen in relativ geringer Konzentration vorhanden. An GeoB 4501 lag diese bis 40 m Wassertiefe zwischen 0.3 und $0.5 \mu\text{mol l}^{-1}$ und stieg ab 55 m auf Konzentrationen zwischen 0.7 und $1.9 \mu\text{mol l}^{-1}$ an, an GeoB 4502 lagen die NH_4^+ -Konzentrationen zwischen 0.5 und $1.0 \mu\text{mol l}^{-1}$. Die $\delta^{15}\text{N}$ - NH_4^+ -Werte zeigten an den beiden Stationen unterschiedliche Tendenzen. Während sie an GeoB 4501 mit der Tiefe anstiegen, nahmen sie an GeoB 4502 ab. Die $\delta^{15}\text{N}$ - NH_4^+ -Werte der tiefsten

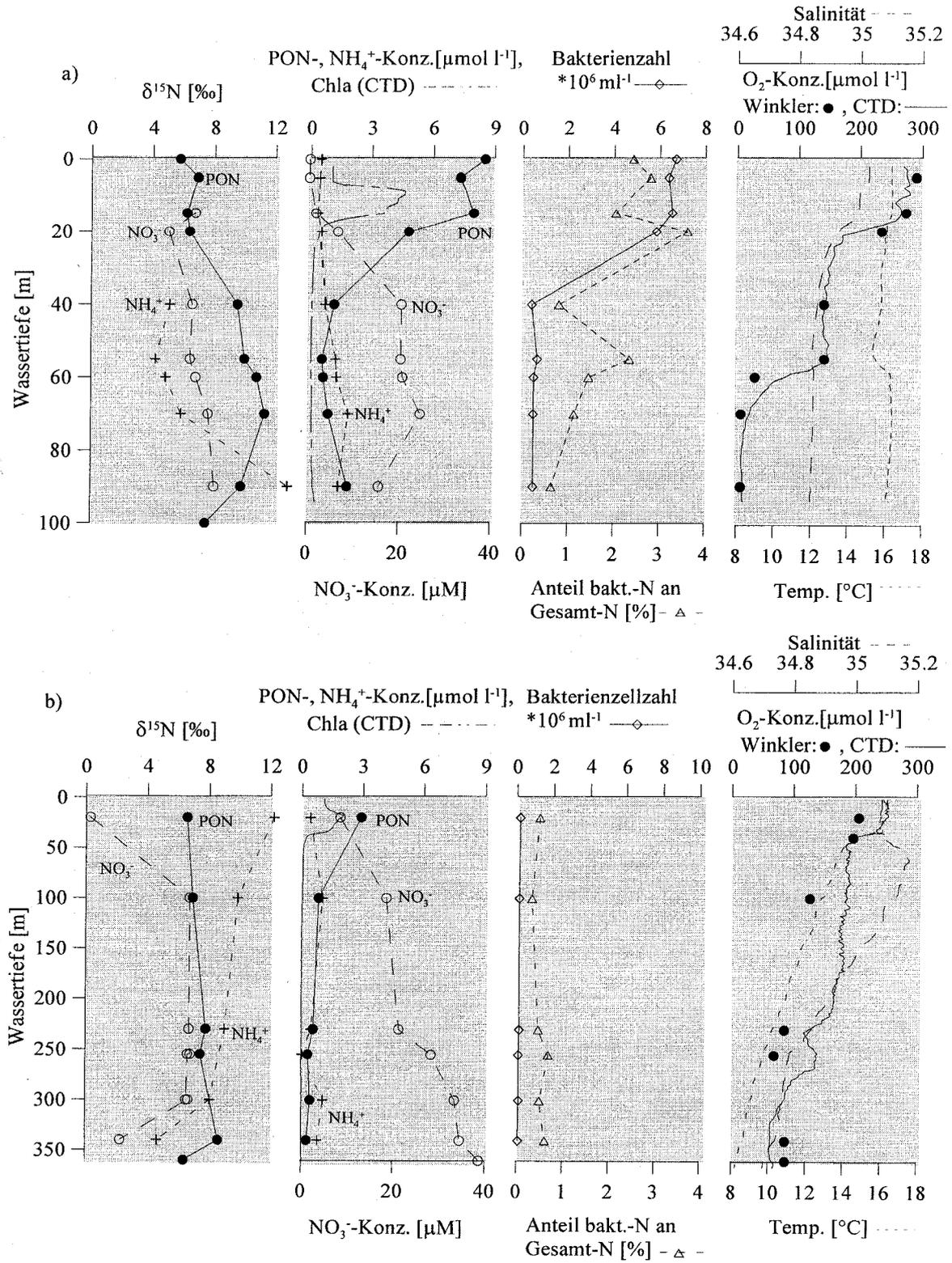


Abb. 11: Profile des $\delta^{15}\text{N}$ -Wertes und der Konzentration von PON, NO_3^- und NH_4^+ , Bakterienzahl und Anteil Bakterien-N am Gesamt-N, sowie die O_2 -Konzentration an den Stationen a) GeoB 4501 und b) GeoB 4502

gemessenen Probe entsprachen dabei in etwa dem des Porenwassers der jeweiligen Station. An GeoB 4501 wurde der $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ -Wert erst ab 40 m Wassertiefe gemessen und betrug zwischen 40 und 70 m Wassertiefe zwischen 4.1 und 5.8 ‰ und in 90 m Wassertiefe 12.8 ‰. An GeoB 4502 nahmen sie von 12.2 ‰ auf 4.6 ‰ ab. Phosphat (nicht dargestellt) stieg an beiden Stationen mit der Tiefe an. An GeoB 4501 nahm die Phosphatkonzentration von ca. 0.1 auf 2.2 $\mu\text{mol l}^{-1}$ in 70 m Wassertiefe zu. In 90 m Tiefe fand man an dieser Station jedoch nur noch 1.2 $\mu\text{mol l}^{-1}$ Phosphat. An GeoB 4502 nahm die Phosphatkonzentration von 0.8 auf 2.9 $\mu\text{mol l}^{-1}$ zu. Die Bakterienzahl war an GeoB 4501 deutlich höher als an GeoB 4502. Sie war an der Oberfläche mit $6.7 \cdot 10^6 \text{ ml}^{-1}$ am höchsten und nahm mit der Tiefe auf $0.49 \cdot 10^6 \text{ ml}^{-1}$ ab. Auch die Volumina der Bakterien nahmen von $0.05 \mu\text{m}^3$ auf $0.004 \mu\text{m}^3$ ab. Der Anteil bakteriellen Stickstoffs am PON betrug an dieser Station 2.4 % an der Oberfläche und 0.6 % in 90 m. An GeoB 4502 war dagegen die Bakterienzahl in allen Tiefen ähnlich und lag bei $0.1 \cdot 10^6 \text{ ml}^{-1}$. Der Anteil bakteriellen Stickstoffs am PON betrug hier 0.3-0.7 %.

3.1.2.2 Sediment

Die $\delta^{15}\text{N}$ -Werte im Sediment waren an beiden Stationen in den obersten 30 cm relativ einheitlich, lagen aber an Station GeoB 4501 mit ca. 7 ‰ etwa 1 ‰ höher als an GeoB 4502 (Abb. 12). Der prozentuale Anteil an Stickstoff und organischem Kohlenstoff vom Trockengewicht war dagegen an GeoB 4502 mit 0.8 bzw. 6 % etwa doppelt so hoch wie an GeoB 4501 mit 0.4 bzw. 3.8 %. Die C/N-Verhältnisse lagen an Station GeoB 4501 in den oberen Zentimetern mit ca. 7.5 höher als an GeoB 4502 (6.2), erreichten jedoch mit der Tiefe an beiden Stationen ähnliche Werte. Auch die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte lagen an GeoB 4501 mit ca. -21 ‰ in etwa 1 ‰ niedriger als an GeoB 4502.

Das Porenwasser wurde nur in den obersten 10 cm analysiert (Abb. 13). Die NH_4^+ -Konzentration im Porenwasser war an Station GeoB 4501 (Abb. 13a) um ein Hundertfaches höher als an Station GeoB 4502 (Abb. 13b) und stieg von $550 \mu\text{mol l}^{-1}$ an der Wasser/Sediment-Grenzfläche auf $1170 \mu\text{mol l}^{-1}$ in 7 bis 8 cm Tiefe, während sie sich an GeoB 4502 nur von 5 auf $53 \mu\text{mol l}^{-1}$

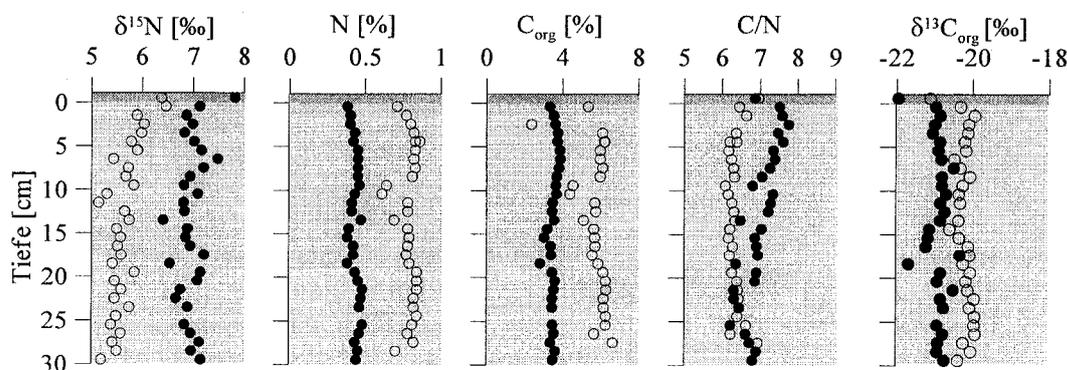


Abb. 12: Vergleich der Variablen $\delta^{15}\text{N-PON}$, prozentualer Anteil an Stickstoff und organischem Kohlenstoff am Sediment-Trockengewicht, C/N-Verhältnisse und $\delta^{13}\text{C-POC}$ im Sediment der obersten 30 cm der MUC-Kerne der Stationen GeoB 4501 (geschlossene Symbole) und GeoB 4502 (offene Symbole), dunkelgrau unterlegt: Multicorerüberstandswasser

erhöhte. Die niedrigste NH_4^+ -Konzentration im Porenwasser der Station GeoB 4501 wurde mit $400 \mu\text{mol l}^{-1}$ in 4 bis 5 cm Tiefe gefunden. In dieser Tiefe wurde auch der höchste $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ -Wert mit 17.8 ‰ gemessen. Sie lagen in allen anderen Tiefenintervallen an GeoB 4501 um 12.5 ‰ . Dagegen waren die $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ -Werte an der Station GeoB 4502 isotopisch wesentlich leichter. Sie lagen um 5 ‰ . Auch die NO_3^- -Profile unterschieden sich an den beiden Stationen. Während an Station GeoB 4501 anfangs eine Zunahme von 2 auf $9 \mu\text{mol l}^{-1}$ in 2-3 cm gefunden wurde, und unterhalb von 5 cm die NO_3^- -Konzentration gegen 0 ging, fand man an Station GeoB 4502 eine steile Abnahme von $16 \mu\text{mol l}^{-1}$ in 0-1 cm Tiefe auf $3 \mu\text{mol l}^{-1}$ in 2-3 cm Tiefe, die dann mit der Tiefe noch niedriger wurde.

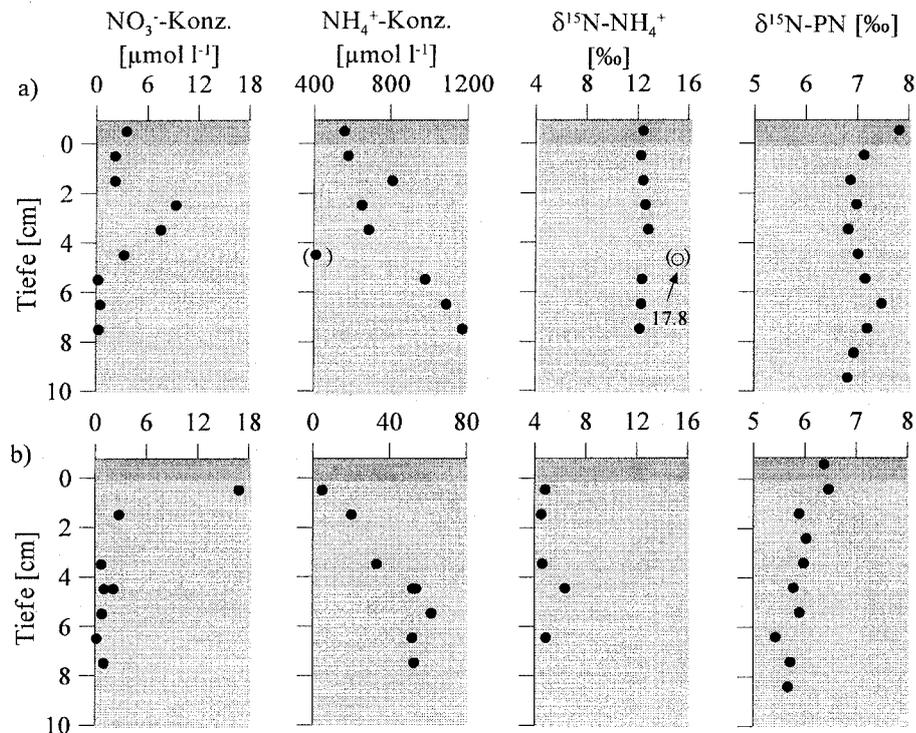


Abb. 13: Profile der Konzentrationen von NH_4^+ , NO_3^- und $\delta^{15}\text{N}$ -Werte des NH_4^+ im Porenwasser und des partikulären Materials an den Stationen a) GeoB 4501 und b) GeoB 4502; dunkelgrau unterlegt: Multicorerüberstandswasser

3.1.3 Gotlandsee

3.1.3.1 Konzentrationen und $\delta^{15}\text{N}$ -Werte des SPOM und DIN in der Wassersäule

In der zentralen Gotlandsee wurden im Oktober 1997 die Stickstoffisotopensignatur und die Konzentrationen des SPOM und des DIN in der Wassersäule (0-240 m Tiefe) bestimmt (Abb. 14). Zu diesem Zeitpunkt fand man unterhalb von ca. 150 m Wassertiefe anoxische Bedingungen. Die Sauerstoffkonzentration stieg von $319 \mu\text{mol l}^{-1}$ an der Oberfläche durch den Temperaturunterschied bedingt auf $345 \mu\text{mol l}^{-1}$ in 50 m Wassertiefe und fiel bis 145 m Wassertiefe auf Werte um 0 bis $2 \mu\text{mol l}^{-1}$. Unterhalb von 158 m wurde H_2S gemessen (die H_2S -Konzentrationen sind als negative Sauerstoffäquivalente dargestellt, wobei $1 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{S} - 2 \text{ cm}^3 \text{ O}_2$ entspricht). Die Wassersäule ließ sich in 3 verschiedene Wasserkörper unterteilen: die euphotische Zone, der darunter-

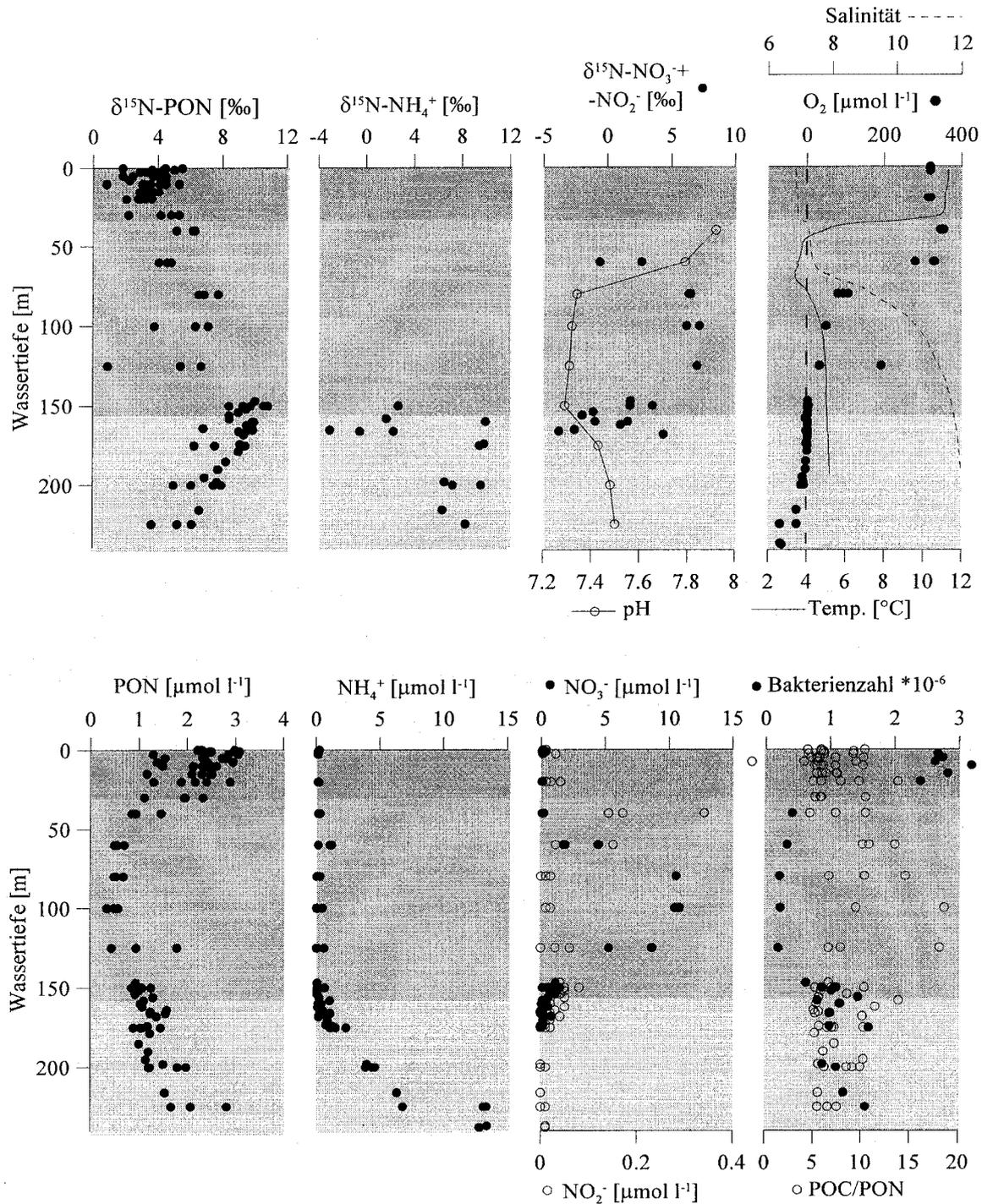


Abb. 14: Profile der $\delta^{15}\text{N}$ -Werte und Konzentrationen des PON und DIN sowie Bakterienzahl, Salinität, Temperatur, Sauerstoff und pH-Wert in der Wassersäule der Gotlandsee, St. 271 im Oktober 1997; dunkelgrau: euphotische Zone, mittelgrau: oxischer bis suboxischer Bereich unterhalb der euphotischen Zone, hellgrau: anoxischer Bereich

liegende oxische Wasserkörper und der anoxische Bereich (Abb. 14). In der euphotischen Zone waren die Nährstoffe aufgebraucht, die PON- und Chlorophyll a-Konzentrationen lagen bei 2.3

bis $3 \mu\text{mol l}^{-1}$ bzw. ca. $3 \mu\text{g l}^{-1}$. Der darunterliegende oxische Wasserkörper war durch relativ hohe NO_3^- -Konzentrationen (bis zu $11 \mu\text{mol l}^{-1}$) und durch zwei Maxima in der NO_2^- -Konzentration gekennzeichnet, ein Maximum in 40 m Wassertiefe, das andere nahe der Oxykline. Die PON-Konzentration nahm zur Oxykline auf Konzentrationen um $0.5 \mu\text{mol l}^{-1}$ ab, stieg aber im anoxischen Wasserkörper wieder auf Konzentrationen zwischen 1.0 und $2.8 \mu\text{mol l}^{-1}$. Die NH_4^+ -Konzentration, die im oxischen Bereich zwischen 0.6 und $1 \mu\text{mol l}^{-1}$ schwankte, nahm im anoxischen Wasserkörper bis auf $13.4 \mu\text{mol l}^{-1}$ in 273 m Wassertiefe zu. Die C/N-Verhältnisse schwankten stark, lagen generell in der euphotischen Zone und im anoxischen Wasserkörper etwas niedriger als im dazwischenliegenden oxischen Wasserkörper.

Die $\delta^{15}\text{N}$ -SPON-Werte in der euphotischen Zone waren mit 1.8 bis 4.8‰ relativ leicht. Sie stiegen bis zur Oxykline auf Werte um 10‰ , fielen im anoxischen Wasserkörper jedoch wieder auf Werte um 5 bis 6‰ . Die $\delta^{15}\text{N}$ -Werte des NH_4^+ waren nahe der Oxykline mit -3 bis 3‰ am leichtesten, stiegen direkt unterhalb der Oxykline von 6 auf 10‰ . Im NO_3^- und NO_2^- fand man leichte $\delta^{15}\text{N}$ -Werte um 0‰ direkt oberhalb der Halokline und stark schwankende Werte zwischen -4‰ bis 4‰ nahe der Oxykline. In dem Bereich mit den höchsten NO_3^- -Konzentrationen fand man mit 6 bis 7‰ die höchsten $\delta^{15}\text{N}$ - NO_3^- -Werte. Auch die im Winter 1999 gemessenen $\delta^{15}\text{N}$ - NO_3^- -Werte (Abb. 15) zeigten einen ähnlichen Verlauf. Sie lagen oberhalb der Halokline in 0 bis 40 m Wassertiefe zwischen -0.8 und 1.9‰ , darunter stiegen sie mit einem Maximum von 6.1‰ in 80 m Wassertiefe an. Die $\delta^{15}\text{N}$ -SPON-Werte nahmen im Winter von 5.6‰ an der Oberfläche auf 8‰ in 100 m Wassertiefe zu, während die PON-Konzentrationen von 0.9 auf $0.7 \mu\text{mol l}^{-1}$ abnahmen und die C/N-Verhältnisse um 11 lagen.

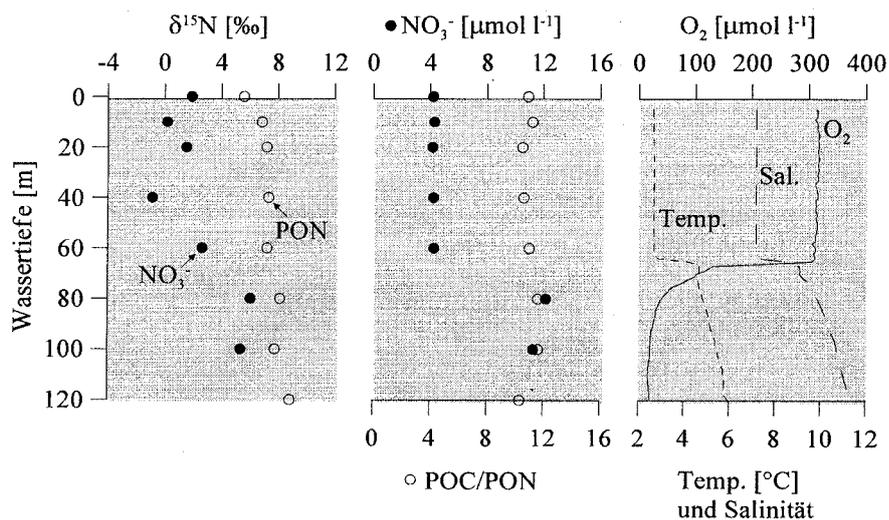


Abb. 15: $\delta^{15}\text{N}$ -Werte des PON und NO_3^- , NO_3^- -Konzentration, die POC/PON-Verhältnisse, Salinität, Temperatur und Sauerstoffkonzentration gegen die Tiefe an der Station 271 im Februar 1999

3.1.3.2 Sediment

Sediment und Porenwasseruntersuchungen erfolgten an Sedimentkernen aus dem zentralen Gotlandbecken (Station 271, 240 m Wassertiefe) und an den in flacheren Bereichen des Gotlandbeckens gelegenen Stationen (E03, 153 m; E01a, 90 m; E01, 77 m) (Abb. 16). Aufgrund der

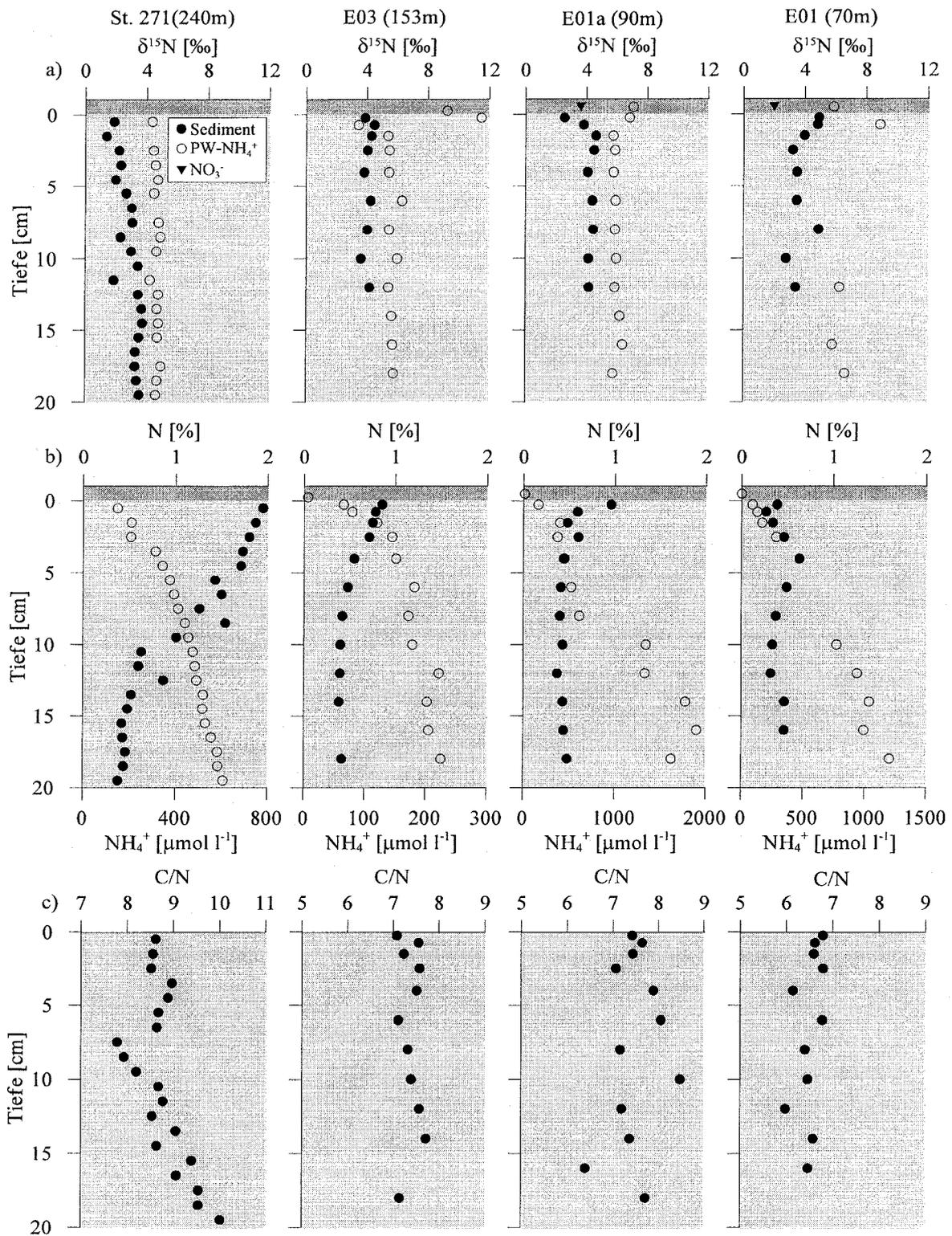


Abb. 16: a) $\delta^{15}\text{N}$ -Werte des Gesamtsediments und des NH_4^+ im Porenwasser bzw. im Multi-corerüberstandswasser und des Nitrats im Multi-corerüberstandswasser, b) prozentualer Stickstoffanteil am Sediment-Trockengewicht (geschlossene Symbole) und NH_4^+ -Konzentration (offene Symbole) im Porenwasser; c) C/N-Verhältnisse im Sediment der Stationen 271, E03, E01 und E01a; dunkelgrau: Multi-corerüberstandswasser

unterschiedlichen Wassertiefe traten an der Wasser/Sediment-Grenzfläche verschiedene O_2 -Konzentration, Salinitäten und Temperaturen auf. Während an Station 271 an der Wasser/Sediment-Grenzfläche anoxische Bedingungen herrschten, fand man an Station E03 eine O_2 -Konzentration nahe der Nachweisgrenze an Station E01a ca. $90 \mu\text{mol l}^{-1}$ und an Station E01 ca. $220 \mu\text{mol l}^{-1}$. Die NO_3^- -Konzentrationen im Multicorerüberstandswasser waren dementsprechend unterschiedlich und betrugen an Station 271 $0 \mu\text{mol l}^{-1}$, an E03 $0.1 \mu\text{mol l}^{-1}$, an E01a $8.1 \mu\text{mol l}^{-1}$ und an E01 $4.5 \mu\text{mol l}^{-1}$. Die $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ -Werte im Multicorerüberstandswasser waren an E01a 3.6‰ , an E01 2.0‰ (Abb. 16a).

Die NH_4^+ -Konzentration im Porenwasser (Abb. 16b) stieg an allen Stationen mit der Tiefe verschieden stark an, an St. 271 von $150 \mu\text{mol l}^{-1}$ auf $600 \mu\text{mol l}^{-1}$, an Station E03 von 60 auf $225 \mu\text{mol l}^{-1}$, an Station E01a von 160 auf $1600 \mu\text{mol l}^{-1}$ und an E01 von 90 auf $1200 \mu\text{mol l}^{-1}$. Die $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ -Werte waren in allen Kernen unterhalb von 1 cm Tiefe relativ konstant (Abb. 16a). An Station 271 waren sie mit Werten zwischen 4.2 und 4.7‰ von allen Stationen am leichtesten. An Station E03 lagen sie zwischen 5.3 und 6.3‰ , an Station E01a fand man $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ -Werte von 6‰ und an Station E01 wurden in den 3 Proben unterhalb 11 cm Tiefe ebenfalls 6‰ gemessen. An den Stationen E03, E01a und E01 lagen die $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ -Werte im obersten Zentimeter und dem Multicorerüberstandswasser jedoch höher.

Die NO_3^- -Konzentrationen im Porenwasser lagen bis auf wenige Proben nahe der Sedimentoberfläche an der Nachweisgrenze. An Station E03 lag sie in $0\text{-}0.5 \text{ cm}$ Tiefe bei $2.5 \mu\text{mol l}^{-1}$, an E01 bei $1 \mu\text{mol l}^{-1}$ und an E01a bei $1.6 \mu\text{mol l}^{-1}$. Auch die NO_2^- -Konzentrationen waren allgemein sehr niedrig und waren nur an Station E03 im obersten Zentimeter mit ca. $0.4 \mu\text{mol l}^{-1}$ etwas erhöht.

Der prozentuale Stickstoffanteil am Sediment-Trockengewicht war an Station 271 an der Oberfläche mit 2 ‰ am höchsten, an den Stationen E03 und E01a lag er bei 1 ‰ und an E01 bei 0.4 ‰ (Abb. 16b). Außer an Station E01 fand man in allen Kernen eine Abnahme des prozentualen Stickstoffanteils mit der Tiefe, die an Station 271 über den gesamten Kern zu beobachten war, an den anderen Stationen sich auf die obersten Zentimeter beschränkte. An E01 wurde zunächst eine Zunahme, dann eine leichte Abnahme beobachtet. In den unteren Zentimetern lag der prozentuale Stickstoffanteil an allen Stationen bei ca. 0.4 ‰ .

Die Porosität war im Kern der Station E01 mit 0.86 an der Oberfläche abnehmend auf 0.7 in 20 cm Tiefe am niedrigsten. An E01a und E03 war sie sehr ähnlich und nahm von 0.94 bzw. 0.96 auf 0.89 ab (an St. 271 nicht untersucht).

Die $\delta^{15}\text{N}$ -Werte des Sediments (Abb. 16a) stiegen bis auf die an Station E01 mit der Tiefe an, an Station 271 stetig von 1.8 auf 3.5‰ . An E03 und E01a nahmen die $\delta^{15}\text{N}$ -Sediment-Werte dagegen nur in den obersten Zentimetern zu, darunter schwankten sie gering. An E03 im $0.5\text{-}1 \text{ cm}$ Tiefenintervall stiegen sie von 3.9 auf 4.4‰ und lagen darunter zwischen 3.6 und 4.1‰ , an E01a von 2.5‰ auf 4.6‰ in 1.5 cm Tiefe, schwankten dann zwischen 4.2 und 4.5‰ . An E01 nahmen die $\delta^{15}\text{N}$ -Werte des Sediments dagegen zunächst von 4.9 auf 3.2‰ in $2\text{-}3 \text{ cm}$ Tiefe ab und schwankten darunter zwischen 2.7 und 4.9‰ .

Die $\delta^{15}\text{N}$ -Werte des Sediments an Station 271 vor und nach Entfernung des an Tonminerale gebundenen NH_4^+ unterschieden sich nicht (Abb. 17a). Die Prozedur selbst, das Waschen des Sediments, hatte keinen Einfluß auf den Stickstoffisotopenwert. Dagegen führte Säuern des Sediments zu niedrigeren Werten (Abb. 17b).

Die C/N-Verhältnisse zeigten nur an Station 271 eine Tendenz. Dort nahmen sie unterhalb von 7 cm zu, während an den anderen Stationen keine Tendenzen beobachtet wurden (Abb. 16c).

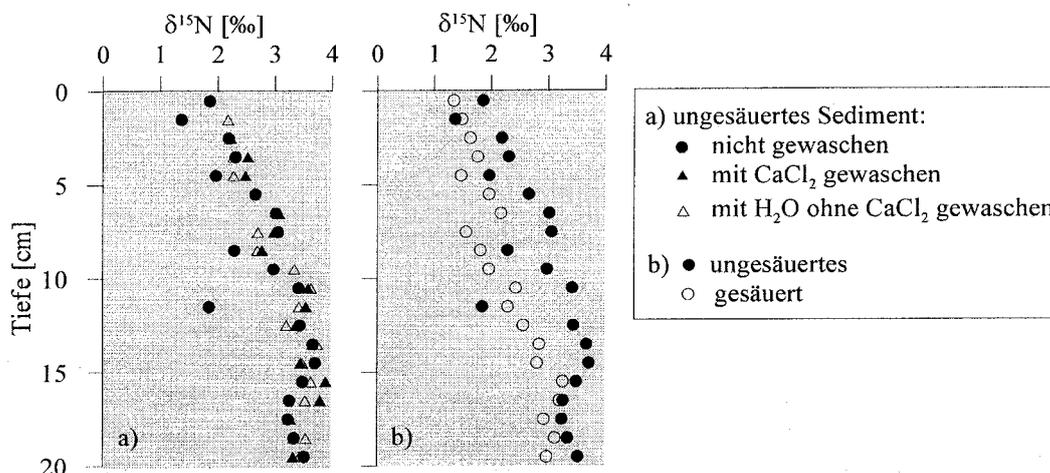


Abb. 17: Vergleich der $\delta^{15}\text{N}$ -Werte des Sediments der Station 271 nach unterschiedlichen Behandlungen a) zur Entfernung von adsorptiv gebundenem NH_4^+ mit CaCl_2 gewaschen sowie ohne CaCl_2 gewaschene und unbehandelte Vergleichsproben; b) gesäuerte und ungesäuerte Proben

3.1.4 Meßsteg Warnemünde

3.1.4.1 Konzentrationen des SPOM und des DIN sowie $\delta^{15}\text{N}$ -Werte und $\delta^{13}\text{C}$ -Werte des SPOM

Im Rahmen des Monitorings wurden die $\delta^{15}\text{N}$ -SPON-Werte am Meßsteg Warnemünde in der Zeit vom 06.04.1995 bis zum 30.05.1996 wöchentlich bestimmt. Sie lagen bis auf zwei Ausnahmen zwischen 5.5 und 11.5 ‰ (Abb. 18a). Relativ hohe Werte wurden zwischen Dezember und Februar gemessen. Sie lagen im Mittel bei 8.4 ‰, während der Mittelwert der restlichen Proben bei 7.0 ‰ lag. In diesem Zeitraum wurden außerdem jahreszeitlich bedingt die höchsten POC/PON-Verhältnisse gemessen, die niedrigsten POC und PON-Konzentrationen sowie die höchsten DIN-Konzentrationen. Die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte waren in diesem Zeitraum (bei -27 ‰) allgemein niedrig.

Strömungsdaten für diesen Zeitraum wurden vom Staatlichen Amt für Umwelt und Natur (STAUN) zur Verfügung gestellt. Sie wurden in zwei Komponenten in einer horizontalen Ebene 1 mal pro Minute erfaßt und über 10 Minuten gemittelt. In der vorliegenden Arbeit wurden diese Mittelwerte zu Tagesmittelwerten zusammengefaßt. Für November und Dezember lagen keine Daten vor. Starke Strömungen, häufig aus südlicher Richtung, wurden vor allem im Spätsommer

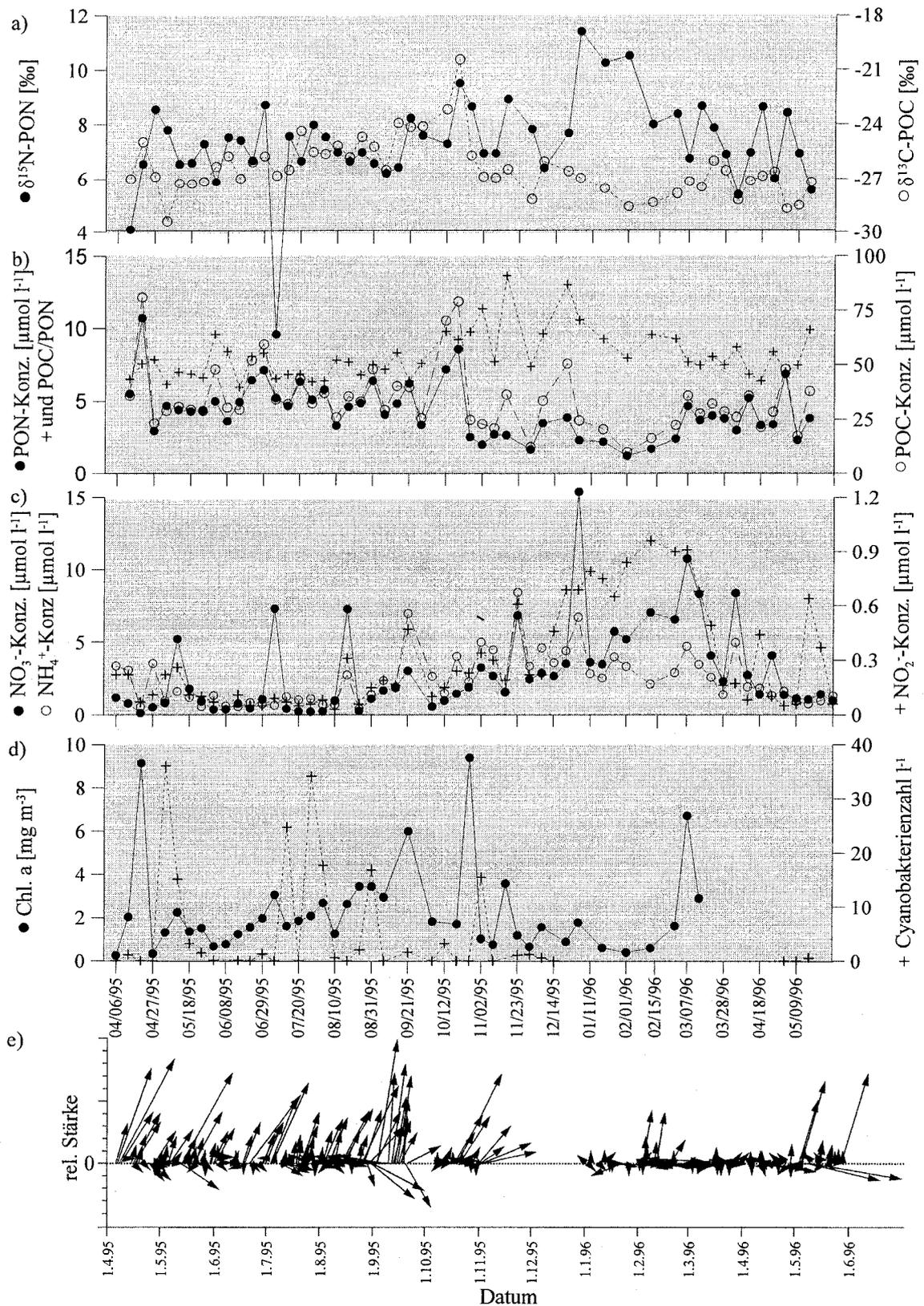


Abb. 18: Jahreszeitlicher Verlauf der Variablen a) $\delta^{15}\text{N}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Werte, b) Konzentrationen des PON und POC und C/N-Verhältnisse des SPOM, sowie c) Konzentrationen des DIN, d) Chlorophyll a-Konzentrationen und Cyanobakterienzahl; e) Strömungsrichtung und relative Stärke der Strömung im beprobten Zeitraum (Meßdaten STAUN) am Meßsteg Warnemünde

und Herbst gemessen (Abb. 19). In den Wintermonaten Januar bis März, an denen Messungen vorlagen, wurden dagegen relativ geringe Stömungen, häufig aus nördlicher Richtung beobachtet.

Da es sich bei dieser Station um eine küstennahe handelt, die zudem von der etwas östlich gelegenen Warnowmündung beeinflusst sein könnte, sollten einige der untersuchten Variablen mit der Strömungsrichtung korreliert werden, um eventuelle terrigene Einflüsse mit in die Betrachtungen einzubeziehen (Abb. 20). Zu den Variablen, die mögliche Einflüsse der Warnow anzeigen, gehören der Salzgehalt und der $\delta^{13}\text{C}$ -POC-Wert. Der $\delta^{13}\text{C}$ -POC-Wert wies bei Strömungsrichtungen aus Süd- Süd-West (Strömungsrichtung: $0-45^\circ$) die höchsten Werte auf, relativ niedrige traten bei Strömungen aus Ost (Strömungsrichtung: 270°) auf (Abb. 20), so daß nicht auszuschließen ist, daß terrigenes Material durch die Warnow an diese Station gelangte. Ausschließlich geringe Salinitäten wurden bei Strömungsrichtungen aus Süd-Süd-West (Strömungsrichtung: $0-45^\circ$) gemessen, die höchsten Salinitäten traten bei Strömungen aus Ost (Strömungsrichtung: 270°) und aus West (Strömungsrichtung: 90°) auf. Dies spricht hingegen für den geringen Warnoweinfluß

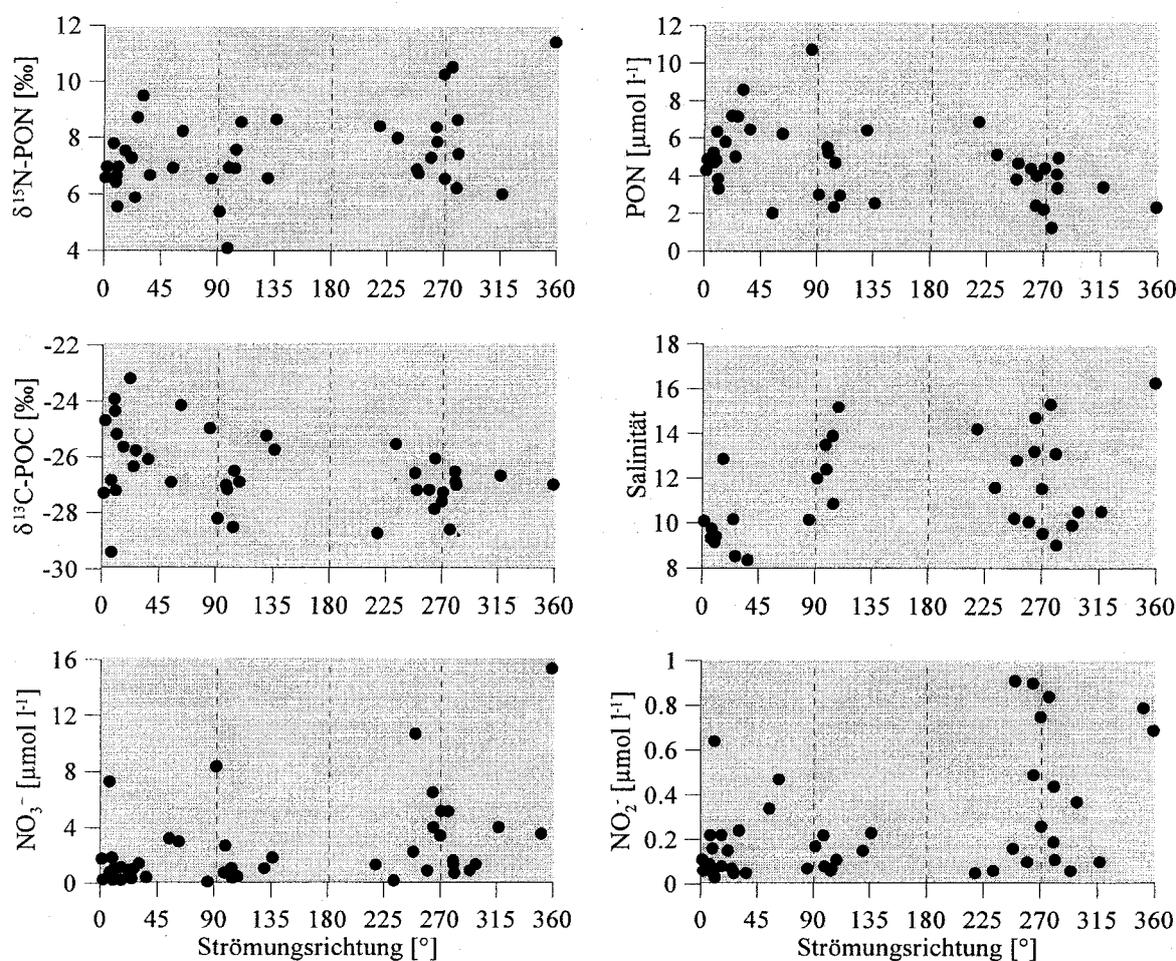


Abb. 20: $\delta^{15}\text{N}$ -Werte und Konzentrationen des SPON, $\delta^{13}\text{C}$ -Werte und Salinität der Proben von Mai 1995 bis Juni 1996 am Meßsteg Warnemünde aufgetragen gegen die Strömungsrichtung

an dieser Station. Die $\delta^{15}\text{N}$ -SPON-Werte waren nicht mit der Strömungsrichtung korreliert. Dagegen waren die PON-Konzentrationen bei Strömungen aus Süd-West (Strömungsrichtung: 45°) leicht erhöht. Erhöhte NO_2^- - und leicht erhöhte NO_3^- -Konzentrationen traten bei Strömungen aus Nord (Strömungsrichtung: 180°) bei relativ hohen Salinitäten, also wahrscheinlich Küstenauftrieb, auf. Es ließen sich keine Abhängigkeiten zwischen den NH_4^+ -, Phosphat- und Silikatkonzentrationen zur Strömungsrichtung feststellen.

Die $\delta^{15}\text{N}$ -SPON-Werte waren bei höchsten Salinitäten, geringsten Temperaturen und niedrigsten Chlorophyll a-Konzentrationen am höchsten (nicht dargestellt). Zur Cyanobakterienkonzentration konnte keine Abhängigkeit des $\delta^{15}\text{N}$ -SPON-Wertes festgestellt werden. Ebenfalls die DIN-Konzentrationen zeigten keine Korrelation zu den $\delta^{15}\text{N}$ -SPON-Werten.

3.2 Experimente

3.2.1 Veränderung der natürlichen Stickstoffisotopensignatur

3.2.1.1 V1: Inkubation von POM aus dem Greifswalder Bodden in Ostseewasser

Bei der Inkubation von POM aus dem Greifswalder Bodden (Aufbau des Experiments s. 2.3.14, Tab. 5, Tab. 6) fand man die stärksten Änderungen innerhalb der ersten 8 Tage (Abb. 21). Man kann den Verlauf der $\delta^{15}\text{N}$ -PON-Werte in drei Phasen einteilen, die durch die Änderung anderer Variablen unterstützt werden: In den ersten vier Tagen (Phase I) waren die $\delta^{15}\text{N}$ -PON-Werte relativ gleichbleibend, danach stiegen sie bis zum achten Tag von 14.5 auf 17.5 ‰ an (Phase II). In der dritten Phase (III) fand man wieder sinkende Werte, die bis auf Werte unter die Anfangswerte von durchschnittlich 14 ‰ abfielen. Diese Phaseneinteilung wurde durch die Änderungen verschiedener Variablen unterstützt, zum einen durch die bakteriellen Variablen (Bakterienzahl und -biomasse (nicht dargestellt), Leucininkorporationsrate, Anteil des Bakterienstickstoffs am PON) sowie den $\delta^{13}\text{C}$ -POC-Werten (nicht dargestellt), zum anderen durch Qualitätsvariablen (PON-Konzentration, C/N-Verhältnisse und partikuläres Protein) und durch die Änderungen einiger gelöster Verbindungen (Konzentration an gelösten Aminosäuren, DON und DOC und DOC/DON-Verhältnisse). Während die mit den Bakterien verbundenen Variablen und die $\delta^{13}\text{C}$ -POC-Werte sowie die PON-, und Proteinkonzentrationen in der ersten Phase anstiegen, sanken die Konzentrationen der gelösten Verbindungen und die POC/PON-Verhältnisse, wobei die DON und DOC-Konzentrationen zunächst einen leichten Anstieg aufwiesen (Abb. 21). In der zweiten Phase, in der die $\delta^{15}\text{N}$ -PON-Werte stiegen, fand man dagegen Änderungen der oben angeführten Variablen, die entgegen denen in der ersten Phase verliefen. So fielen die mit den Bakterien verbundenen Variablen, die PON-, Protein- und Kohlenhydratkonzentrationen und die $\delta^{13}\text{C}$ -POC-Werte drastisch ab, wogegen die Konzentrationen an DON- und gelösten Aminosäuren dagegen stiegen wie auch die POC/PON-Verhältnisse an. Die DOC/DON-Verhältnisse hingegen nahmen ab. Die dritte Phase, in der die $\delta^{15}\text{N}$ -PON-Werte wieder abfielen, war durch sehr geringe Änderungen der anderen genannten Variablen gekennzeichnet. Die $\delta^{13}\text{C}$ -POC-Werte stiegen bis zum 18. Tag an, blieben dann relativ konstant.

Annähernd diesem dreiphasigen Verlauf entsprechend waren die Schwankungen in der Konzentration der partikulären Kohlenhydrate und der gelösten Monosaccharide (PETRY in Vorbereitung). Die Kohlenhydratkonzentrationen stiegen am zweiten Tag leicht an (von durchschnittlich

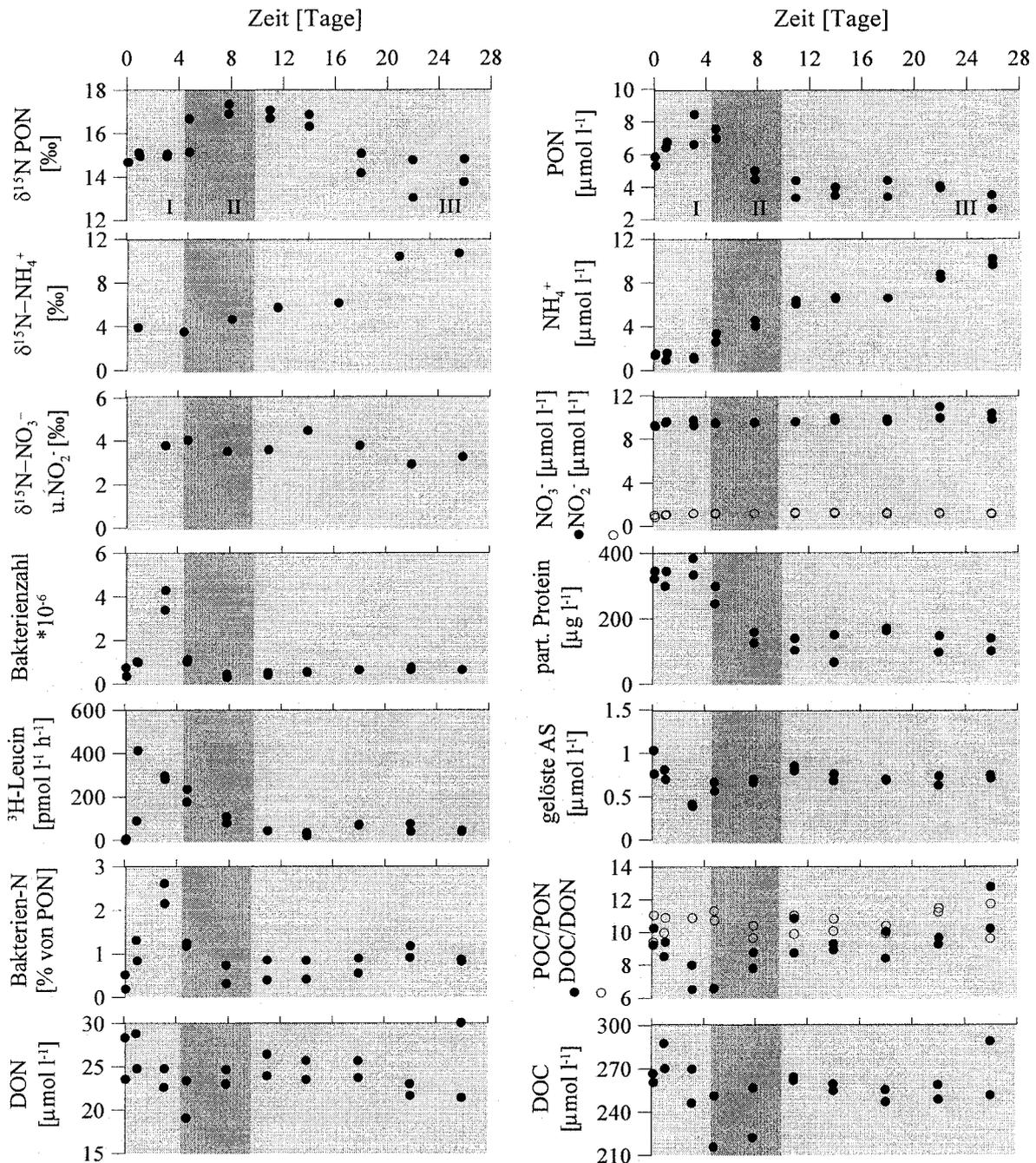


Abb. 21: Zeitlicher Verlauf der $\delta^{15}\text{N}$ -Werte und der Konzentrationen des PON, des DOM \ddagger und des DIN, der Bakterienzahl, der Thymidininkorporation \ddagger , des prozentualen Anteils bakteriellen Stickstoffs am PON sowie des partikulären Proteins \ddagger und der gelösten Aminosäuren \ddagger und der POC/PON-Werte in V1, Einteilung in 3 Phasen (I, II, III) (s. Text), zur Verdeutlichung grau unterlegt
 \ddagger Daten aus PETRY (in Vorbereitung)

220 auf durchschnittlich 230 $\mu\text{mol l}^{-1}$), fielen bis zum vierten Tag steil (auf durchschnittlich 180 $\mu\text{mol l}^{-1}$), danach leicht ab (auf 150 $\mu\text{mol l}^{-1}$), während die Konzentration der gelösten Monosac-

charide von anfänglich $2 \mu\text{mol l}^{-1}$, nach dem zweiten Tag bis zum fünften Tag auf $1.5 \mu\text{mol l}^{-1}$ fielen und bis Versuchsende zwischen etwa 1.5 und $1.8 \mu\text{mol l}^{-1}$ schwankten. Die DIN-Konzentrationen und $\delta^{15}\text{N}$ -DIN-Werte dagegen zeigten keine in diese drei Phasen passende Verläufe. Sowohl in der Konzentration als auch im $\delta^{15}\text{N}$ - NH_4^+ -Wert war ab der zweiten Phase ein Anstieg zu erkennen (um ca. $10 \mu\text{mol l}^{-1}$ bzw. 7‰), die Nitrat- und die Nitritkonzentration dagegen blieben annähernd gleich. Der $\delta^{15}\text{N}$ -Nitrat-Nitrit-Wert zeigte keine Tendenz und schwankte zwischen 3 und 5‰ .

Betrachtet man die Zunahme der verschiedenen Stickstoff“pools“ PON, DON und DIN (Abb. 22), erkennt man in den ersten 8 Tagen in etwa gegensätzliche Verläufe von PON und DON. DIN hingegen stieg während der gesamten Versuchsdauer an. Durch die Meßfehler in den einzelnen Variablen bedingt, schwankte die Summe der Zunahmen in den drei „Pools“ zwischen -4 und $5 \mu\text{mol l}^{-1}$ Stickstoff und die Summe der „Pools“ (nicht dargestellt) lag zwischen 40 und $48 \mu\text{mol l}^{-1}$.

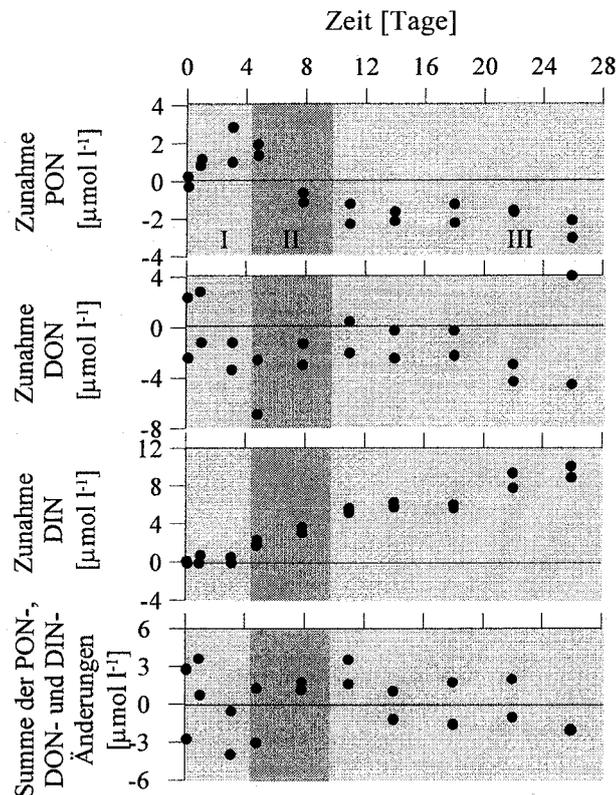


Abb. 22: Zunahme von PON, DON und DIN verglichen mit dem Anfangswert in V1 sowie die Summe der Änderungen dieser Variablen über die Versuchsdauer

3.2.1.2 V2: Inkubation von POM aus dem Greifswalder Bodden in Ostseewasser unter oxischen und anoxischen Inkubationsbedingungen

Dieses Experiment wurde parallel zum Experiment V1 durchgeführt, um den Einfluß des Sauerstoffs auf den Verlauf der gemessenen Variablen zu untersuchen. In diesem Ansatz wurden

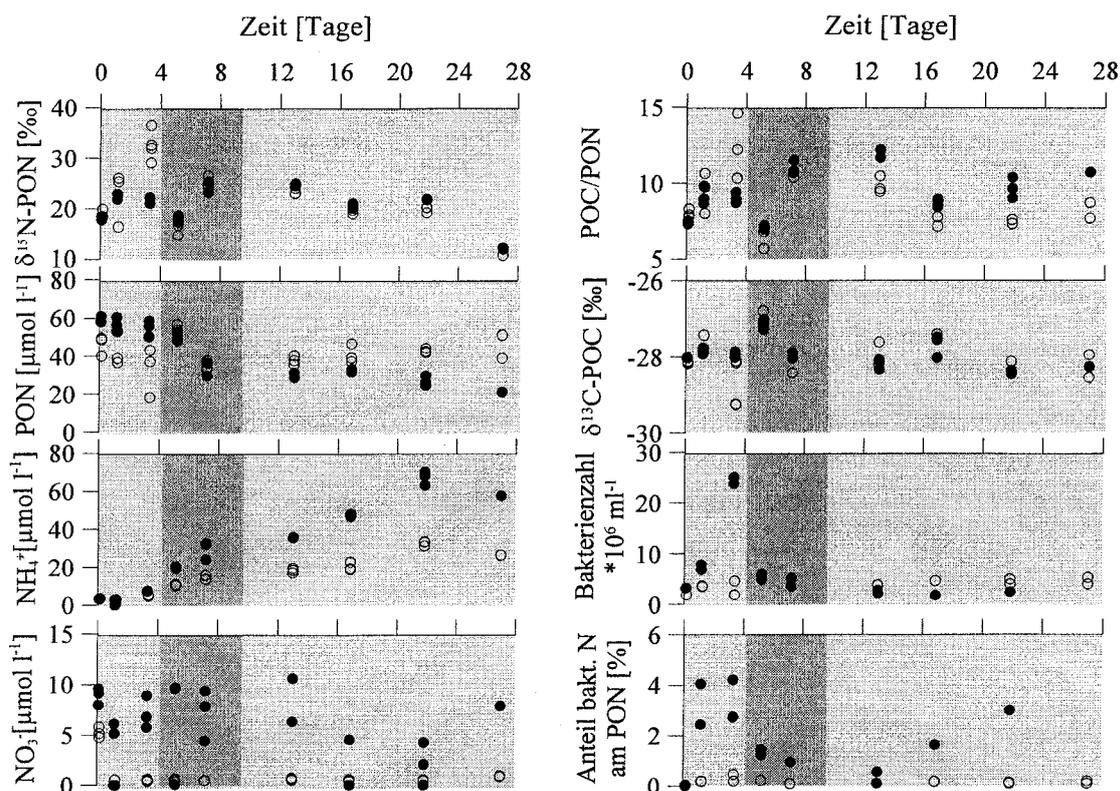


Abb. 23: Zeitlicher Verlauf des $\delta^{15}\text{N}$ -PON-Wertes, der PON-, NH_4^+ und NO_3^- -Konzentrationen, des POC/PON Verhältnisses, des $\delta^{13}\text{C}$ -POC-Wertes, der Bakterienzahl und des Anteils bakteriellen Stickstoffs am Gesamt-PON im Experiment V2: Inkubation unter oxischen Bedingungen (V2_{ox}): geschlossene Symbole und unter anoxischen Bedingungen (V2_{anox}): offene Symbole, unterlegt wie in V1

jedoch wesentlich höhere Konzentrationen POM (aus dem Greifswalder Bodden) eingesetzt, da das Experiment zur Aufrechterhaltung anoxischer Bedingungen in Winklerflaschen mit geringeren Volumina durchgeführt wurde (s. 2.3.14, Tab. 5). Zum Vergleich mit Experiment V1 wurden in Abb. 23 dieselben Tage unterlegt, die den dreiphasigen Verlauf des Experiments V1 (Abb. 21) kennzeichneten. Auch in diesem Experiment wurden sowohl im Ansatz unter oxischen Inkubationsbedingungen (V2_{ox}) wie auch unter anoxischen Bedingungen (V2_{anox}) die stärksten Änderungen der meisten gemessenen Variablen in den ersten 8 Tagen beobachtet (Abb. 23). Der Verlauf der $\delta^{15}\text{N}$ -Werte des partikulären Materials war in beiden Ansätzen bis auf den dritten Probenahmezeitpunkt fast gleich. An diesem Tag wurden auch starke Unterschiede zwischen oxischer und anoxischer Inkubation in den POC/PON-Verhältnissen sowie in der Bakterienzahl gemessen. Die $\delta^{15}\text{N}$ -PON-Werte, die anfänglich bei 19 ‰ lagen, nahmen zunächst zu, in V2_{ox} bis zum zweiten Tag auf ca. 22 ‰, in V2_{anox} bis zum dritten Tag auf ca. 30 ‰. Danach fielen sie am fünften Tag wieder auf etwa den Anfangswert ab, stiegen am siebten Tag leicht an, und nahmen bis zum Versuchsende auf ein Minimum von ca. 10 ‰ ab. Einen sehr ähnlichen Verlauf zeigten auch die POC/PON-Verhältnisse. Die Änderung PON-Konzentrationen zeigte bis auf die in beiden Ansätzen auftretende Abnahme zwischen vierten und fünften Probenahmezeitpunkt, die mit einem Anstieg in den $\delta^{15}\text{N}$ -PON-Werten sowie den POC/PON-Verhältnissen zusammenfiel, keine

eindeutigen Tendenzen. Die $\delta^{13}\text{C}$ -POC-Werte schwankten um -28‰ , lagen am dritten Tag jedoch 1‰ höher. Die Bakterienzahlen stiegen wie in Experiment V1 zunächst an, im oxischen Ansatz stärker und länger als im anoxischen und fielen dann wieder auf die Anfangswerte. Die Ammoniumkonzentration stieg sowohl im oxischen als auch im anoxischen Ansatz an, im oxischen jedoch stärker (von ca. 3 auf $65\ \mu\text{mol l}^{-1}$) als im anoxischen (von ca. 3 auf $30\ \mu\text{mol l}^{-1}$). Die Nitratkonzentration schwankte in $V2_{\text{ox}}$ stark. In $V2_{\text{anox}}$ fiel sie am zweiten Tag auf einen Wert um 0 . Die Nitritkonzentration (nicht gezeigt) lag in $V2_{\text{ox}}$ um $1\ \mu\text{mol l}^{-1}$ in $V2_{\text{anox}}$ stieg sie am zweiten Tag auf ca. $3\ \mu\text{mol l}^{-1}$, fiel dann auf Werte um $0\ \mu\text{mol l}^{-1}$ ab.

3.2.1.3 V3: Inkubation von kultivierten Cyanobakterien in Wasser aus der Gotlandsee (200 m Tiefe)

In diesem Experiment sollte der Abbau von Cyanobakterien in tieferen Wasserschichten der Gotlandsee simuliert werden. Im Verlauf der Inkubation von Cyanobakterien in Wasser aus 200 m Tiefe der Gotlandsee (Februar 1998, suboxisch: ca. $13\ \mu\text{mol l}^{-1}$ Sauerstoff) beobachtete man einen Anstieg des $\delta^{15}\text{N}$ -Wertes im partikulären Material von -4.2 bis ca. -2.5‰ (Abb. 24).

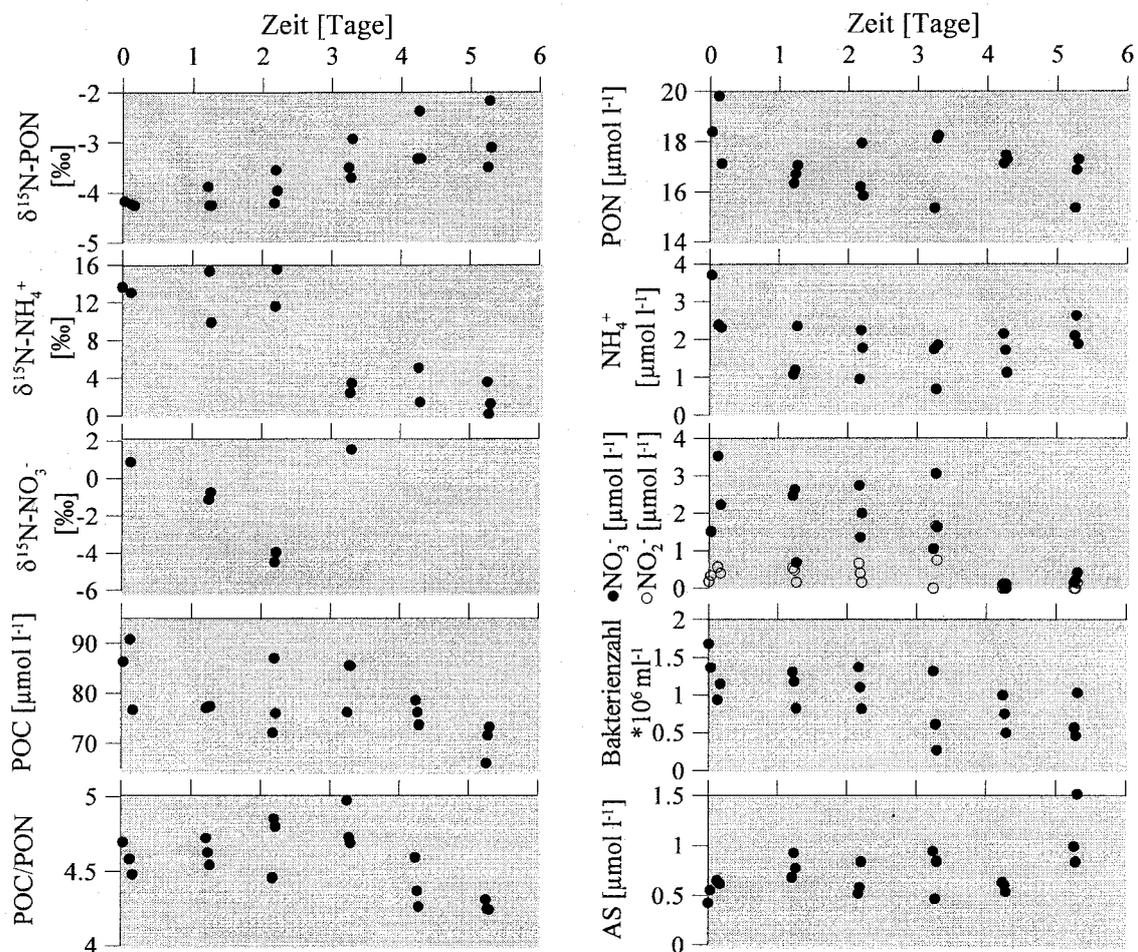


Abb. 24: Zeitlicher Verlauf des $\delta^{15}\text{N}$ -Wertes von PON und DIN, der PON-, POC-, NH_4^+ , NO_3^- - und NO_2^- - und Aminosäurekonzentrationen, des POC/PON Verhältnisses und der Bakterienzahl (ohne Cyanobakterien) im Experiment V3

Die sehr leichten $\delta^{15}\text{N}$ -PON-Werte kamen durch die Aufzucht der Cyanobakterien in Kulturmedium aus synthetisch hergestellten DIN zustande. Die PON- und POC-Konzentrationen fielen hingegen während des Experiments leicht ab. Die in den ersten 2 Tagen isotopisch relativ schweren $\delta^{15}\text{N}$ -Werte des Ammoniums fielen am dritten Tag drastisch ab, während sich die Ammoniumkonzentrationen wenig änderten, nur am ersten Tag leicht abnahmen. Die $\delta^{15}\text{N}$ - NO_3^- -Werte nahmen in den ersten drei Tagen ab. Am vierten Tag, mit der Abnahme der $\delta^{15}\text{N}$ - NH_4^+ -Werte einhergehend, stieg der $\delta^{15}\text{N}$ - NO_3^- -Wert jedoch wieder an. Die Nitratkonzentration fiel nach diesem Tag auf Werte nahe der Nachweisgrenze. Die POC/PON-Verhältnisse änderten sich wenig, stiegen in den ersten vier Tagen leicht an, fielen dann wieder ab. Die Zellzahl der Bakterien mit Ausnahme der Cyanobakterien lag bei $1 \cdot 10^6 \text{ ml}^{-1}$. Der Stickstoff dieser Bakterienbiomasse machte einen Anteil von ca. 0.06 bis 0.18 % des gesamten PON aus. Gelöste Aminosäuren waren in geringer Konzentration während des gesamten Experiments vorhanden. Der Sauerstoffgehalt wurde nur zu Versuchsbeginn und am Ende gemessen und lag am Versuchsende bei $4 \mu\text{mol l}^{-1}$ (Beginn $13 \mu\text{mol l}^{-1}$).

3.2.1.4 V4: Inkubation von POM aus der euphotischen Zone des SO-Atlantiks, GeoB 4502

POM aus der euphotischen Zone (20 m) des SO-Atlantiks (Station GeoB 4502) wurde über einen Zeitraum von 7 Tagen inkubiert, um den Abbau des suspendierten Materials in der Wassersäule

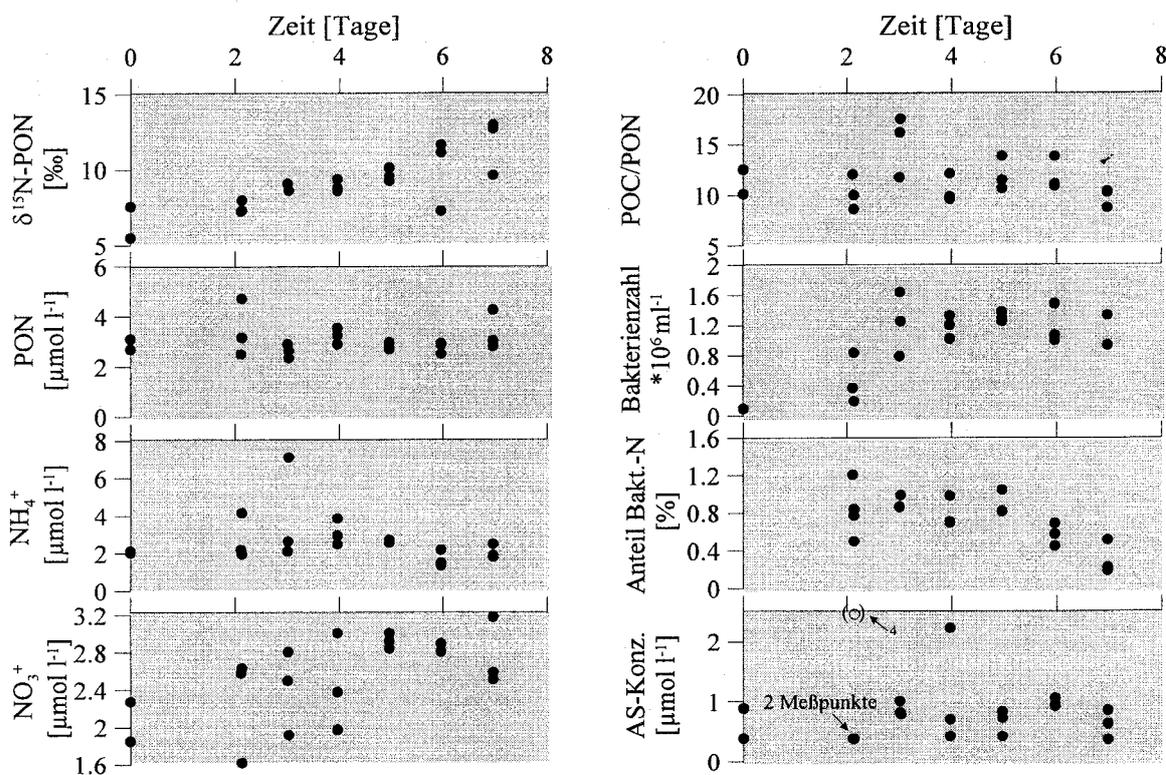


Abb. 25: Zeitlicher Verlauf der $\delta^{15}\text{N}$ -PON-Werte und der Konzentrationen des PON und des DIN, der POC/PON-Werte, der Bakterienzahl, des Anteils an Bakterien-N am Gesamt-N und der Aminosäurekonzentration bei der Inkubation von POM des SO-Atlantiks (Station GeoB 4502) im Experiment V4

zu simulieren. Die $\delta^{15}\text{N}$ -PON-Werte zeigten einen kontinuierlichen Anstieg von ca. 7 auf ca. 12 ‰ (Abb. 25). Die PON-Konzentration schwankte dabei nur gering. Auch der Verlauf der Ammonium- und Nitratkonzentrationen zeigten keine Tendenz. Die POC/PON-Verhältnisse lagen am dritten Tag relativ hoch, schwankten sonst nur geringfügig. Die Bakterienzahl stieg bis zum dritten Tag von ca. $0.2 \cdot 10^6 \text{ ml}^{-1}$ zu Versuchsbeginn auf ca. 1 bis $1.5 \cdot 10^6 \text{ ml}^{-1}$ an. In dieser Größenordnung blieb sie bis Versuchsende. Die Konzentration der gelösten Aminosäuren variierte nur gering. Die $\delta^{13}\text{C}$ -POC-Werte zeigten große Abweichungen in den Parallelen (ca. 2 ‰), jedoch war keine Tendenz im Versuchsverlauf zu erkennen.

3.2.1.5 V5: Inkubation von Sediment des SO-Atlantiks, GeoB 4501

Oberflächensediment (0-3 cm Tiefe) des SO-Atlantiks der küstennahen Station GeoB 4501 wurde über einen Zeitraum von 8 Tagen inkubiert, um die Auswirkungen der Abbauprozesse auf die Stickstoffisotopensignatur der Sedimente mit noch relativ labilem organischen Material zu untersuchen. Es war ein Anstieg der $\delta^{15}\text{N}$ -PON-Sediment-Werte von 8 auf 9.2 ‰ zu erkennen, während die $\delta^{15}\text{N}$ -Werte des Ammoniums bei stark ansteigender Konzentration annähernd gleichbleibend bei 11 ‰ lagen (Abb. 26). Die C/N-Verhältnisse änderten sich nach einer Abnahme am zweiten Probenahmezeitpunkt kaum. Auch in den prozentualen Anteilen von Stickstoff und organischen Kohlenstoff

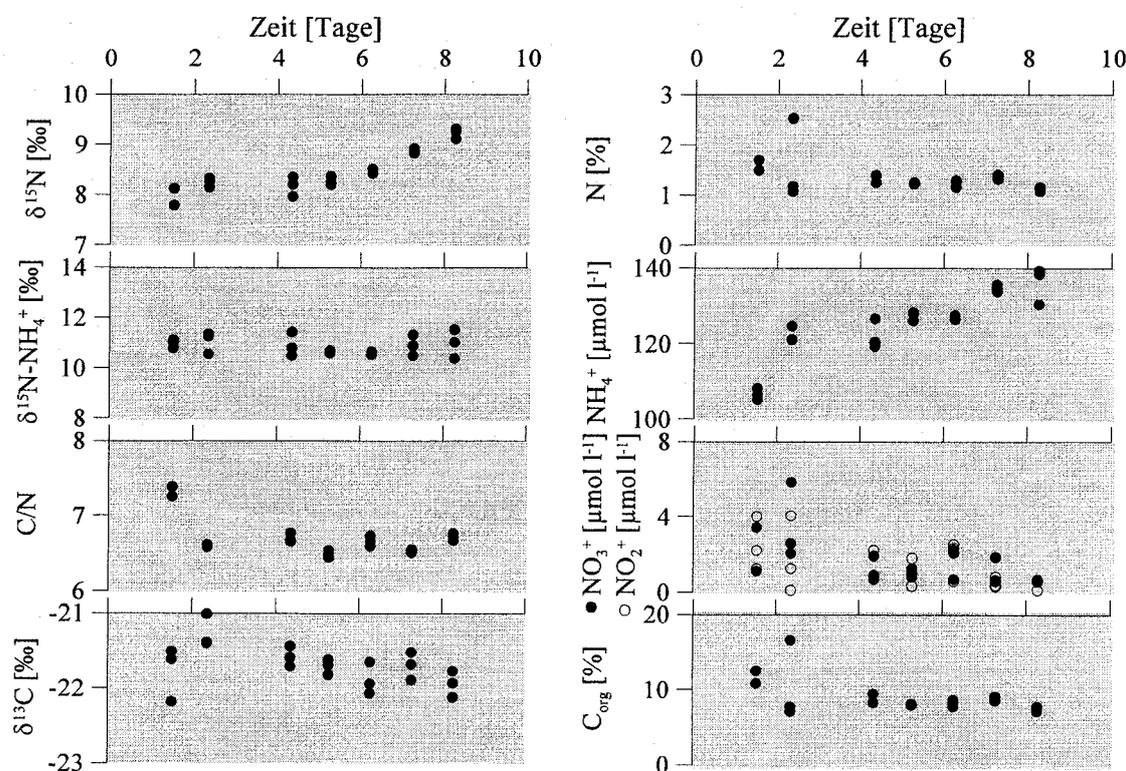


Abb. 26: Zeitlicher Verlauf der $\delta^{15}\text{N}$ -Sediment-Werte, der C/N-Verhältnisses, des $\delta^{13}\text{C}$ -Wertes und des prozentualen Anteils an Stickstoff und organischem Kohlenstoff am Trockengewicht des Sediments sowie der $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ -Werte und der Konzentrationen von NH_4^+ , NO_3^- und NO_2^- im Überstandswasser (Station GeoB 4501) im Experiment V5

schem Kohlenstoff am Sediment-Trockengewicht wurden die höchsten Werte zu Versuchsbeginn gemessen. Die Nitrat- und die Nitritkonzentration schwankten während des Experiments. Die $\delta^{13}\text{C}$ -POC-Werte stiegen vom ersten auf den zweiten Tag, fielen dann wieder ab.

Zusammenfassung der Ergebnisse der Experimente mit natürlicher Stickstoffisotopensignatur:

In den hier dargestellten Experimenten erkennt man einen Anstieg der $\delta^{15}\text{N}$ -PON-Werte zumindest in einem kurzen Zeitraum der Inkubation. In V1 (3.2.1.1), V2_{ox} und V2_{anox} (3.2.1.2) (Tab. 5) ging dieser mit einer Abnahme in der PON-Konzentration, einer Zunahme im POC/PON-Verhältnis sowie einer Zunahme der NH_4^+ -Konzentration einher. Dies ließ sich jedoch nicht in den anderen Experimenten reproduzieren. Auch in V5 fand man mit dem Anstieg des $\delta^{15}\text{N}$ -Sedimentwertes auch einen Anstieg in der Ammoniumkonzentration (Tab. 9).

Es konnte kein allgemeiner Zusammenhang zwischen dem $\delta^{15}\text{N}$ - NH_4^+ -Wert und dem $\delta^{15}\text{N}$ -PON-Wert oder der NH_4^+ -Konzentration gefunden werden. Bei der Inkubation von POM aus dem Greifswalder Bodden (V1) trat eine Zunahme des $\delta^{15}\text{N}$ - NH_4^+ -Wertes zusammen mit einer Abnahme im $\delta^{15}\text{N}$ -PON-Wert und einem Anstieg in der NH_4^+ -Konzentration auf, während man bei der Inkubation von Cyanobakterien (V3) leichte $\delta^{15}\text{N}$ - NH_4^+ -Werte im Zusammenhang mit schweren $\delta^{15}\text{N}$ -PON-Werten und sehr leichtem Ansteigen der NH_4^+ -Konzentration fand (Tab. 10). Gleichbleibende $\delta^{15}\text{N}$ - NH_4^+ -Werte verbunden mit ansteigenden $\delta^{15}\text{N}$ -PON-Werten und einem starken Anstieg in der NH_4^+ -Konzentration wurden bei der Inkubation von Sediment (V5) gefunden. In V2 (Inkubation von POM aus dem Greifswalder Bodden unter oxidischen und anoxischen Bedingungen) ist zu erkennen, daß die Menge an freigesetzten NH_4^+ sich nicht direkt auf den $\delta^{15}\text{N}$ -PON-Wert auswirkt.

Tab. 9: Relative Änderung der PON-Konzentration, des POC/PON-Verhältnisses und der NH_4^+ -Konzentration während des Versuchszeitraums, in dem der $\delta^{15}\text{N}$ -PON-Wert anstieg

Experiment	$\delta^{15}\text{N}$ -PON	PON-Konz.	POC/PON	NH_4^+ -Konz.
V1	↑	↓	↑	↑
V2 _{ox}	↑	↓	↑	↑
V2 _{anox}	↑	↓	↑	↑
V3	↑	→ bis schwach ↓	↑ dann ↓	schwach ↓ dann schwach ↑
V4	↑	→	→	→
V5	↑	→	→	↑

Tab. 10: Änderungen der $\delta^{15}\text{N}$ -PON-Werte und der NH_4^+ -Konzentration im Verhältnis zur Änderung der $\delta^{15}\text{N}$ - NH_4^+ -Werte

Experiment	$\delta^{15}\text{N}$ - NH_4^+	$\delta^{15}\text{N}$ -PON	NH_4^+ -Konz.
V1	↑	↓	↑
V3	↓	↑	schwach ↑
V5	→	↑	↑

3.2.2 Markerexperimente

Da NH_4^+ als reduzierte Stickstoffverbindung von Bakterien vielfach zur Deckung ihres Stickstoffbedarfs aufgenommen wird und aufgrund der geringen molekularen Masse bei der Aufnahme von NH_4^+ durch Bakterien stark fraktioniert wird (DELWICHE & STEYN 1970, HOCH et al. 1996), kann die Rolle des NH_4^+ als kritisch betrachtet werden. Zudem ist die in anoxischen Wasserkörpern vorkommende Anreicherung von NH_4^+ ein starkes Unterscheidungsmerkmal hinsichtlich der Stickstoffverfügbarkeit gegenüber oxischen Wasserkörpern. Deshalb wurden Markerexperimente zum Verhalten des NH_4^+ bzw. der Aufnahme durch Bakterien durchgeführt. Im folgenden werden die Experimente dargestellt, in denen die NH_4^+ -Aufnahmerate mit Hilfe von $^{15}\text{NH}_4^+$ -Zugabe ermittelt wurde. Diese Experimente sollen das Ausmaß an NH_4^+ -Aufnahme in den entsprechenden Experimenten mit natürlicher Isotopensignatur bzw. in den Seegebieten aufzeigen, um Einschätzungen zum Einfluß der NH_4^+ -Aufnahme auf die Änderung der $\delta^{15}\text{N}$ -Werte des POM machen zu können.

3.2.2.1 $V_{\text{Tr}1}$: Bestimmung der NH_4^+ -Aufnahmerate beim Abbau von POM unter oxischen und anoxischen Bedingungen

In diesem Experiment, das ein Parallelexperiment zu V2 darstellt, wurden die bakteriellen Aufnahmeraten von Ammonium bei der Inkubation unter oxischen Bedingungen ($V_{\text{Tr}1\text{ox}}$) und unter anoxischen Bedingungen ($V_{\text{Tr}1\text{anox}}$) gemessen (Abb. 27). Die NH_4^+ -Konzentration lag zu Versuchsbeginn bei $2 \mu\text{mol l}^{-1}$, fiel jedoch in beiden Ansätzen während des Versuchs ab. Bei der oxischen Inkubation sank sie während der ersten 5 Stunden auf eine Konzentration von ca. $1 \mu\text{mol l}^{-1}$, nach 10 Stunden war kein NH_4^+ mehr nachweisbar. Bei der anoxischen Inkubation fiel

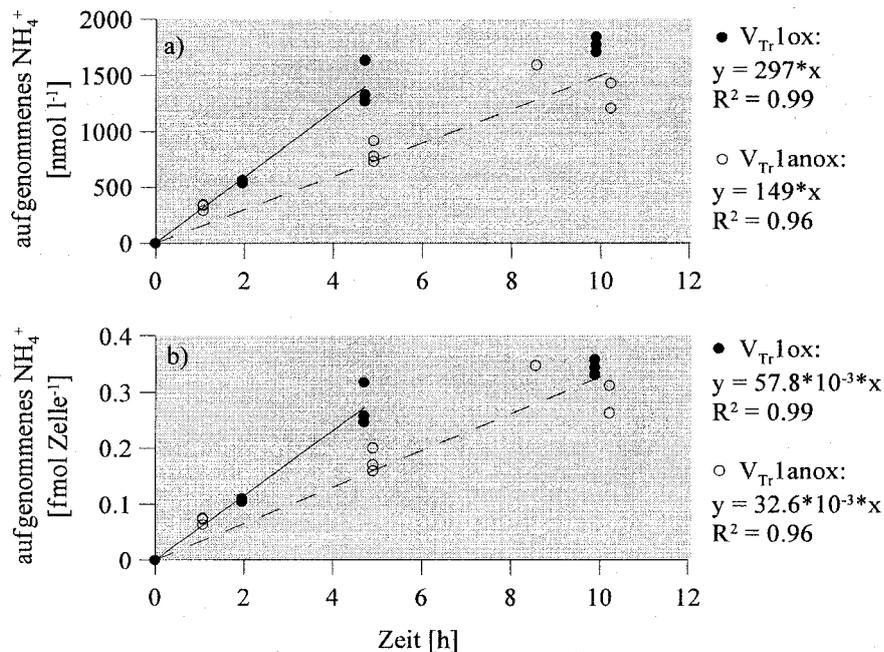


Abb. 27: Zeitlicher Verlauf der Ammoniumaufnahme im Experiment $V_{\text{Tr}1}$; $V_{\text{Tr}1\text{ox}}$: oxische Inkubation, $V_{\text{Tr}1\text{anox}}$: anoxische Inkubation; a) Aufnahmerate pro Liter, b) Aufnahmerate pro Bakterienzelle

die NH_4^+ -Konzentration innerhalb 10 Stunden auf $1.5 \mu\text{mol l}^{-1}$. Die Aufnahme in $V_{\text{Tr}1_{\text{ox}}}$ betrug ca. $297 \text{ nmol l}^{-1} \text{ h}^{-1}$, wobei wegen der abfallenden NH_4^+ -Konzentration nur die Aufnahme in den ersten 5 Stunden berücksichtigt wurde, in $V_{\text{Tr}1_{\text{anox}}}$ ca. $149 \text{ nmol l}^{-1} \text{ h}^{-1}$ (Abb. 27), das entspricht 5.8 bzw. $3.3 \cdot 10^{-2} \text{ fmol h}^{-1}$ pro Bakterienzelle. Die PON-Konzentration lag in beiden Ansätzen zwischen 55 und $65 \mu\text{mol l}^{-1}$, der C/N-Wert zwischen 8 und 10. Die Bakterienzahl lag im betrachteten Zeitraum durchschnittlich bei $4 \cdot 10^6 \text{ ml}^{-1}$, stieg in $V_{\text{Tr}1_{\text{ox}}}$ jedoch bei 10 Stunden auf $8 \cdot 10^6 \text{ ml}^{-1}$ an.

3.2.2.2 $V_{\text{Tr}2}$: Messung der NH_4^+ -Aufnahmerate in Wasser der Gotlandsee aus 200m Wassertiefe

Im Wasser der Gotlandsee aus 200 m Tiefe im Oktober 1997 betrug die Aufnahmeraten von Ammonium in drei Ansätzen an drei aufeinanderfolgenden Tagen ($V_{\text{Tr}2a}$, $V_{\text{Tr}2b}$, $V_{\text{Tr}2c}$) 10 bis $14 \text{ nmol l}^{-1} \text{ h}^{-1}$ (Abb. 28a). Die niedrigste Aufnahmerate wurde im ersten experimentellen Ansatz ($V_{\text{Tr}2a}$) gemessen. Die Ammoniumkonzentration betrug in $V_{\text{Tr}2a}$ zwischen 5.5 und $7.5 \mu\text{mol l}^{-1}$, in $V_{\text{Tr}2b}$ und $V_{\text{Tr}2c}$ 5 bis $5.5 \mu\text{mol l}^{-1}$. Die Bakterienzahlen lagen zwischen 0.75 bis $1 \cdot 10^6 \text{ ml}^{-1}$, wobei die niedrigste Anzahl in $V_{\text{Tr}2a}$ auftrat. Berechnet man die Aufnahmeraten jedoch pro Bakterienzelle, fand man in allen 3 Ansätzen annähernd gleiche Aufnahmeraten, die bei $1.4 \cdot 10^{-2} \text{ fmol Zelle}^{-1} \text{ h}^{-1}$ lagen (Abb. 28b). Der Gehalt an PON lag in $V_{\text{Tr}2a}$ bei $2 \mu\text{mol l}^{-1}$, in $V_{\text{Tr}2b}$ und $V_{\text{Tr}2c}$ dagegen zwischen 1 und $1.5 \mu\text{mol l}^{-1}$. Die C/N-Verhältnisse hatten in allen Ansätzen Werte um 7, schwankten jedoch in $V_{\text{Tr}2a}$ zwischen 5 und 8.

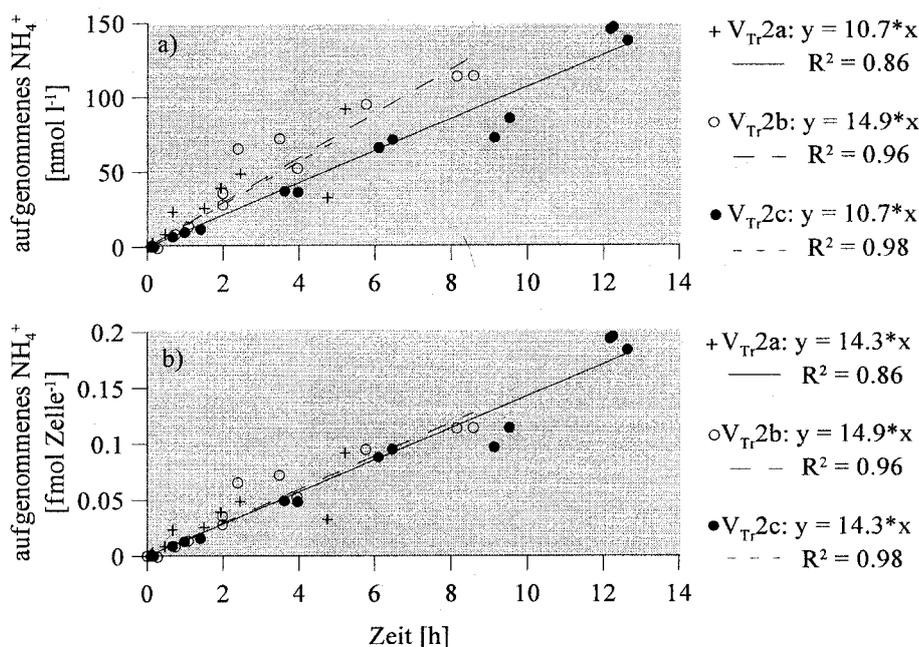


Abb. 28: Aufnahmeraten von Ammonium in 200 m Wassertiefe in der Gotlandsee, St. 271 durchgeführt in 3 gleichen Ansätzen an 3 aufeinanderfolgenden Tagen im Oktober 1997, a) die gemessenen Raten pro Liter, b) pro Bakterienzelle

3.2.2.3 V_{Tr}3: Messung der NH₄⁺-Aufnahmerate in Wasser aus 90 m Tiefe des SO-Atlantiks

Die Aufnahmerate von NH₄⁺ in Wasser aus dem SO-Atlantik der Station GeoB 4501 aus der Sauerstoffminimumzone in 90 m Wassertiefe betrug im April 1997 ca. 1.8 nmol l⁻¹ h⁻¹ (Abb. 29a). Da jedoch kein linearer Anstieg zu erkennen ist, kann man davon ausgehen, daß bei der Inkubation ein Verdünnungseffekt des ¹⁵N-Markers durch freigesetztes ¹⁴NH₄⁺ auftrat. Deshalb sollen nur die ersten 9 Stunden betrachtet werden. Die Aufnahmerate betrug in dem genannten Zeitraum 2.8 nmol l⁻¹ h⁻¹. Die Ammoniumkonzentration betrug ca. 7 µmol l⁻¹, Die Bakterienzahl lag bei 5*10⁵ ml⁻¹. Die NH₄⁺-Aufnahmerate pro Bakterienzelle war ca. 0.36*10⁻⁶ fmol h⁻¹ bzw. bei Berücksichtigung nur der ersten 9 Stunden ca. 0.56*10⁻⁶ fmol h⁻¹ (Abb. 29b). Die PON-Menge betrug 1 bis 1.5 µmol l⁻¹.

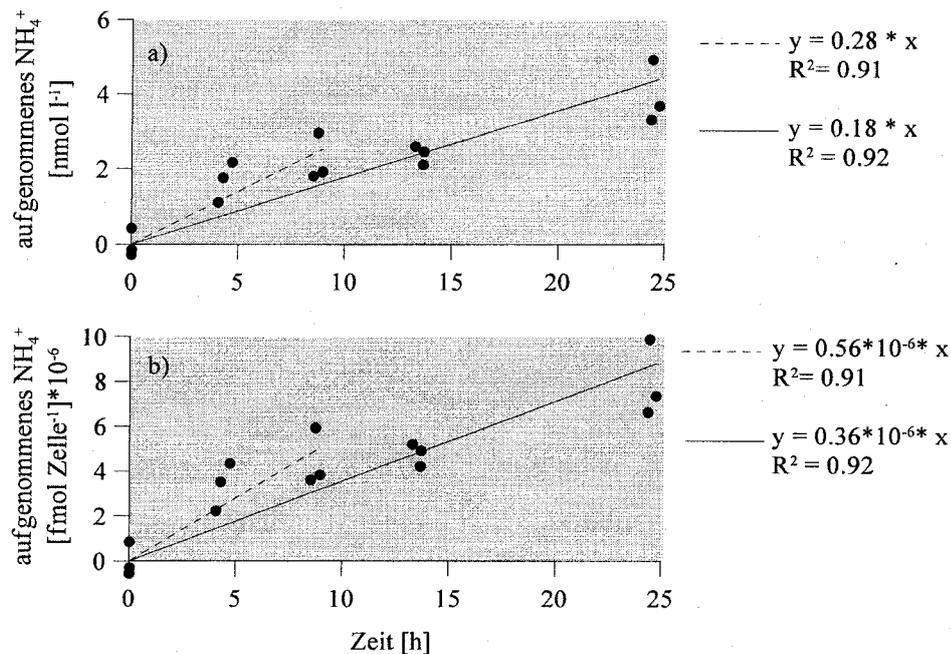


Abb. 29: Aufnahmeraten von Ammonium an der Station GeoB 4501 (SO-Atlantik) in 90 m Wassertiefe, im Sauerstoffminimum a) Ammoniumaufnahme pro Liter, b) pro Bakterienzelle; Aufnahmerate über den gesamten Inkubationszeitraum berechnet: durchgezogene Linie, über die ersten 9 Stunden berechnet: unterbrochene Linie

3.2.2.4 V_{Tr}4: Messung der NH₄⁺-Aufnahmerate im Sediment des SO-Atlantiks aus 100 m Wassertiefe

In Experiment V_{Tr}4 sollte die bakterielle NH₄⁺-Aufnahme im Sediment untersucht werden, um das Ausmaß des Einflusses von dabei auftretenden Fraktionierungsprozessen auf den $\delta^{15}\text{N}$ -Sediment-Wert zu untersuchen. Die Aufnahmerate betrug ca. $5.9 * 10^{-3}$ nmol mg⁻¹ Trockengewicht (Abb. 30). Die Ammoniumkonzentration im überstehenden Wasser schwankte zwischen 60 und 80 µmol l⁻¹. Der Anteil an Stickstoff im Sediment betrug ca. 0.4 %, das C/N-Verhältnis ca. 7.

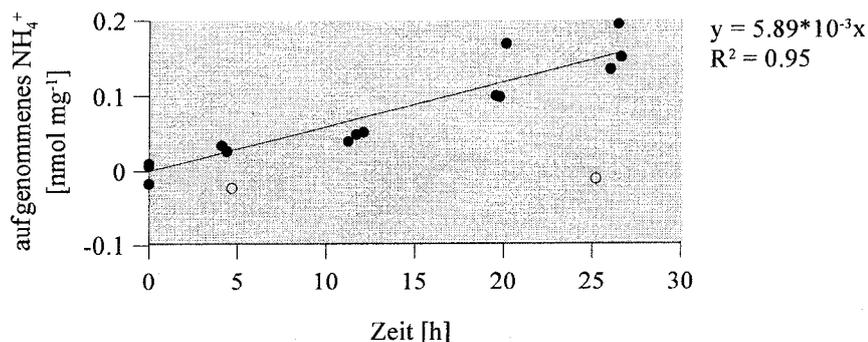


Abb. 30: Aufnahme rate von Ammonium im Sediment vom namibianischen Schelf, GeoB 4501 auf das Sediment-Trockengewicht bezogen (geschlossene Symbole), Blindwert: offene Symbole

3.2.2.5 $V_{T,5}$: Untersuchung der Abhängigkeit der NH_4^+ -Aufnahmerate von der NH_4^+ -Konzentration

In Experiment $V_{T,5}$, in dem die Aufnahme rate von Ammonium bei 5 verschiedenen NH_4^+ -Konzentrationen ($1.5 \mu\text{mol l}^{-1}$, $3 \mu\text{mol l}^{-1}$, $7 \mu\text{mol l}^{-1}$, $17 \mu\text{mol l}^{-1}$ und $37 \mu\text{mol l}^{-1}$) aber sonst gleichen Bedingungen untersucht wurde, erkannte man keine eindeutigen Unterschiede in der Aufnahme rate (Abb. 31). Sie betrug in diesem Experiment durchschnittlich $15 \text{ nmol l}^{-1} \text{ h}^{-1}$, wobei die höchste Aufnahme rate mit $20 \text{ nmol l}^{-1} \text{ h}^{-1}$, bei der Konzentration 1 (K1) von $1.5 \mu\text{mol l}^{-1}$, die niedrigste mit $11 \text{ nmol l}^{-1} \text{ h}^{-1}$ bei der Konzentration 2 (K2) von $3 \mu\text{mol l}^{-1}$, gemessen wurde. Auf Bakterienzellen berechnet ergab dies Werte zwischen 2.0 und $3.6 \cdot 10^{-3} \text{ fmol Zelle}^{-1} \text{ h}^{-1}$. Weder in der Bakterienzahl noch in deren Wachstum waren signifikante Unterschiede zwischen den ver-

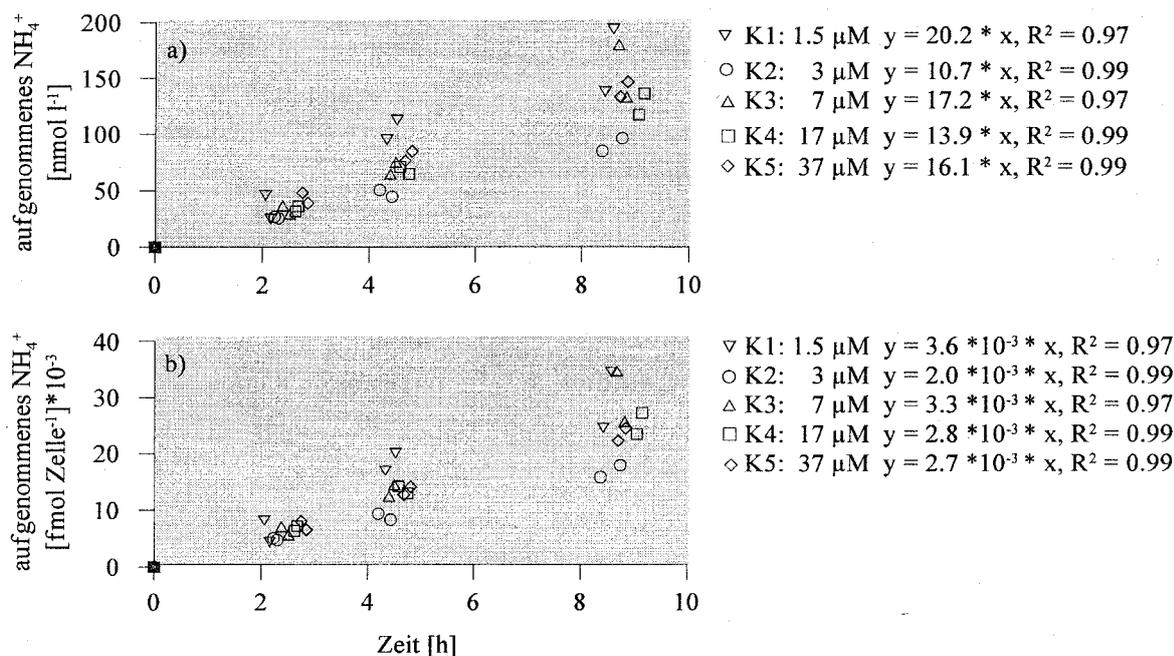


Abb. 31: Aufnahme rates von Ammonium in 5 Ansätzen mit Wasser gleicher Herkunft (Meßsteg Warnemünde) angereichert mit unterschiedlicher Ammoniumkonzentrationen ($V_{T,5}$); a) Aufnahme rate pro Liter, b) Aufnahme rate pro Bakterienzelle

schiedenen Ansätzen und im Verlauf des Experiments festzustellen. Die Bakterienzahl schwankte zwischen 5 und $6 \cdot 10^6 \text{ ml}^{-1}$. Der Median der Bakterienvolumina lag zwischen 0.03 und $0.05 \mu\text{m}^3$. Der Anteil des bakteriellen Stickstoffs am gesamten PON lag bei 3 bis 7% . Die ^3H -Thymidin-Aufnahme wurde am Versuchsbeginn und am Ende in jeweils 3 Parallelen gemessen. Sie schwankte unabhängig von der Konzentration zwischen 150 und 350 pM h^{-1} , wobei die Blindwerte sehr hoch waren und die Standardabweichung ebenfalls. Die NH_4^+ -Konzentration war während der Versuchsdauer annähernd konstant. Die PON-Konzentration schwankte zwischen 4.5 und $6.5 \mu\text{mol l}^{-1}$. Die Aminosäurekonzentration lag zwischen 0.5 und $2.5 \mu\text{mol l}^{-1}$, wobei sie bei K1 bis K4 um einen Wert von $1 \mu\text{mol l}^{-1}$ schwankte, im Ansatz K5 etwas höher bei $2 \mu\text{mol l}^{-1}$ lag. Die C/N-Verhältnisse lagen zwischen 10 und 12 .

Zusammenfassung der Ergebnisse der Markerexperimente

Bei der Gegenüberstellung der NH_4^+ -Aufnahmeraten der durchgeführten Markerexperimente (Tab.11) ist auffällig, daß die auf Bakterienzahlen bezogenen Aufnahmeraten in $V_{\text{Tr}3}$ um 4 bis 5 Größenordnungen niedriger als die restlichen Raten liegen. Auch die Aufnahmeraten in $V_{\text{Tr}5}$ liegen etwas niedriger als die der anderen. Es besteht keine Abhängigkeit von der Ammoniumkonzentration. Im Gegensatz zu den anderen Experimenten herrschten in dem für Experiment $V_{\text{Tr}3}$ beprobten Wasserkörper suboxische Bedingungen neben natürlich vorkommendem Ammonium vor. Hier kann man davon ausgehen, daß neben der Ammoniumaufnahme Nitrifikation stattfand. Leider ergab die Messung des möglicherweise entstandenen ^{15}N -Nitrats keine plausiblen Werte, so daß hier von Meßfehlern bzw. Fehlern in der Probeaufbereitung ausgegangen werden konnte.

Die Markerexperimente zeigten, daß in den hier untersuchten Systemen Ammoniumaufnahme auftritt, bei der gewöhnlich stark fraktioniert wird. Die Bakterien sind in der Lage, einen Teil ihres Stickstoffbedarfs durch Ammonium zu decken, was Auswirkungen auf die Stickstoffisotopensignatur der Bakterien und somit auch auf die $\delta^{15}\text{N}$ -PON-Werte haben kann.

Tab. 11: Ammonium-Aufnahmeraten in den Markerexperimenten

Experiment	Herkunft des Wassers	NH_4^+ -Konz. [$\mu\text{mol l}^{-1}$]	Zellzahl* 10^6 ml^{-1}	NH_4^+ - Aufnahmerate [$\text{nmol l}^{-1} \text{ h}^{-1}$]	NH_4^+ - Aufnahmerate [$\text{fmol Zelle}^{-1} \text{ h}^{-1}$]
$V_{\text{Tr}1_{\text{ox}}}$	Meßsteg Warnemünde, angereichert mit POM aus dem Greifswalder Bodden, oxische und anoxische Inkubation	ca. 2	4.27	297	$5.78 \cdot 10^{-2}$
$V_{\text{Tr}1_{\text{anox}}}$			4.27	149	$3.26 \cdot 10^{-2}$
$V_{\text{Tr}2a}$	Gotlandsee, St. 271, 200 m	5.5 bis 7.5	1.02	10.7	$1.43 \cdot 10^{-2}$
$V_{\text{Tr}2b}$	Wassertiefe, Oktober 1997		0.75	14.9	$1.49 \cdot 10^{-2}$
$V_{\text{Tr}2c}$			1.01	10.7	$1.43 \cdot 10^{-2}$
$V_{\text{Tr}3}$	SO-Atlantik, GeoB 4501, 90 m Wassertiefe, April 1997	ca. 8	0.50	0.28	$5.64 \cdot 10^{-7}$
$V_{\text{Tr}5}$	Meßsteg Warnemünde,	1.5	5.53	20.2	$0.36 \cdot 10^{-2}$
	April 1996, Zugabe	3	5.30	10.7	$0.20 \cdot 10^{-2}$
	verschieden hoher	7	5.18	17.2	$0.33 \cdot 10^{-2}$
	Ammoniumkonzentrationen	17	5.37	13.9	$0.28 \cdot 10^{-2}$
		37	5.45	16.1	$0.27 \cdot 10^{-2}$

4. DISKUSSION

In der folgenden Diskussion werden zunächst die Experimente zur Veränderung der natürlichen Stickstoffisotopensignatur diskutiert, um allgemeine Tendenzen und Zusammenhänge darzustellen. Dann werden die Ergebnisse des *in situ*-Materials betrachtet und Rückschlüsse auch anhand der Ergebnisse der Experimente auf mikrobielle Reaktionen gezogen. Die Markerexperimente werden jeweils bei den zugehörigen Seegebieten oder Experimenten mitbehandelt. Zunächst soll jedoch anhand von Beispielen abgeschätzt werden, inwiefern die Konzentration der Bakterienbiomasse zu einer Änderung der Stickstoffisotopensignatur beitragen kann.

4.1 Abschätzungen des Anteils des Bakterienstickstoffs am PON

In diesem Kapitel soll zusammenfassend dargestellt werden, welchen Anteil die mikrobielle Biomasse des hier untersuchten Probenmaterials am PON ausmacht und wie sich dieses auf die Stickstoffisotopensignatur auswirken kann.

Ein großes methodisches Problem bei dieser Betrachtung ergibt sich aus der Umrechnung von der Bakterienzahl bzw. dem -volumen in Bakterienstickstoff (Bak-N). In Abb. 32 sind die Ergebnisse dieser Umrechnung mit Hilfe dreier gängiger Faktoren exemplarisch für die Gotlandsee dargestellt. Der Anteil des Bak-N am PON in den anderen Seegebieten und Experimenten ist in Tab. 12 zusammengefaßt. Die Umrechnung erfolgte mit dem zuvor in dieser Arbeit verwendeten relativ niedrigen Umrechnungsfaktor von FAGERBAKKE et al. (1996), mit einem Umrechnungsfaktor von SIMON & AZAM (1989), der bei den gemessenen Bakterienvolumina je nach Größe 10.4 oder 12.6 fg Zelle⁻¹ beträgt und mit einem Umrechnungsfaktor von 20 fg Zelle⁻¹ von LEE & FUHRMAN (1987). Für die Umrechnung von Kohlenstoff in Stickstoff wurde ein C/N-Verhältnis von 5 angenommen (FAGERBAKKE et al. 1996). Der prozentuale Stickstoffanteil der Bakterien am PON variiert teilweise um eine Größenordnung, was die Abschätzung der Auswirkungen der Bakterienbiomasse auf den $\delta^{15}\text{N}$ -PON-Wert erheblich erschwert (Abb. 32). Für den Bereich

Tab. 12: prozentualer Anteil des Bakterienstickstoffs am gesamten PON im Verlauf der einzelnen Experimente bzw. in der Wassersäule der aufgeführten Stationen berechnet nach 3 verschiedenen Umrechnungsfaktoren

Experiment bzw. Station	Anteil Bakterienstickstoff am gesamten partikulären Stickstoff [%]		
	nach FAGERBAKKE et al. (1996)	nach SIMON & AZAM (1989)	nach LEE & FUHRMAN (1987)
V1	0.2 - 2.6	0.8 - 6.5	1.3 - 10.3
V2 _{ox}	0.1 - 3.0	0.7 - 6.3	1.1 - 10.0
V2 _{anox}	0.2 - 1.5	0.5 - 1.7	0.8 - 2.7
V3	0.03 - 0.2	0.2 - 1.1	0.3 - 1.7
V4	0.2 - 1.5	0.4 - 7.5	0.6 - 11.8
GeoB 3908	0.1 - 6.6	0.3 - 10.8	0.5 - 17.1
GeoB 4501	0.6 - 3.6	3.4 - 15.4	5.4 - 24.5
GeoB 4502	0.3 - 0.7	1.9 - 3.9	3.1 - 6.1
St. 271	0.3 - 6.6	1.0 - 13.7	2.0 - 23.6

unterhalb der Oxykline in der Gotlandsee (200 m Wassertiefe), in dem die Bakterien durch Fraktionierung bei der NH_4^+ -Aufnahme isotopisch leicht sind (s. Kap. 4.3.3), würden sich daraus sehr unterschiedliche Auswirkungen ergeben: ausgehend von einem $\delta^{15}\text{N}$ -Wert für stark abgebautes Material (entsprechend dem im oxischen Wasserkörper unterhalb der Halokline) von 10 ‰ (Abb. 14) und einem $\delta^{15}\text{N}$ -Wert der Bakterien von -3 ‰ (s. Kap. 4.3.3) würde der $\delta^{15}\text{N}$ -SPON-Wert bei ca. 2 % Bak-N (FAGERBAKKE et al. 1996) nur um 0.3 ‰ gesenkt werden, bei ca. 6 % Bak-N (SIMON & AZAM 1989) um 0.8 ‰ und bei ca. 11 % Bak-N (LEE & FUHRMAN 1987) dagegen um 1.4 ‰. Hierbei sind „Ghosts“ (leere Bakterienhüllen) und heterotrophe Flagellaten, die ebenfalls den $\delta^{15}\text{N}$ -SPON-Wert senken könnten, nicht mit einkalkuliert (s. Kap. 4.3.3). Heterotrophe Nanoflagellaten bauen ca. 50-60 % des aufgenommenen Stickstoffs bei Bakterien als Nahrungsquelle in ihre Biomasse ein (CARON 1990, GOLDMAN & DENNETT 1992). Geht man in der Gotlandsee von einem „steady state“ zwischen Bakterien und Flagellaten aus, kann man also noch einmal ca. 50 % des Bak-N für die Flagellaten dazurechnen. Auch die „Ghosts“ können noch einmal so viel Stickstoff wie die Bakterien aufweisen (BLACKBURN et al. 1996). Insgesamt kommt man so je nach Umrechnungsfaktor auf Werte von 6, 21 bzw. 40 % Stickstoff von PON. Für den $\delta^{15}\text{N}$ -SPON bedeutet das eine weitere Senkung. Bei einem $\delta^{15}\text{N}$ -Wert der Flagellaten, der wie bei anderen Nahrungsbeziehungen ca. 3.5 ‰ höher als der $\delta^{15}\text{N}$ -Wert der Bakterien liegt (HOCH et al. 1996), ergibt das für Bakterien, „Ghosts“ und heterotrophe Flagellaten eine Mischung des $\delta^{15}\text{N}$ -Wertes von -2.3 ‰ (20 % Flagellaten mit einem $\delta^{15}\text{N}$ -Wert von 0.5 ‰, 80 % Bakterien und „Ghosts“ mit einem $\delta^{15}\text{N}$ -Wert von -3 ‰). Das heißt für die $\delta^{15}\text{N}$ -SPON-Werte in 200 m Wassertiefe eine Senkung um ca. 0.7 ‰, 2.6 ‰ bzw. 4.9 ‰. Daraus wird ersichtlich, daß die Wahl des Umrechnungsfaktors sowie der Anteil an Flagellaten und „Ghosts“ erheblichen Einfluß darauf hat, ob diese Senkung des $\delta^{15}\text{N}$ -SPON-Wertes theore

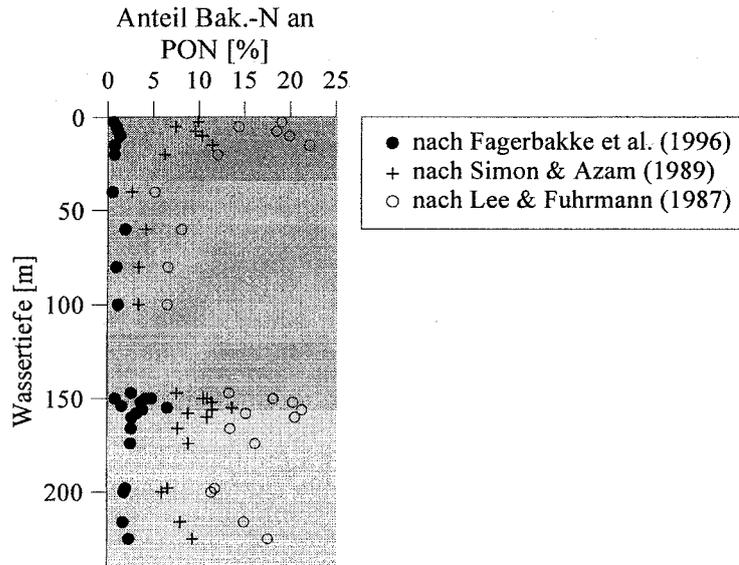


Abb. 32: Anteil des Bakterienstickstoffs am SPON in der Gotlandsee, St. 271 im Oktober 1997. Es wurden 3 verschiedene Faktoren zur Umrechnung von Bakterienzahl oder -volumen in Kohlenstoff verwendet. Für die Umrechnung von Kohlenstoff in Stickstoff wurde ein C/N-Verhältnis von 5 angenommen.

tisch möglich ist. Relativ niedrige C/N-Verhältnisse im anoxischen Wasserkörper der Gotlandsee im Gegensatz zum oxischen Wasserkörper oberhalb der Oxykline (Abb. 14) bestätigen einen hohen Anteil mikrobieller Biomasse.

Als weiteres Beispiel soll das Experiment V1 betrachtet werden, da es sich um ein geschlossenes System handelt und so die Änderungen der PON- und der POC-Konzentrationen und des C/N-Verhältnisses des PON am Material direkt beobachtet werden können. Hierbei sollen nur die ersten 3 Tage betrachtet werden, in denen die Bakterienbiomasse und die PON- und POC-Konzentration zunahm und die POC/PON-Verhältnisse abnahmen und der Einfluß heterotropher Flagellaten als gering erachtet wird (s. Kap. 4.2.2). Nach den oben genutzten Umrechnungsfaktoren betrug die Zunahme des Bak-N $0.16 \mu\text{mol l}^{-1}$ (Fagerbakke et al. 1996), $0.41 \mu\text{mol l}^{-1}$ (SIMON & AZAM 1989) bzw. $0.66 \mu\text{mol l}^{-1}$ (LEE & FUHRMAN 1987). Dagegen nahm die PON-Konzentration um $1.95 \mu\text{mol l}^{-1}$ zu (Abb. 21). Da die DON-Konzentration in diesem Zeitraum abnahm, kann man davon ausgehen, daß dieser Stickstoff aus dem gelösten organischen „Pool“, teilweise Aminosäuren ($0.5 \mu\text{mol l}^{-1}$) (Abb. 21) stammte. Selbst wenn man zusätzlich von derselben Stickstoffmenge der Bakterien als „Ghosts“ ausgeht (BLACKBURN et al. 1996), kommt man nicht auf diesen Konzentrationsunterschied. Die Zunahme der PON-Konzentration könnte neben der Bildung bakterieller Biomasse außerdem durch Zusammenlagerung von kolloidalem Material zustande kommen (KEPKAY 1994).

Zum Vergleich soll die Senkung des POC/PON-Verhältnisses betrachtet werden. Das POC/PON-Verhältnis sinkt von 9.7 auf 7.3. Eine Senkung des POC/PON-Verhältnisses durch eine Erhöhung des Anteils an Bakterienbiomasse wurde berechnet, indem zunächst unter Berücksichtigung der drei Faktoren der Anteil der Bakterienbiomasse (BOC) [$\mu\text{mol C l}^{-1}$] am POC ermittelt wurde und daraus die Abnahme des POC/PON-Verhältnisses rekonstruiert wurde:

$$(\%BOC/100) * 5 + (\%POC_{Rest}/100) * x = 9.7 \quad (15)$$

mit:	% BOC	=	prozentualer Anteil BOC an POC
	% POC _{Rest}	=	prozentualer Anteil POC ohne BOC
	5	=	C/N-Verhältnis der Bakterien
	9.7	=	C/N-Verhältnis des POC zu Versuchsbeginn
	x	=	C/N-Verhältnis des POC ohne BOC

Der prozentuale Anteil der Bakterienbiomasse betrug zu Versuchsbeginn je nach Faktor ca. 0.2 %, 0.6 % bzw. 1.0 %, am 3. Tag 1.6 %, 4.5 % bzw. 7.1 %. Das C/N-Verhältnis des nicht bakteriellen POC betrug bei einem C/N-Verhältnis der Bakterien von 5 somit nach (15) ca. 9.8. Eine Senkung des POC/PON-Verhältnisses durch den Aufbau von Bakterienbiomasse wurde berechnet nach:

$$a * 5 + b * 9.8 = y \quad (16)$$

mit:	a = Anteil BOC an POC am 3. Tag
	b = Anteil POC _{Rest} an POC am 3. Tag
	y = POC/PON am 3. Tag

Eine Senkung des POC/PON-Verhältnisses beträgt danach nur 0.1, 0.2 bzw. 0.3 und unter der Annahme von noch einmal so viel Stickstoff durch „Ghosts“ wie durch Bakterien 0.2, 0.4 bzw. 0.7, also wesentlich geringere Werte als die gemessene Differenz von ca. 2. Es ist jedoch zu berücksichtigen, daß die Effizienz beim Aufbau von BOC nur 30 % beträgt, der Rest veratmet wird, wohingegen Stickstoff mehr oder weniger vollständig eingebaut wird. Somit wird 3.3 mal so viel organischer Kohlenstoff verbraucht als später in BOC wiederzufinden ist. Wenn also teilweise hierfür Kohlenstoff aus dem POC verwendet werden würde, kann dies das POC/PON-Verhältnis ebenfalls weiter senken. Eine Berechnung hierfür ist nicht möglich, da der Anteil, der für den BOC-Aufbau aus dem POC stammt, nicht bekannt ist (Änderung der DOC- und DON-Konzentrationen mit zu großen Fehlern behaftet, als daß im Bereich von $1 \mu\text{mol l}^{-1}$ gerechnet werden könnte (PETRY in Vorbereitung)). Ginge man allein von einer Zunahme der Bakterienbiomasse für eine Senkung des POC/PON-Verhältnisses von den gemessenen 2 aus, müßte der Anteil der Bakterienbiomasse ca. 40 % betragen, also 6-25 mal so viel (je nach Umrechnungsfaktor), als durch Bakterienzählung ermittelt wurde.

Dieser Wert ist auch bei dem Vergleich mit der Sauerstoffzehrung (PETRY in Vorbereitung) nicht haltbar. Der Sauerstoff nimmt in den ersten 3 Tagen um ca. $13 \mu\text{mol l}^{-1}$ ab. Bei einer Effizienz von 30 % für den Aufbau mikrobiellen Kohlenstoffs (DUCKLOW & CARLSON 1992), entspricht dies nach (REDFIELD et al. 1963) einer POC-Zunahme von ca. $3 \mu\text{mol l}^{-1}$. Dies entspricht einem BOC-Anteil von ca. 5 %, der relativ gut mit der durch Zellzählung ermittelten Zunahme (höhere Umrechnungsfaktoren) übereinstimmt. Eine weitere Senkung des POC/PON-Verhältnisses durch Zusammenlagerung von kolloidalem Material scheint unwahrscheinlich, da sich in diesem Fall bevorzugt kolloidaler Stickstoff anlagern müßte. Auch Exudate, die zwar für einen Anstieg der POM-Konzentration verantwortlich sein könnten, kommen für eine Senkung des POC/PON-Verhältnisses nicht in Frage, da diese zum größten Teil aus Polysacchariden bestehen (ALLDREDGE et al. 1993). Diese Diskrepanz zwischen Anstieg der POM-Konzentration, der Biomasse der Bakterien und der POC/PON-Verhältnisse kann nicht geklärt werden.

4.2 Änderung der Stickstoffisotopensignatur in den Experimenten

In allen Inkubationsexperimenten wurde ein vergleichbarer Anstieg der $\delta^{15}\text{N}$ -PON-Werte während der Inkubation von organischem Material gefunden. Bei der Diskussion der einzelnen Reaktionen wird hier jedoch das Experiment V1 (Kap. 3.2.2.1) in den Vordergrund gestellt und in Verbindung mit den Ergebnissen der anderen Experimente erläutert, weil in V1 eine Vielzahl Variablen gemessen wurden. Daraus soll dann eine allgemeine Aussage zum Einfluß des Ab- und Aufbaus von partikulärem Material auf die Stickstoffisotopensignatur folgen.

Da alle Experimente in geschlossenen Systemen durchgeführt wurden, kam es zu Überlagerungen verschiedener Reaktionen, die zur Bildung des $\delta^{15}\text{N}$ -PON-Signal beitragen können. Im folgenden werden daher die Auswirkungen der Hydrolyse von POM, die des Aufbaus von POM aus gelöstem organischen und anorganischen Material durch Bakterien, sowie die Auswirkungen des Aufbaus von POM, z. B. durch Fraß von Bakterien durch Flagellaten, dargestellt.

4.2.1 Einfluß von Abbauprozessen

Man findet in jedem Experiment einen unterschiedlich stark ausgeprägten Anstieg der $\delta^{15}\text{N}$ -PON-Werte (Tab. 13). In den ersten beiden Experimenten ist eine deutliche Beziehung zu den PON- und NH_4^+ -Konzentrationen sowie dem POC/PON-Verhältnis zu erkennen. Mit dem Anstieg in der Isotopensignatur des PON geht eine Abnahme der PON-Konzentration und eine Zunahme der Ammoniumkonzentration und des POC/PON-Verhältnisses einher. Diese Veränderungen sprechen für Abbau des partikulären Materials. Ansteigende $\delta^{15}\text{N}$ -PON-Werte infolge von Abbauprozessen wurden auch in anderen Untersuchungen diskutiert (MACKO et al. 1994, MIYAKE & WADA 1971, TURNER et al. 1983).

Tab. 13: Änderung des $\delta^{15}\text{N}$ -PON-Wertes, der PON- und NH_4^+ -Konzentration und des POC/PON-Verhältnisses in den Versuchszeiträumen der Experimente V1-V4, in denen ein Anstieg im $\delta^{15}\text{N}$ -PON-Wert gefunden wurde

Experiment	$\delta^{15}\text{N}$ -Zunahme [‰ h ⁻¹]	PON-Abnahme [μmol l ⁻¹ h ⁻¹] [% h ⁻¹]	$\delta^{15}\text{N}$ -Zunahme [‰]/PON- Abnahme [%]	NH_4^+ - Zunahme [μmol l ⁻¹ h ⁻¹]	C/N-Zunahme [h ⁻¹]	
V1	0.017 (R ² =0.53)	0.035 (R ² =0.96)	0.46	13.13 (R ² =0.41)	0.018 (R ² =0.80)	0.024 (R ² =0.86)
V2a	0.13 (R ² =0.94)	0.37 (R ² =0.92)	0.73	1.33 (R ² =0.76)	0.17 (R ² =0.72)	0.140 (R ² =0.61)
V2b	0.18 (R ² =0.94)	0.38 (R ² =0.92)	0.72	3.72 (R ² =0.97)	0.080 (R ² =0.87)	0.085 (R ² =0.95)
V3	0.012 (R ² =0.66)	-	-	-	-	-
V4	0.029 (R ² =0.64)	-	-	-	-	-

Der Anstieg der $\delta^{15}\text{N}$ -PON-Werte im Experiment V1 (Abb. 21) geht mit zunehmenden DON-Konzentrationen und einer Abnahme der DOC/DON-Verhältnisse einher, was für ein Hinzu-kommen von frischem Material zur gelösten Phase spricht. Die Abnahme von partikulärem Protein und eine leichte Zunahme der gelösten Aminosäuren bestätigen dies. An den entsprechenden Meßzeitpunkten handelt es sich also um eine Zunahme des Stickstoffs in gelöster Form mit der gleichzeitigen Abnahme in partikulärer Form, so daß man davon ausgehen kann, daß Hydrolyse stattgefunden hat. Die abnehmenden $\delta^{13}\text{C}$ -Werte in dieser Phase könnten für verstärkte Dekarboxylierung sprechen (GALIMOV 1980, NISSENBAUM 1974, NISSENBAUM et al. 1972), da die Carboxylgruppen von Aminosäuren isotopisch schwere Kohlenstoffatome haben (ABELSON & HOERING 1961). Zudem werden leicht abbaubare Substanzen wie Aminosäuren und leicht lösliche Kohlenhydrate allgemein als isotopisch relativ schwer erachtet (DEGENS 1969), z.B. gegenüber isotopisch leichten Lipiden (EADIE & JEFFREY 1973). Auch in den anderen Experimenten findet man zu Zeiten des $\delta^{15}\text{N}$ -PON-Anstiegs Anzeichen für einen Abbau des POM. So fallen die Anstiege der $\delta^{15}\text{N}$ -PON-Werte in Experiment V2 (Abb. 23) mit sinkenden PON-Konzentrationen, steigenden POC/PON-Verhältnissen und teilweise mit einer Erhöhung der NH_4^+ -Konzentration zusammen. Auch hier werden abnehmende $\delta^{13}\text{C}$ -Werte gemessen. Bei der Inkubation von Sediment des SO-Atlantiks (V5) (Abb. 26) war der Anstieg im $\delta^{15}\text{N}$ -Wert der partikulären Phase von einer starken NH_4^+ -Freisetzung begleitet, jedoch wiesen weder das C/N-Verhältnis im Sediment

noch der prozentuale Anteil von Stickstoff am Sediment-Trockengewicht auf Abbau hin. Die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte in V5 nahmen zunächst zu, dann jedoch ab, was für einen verstärkten Abbau gegen Ende des Experiments spricht, in dem der Anstieg der $\delta^{15}\text{N}$ -Werte etwas steiler war. Nur geringe Anzeichen von Abbau sind bei der Inkubation von Cyanobakterien (V3) (Abb. 24) und bei der Inkubation von POM aus dem SO-Atlantik (V4) (Abb. 25) zu erkennen. In V3 nahmen die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte während des gesamten Experiments leicht ab, in V4 kann aufgrund der starken Streuung keine Aussage bezüglich einer Tendenz getroffen werden. Dieser generellen Zunahme des $\delta^{15}\text{N}$ -PON-Wertes während Phasen des Abbaus muß eine Änderung des $\delta^{15}\text{N}$ -Wertes mindestens eines anderen Pools entgegenstehen, da sich die Gesamt-Isotopensignatur in einem geschlossenen System nur verschieben, nicht aber ändern kann. Für eine dem Anstieg des $\delta^{15}\text{N}$ -PON-Wertes entgegengesetzte Änderung kommen anorganischer und organischer Stickstoff der gelösten Phase in Frage. Die Stickstoffisotopensignatur des DIN wurde in Proben mit ausreichender DIN-Konzentration gemessen. Der Stickstoffisotopenwert des DON dagegen ist nur in großen Volumina mit sehr großem Aufwand und hohen Unsicherheiten meßbar (BENNER et al. 1997). Da er aber eine wichtige Komponente im „Microbial Loop“ ausmacht, der die Verbindung zwischen gelöster und partikulärer Phase darstellt, soll dieser $\delta^{15}\text{N}$ -Wert durch Massenbilanz kalkuliert werden. Die Voraussetzung eines geschlossenen Systems ist in Experiment V1 gegeben, da die Inkubation unter oxischen Bedingungen stattfand, und somit die Bedingungen für Denitrifikation, bei der ein Verlust von Stickstoff in die Gasphase auftreten könnte, nicht gegeben sind. Nach HOCH et al. (1996) ergibt sich der $\delta^{15}\text{N}$ -DON-Wert aus dem $\delta^{15}\text{N}$ des gesamten Stickstoffs (TN) mit:

$$\delta^{15}\text{N}_{\text{TN}} = \frac{\delta^{15}\text{N}_{\text{PON}} * [\text{PON}] + \delta^{15}\text{N}_{\text{DIN}} * [\text{DIN}] + \delta^{15}\text{N}_{\text{DON}} * [\text{DON}]}{[\text{TN}]} \quad (17)$$

$$\text{und: } \delta^{15}\text{N}_{\text{DIN}} = \frac{\delta^{15}\text{N}_{\text{NH}_4^+} * [\text{NH}_4^+] + \delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3^-, \text{NO}_2^-} * ([\text{NO}_3^-] + [\text{NO}_2^-])}{[\text{DIN}]} \quad (18)$$

mit: $\delta^{15}\text{N}_{\text{xx}}$: $\delta^{15}\text{N}$ -Wert der jeweiligen tiefgestellten Verbindung
 []: die Konzentrationen der jeweiligen in der Klammer stehenden Verbindung

Für Experiment V1 wurde folgendes vorausgesetzt: der Anfangs- $\delta^{15}\text{N}$ -DON-Wert entspricht dem des PON (HOCH et al. 1996) und die Anfangs- $\delta^{15}\text{N}$ -DIN-Werte entsprechen denen der ersten Meßpunkte. Daraus läßt sich zunächst ein Anfangs- $\delta^{15}\text{N}_{\text{TN}}$ -Wert ermitteln, der alle „Pools“ umfaßt und während des Experiments konstant sein muß. Dieser Wert geht in die Berechnungen des $\delta^{15}\text{N}$ -DON-Wertes ein, der dann für jeden Zeitpunkt berechnet werden kann (Abb. 33).

Während des Anstiegs der $\delta^{15}\text{N}$ -PON-Werte nehmen unter den oben genannten Voraussetzungen auch die errechneten $\delta^{15}\text{N}$ -Werte des DON leicht zu, sind in diesem Zeitraum jedoch isotopisch leichter als die des PON. Die $\delta^{15}\text{N}$ -DIN-Werte änderten sich kaum. Daß in keinem der „Pools“ ein Sinken der $\delta^{15}\text{N}$ -Werte zu beobachten ist, ist deshalb möglich, weil es sich um eine Massenbilanz handelt, die „Pool“-Größen und die absoluten Werte also eine Rolle spielen. Da die PON-Konzentration in dem betrachteten Zeitraum stark abnimmt, fallen die schweren $\delta^{15}\text{N}$ -PON-Werte am 8. Tag in der Massenbilanz weniger stark ins Gewicht. Bei anders gewähltem Anfangs- $\delta^{15}\text{N}$ -DON-Wert ändert sich auch die Höhe der $\delta^{15}\text{N}$ -DON-Werte. Ist dieser höher als der Anfangs-

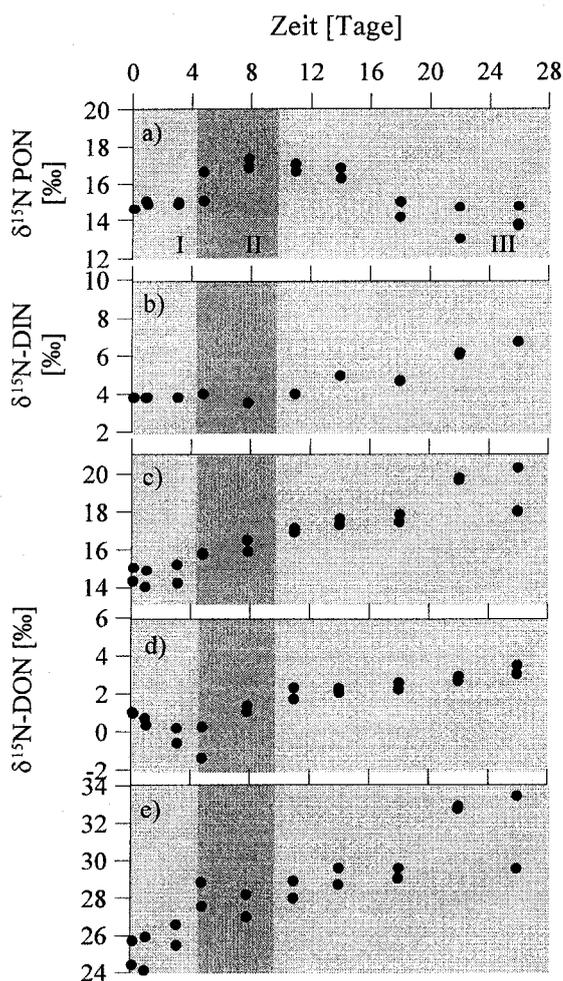


Abb. 33: $\delta^{15}\text{N}$ -Werte verschiedener „Pools“ in Experiment V1 a) des PON (gemessen), b) des DIN (gemessen) und c-e) des DON (über Massenbilanz kalkuliert) c) mit Anfangs- $\delta^{15}\text{N-DON} = \delta^{15}\text{N-PON}$, d) mit Anfangs- $\delta^{15}\text{N-DON} = 1\text{‰}$ und e) mit Anfangs- $\delta^{15}\text{N-DON} = 25\text{‰}$, Einteilung in die in Kap. 3.2.1.1 festgelegten 3 Versuchsphasen (I-III)

$\delta^{15}\text{N-PON}$ -Wert gewählt, ändert sich auch der Verlauf zu Beginn des Experiments. In Abb. 33d) und 33e) sind 2 extreme Situationen dargestellt, mit einem Anfangs- $\delta^{15}\text{N-DON}$ -Wert von 1 bzw. 25 ‰, wobei diese Werte gewählt wurden, da sie, von einigen Ausnahmen abgesehen, am unteren und oberen Rand natürlich vorkommender $\delta^{15}\text{N}$ -Werte im marinen Milieu liegen (OWENS 1987). Aus der Massenbilanz wird deutlich, daß mit der Änderung des $\delta^{15}\text{N-PON}$ -Wertes eine Änderung im $\delta^{15}\text{N-DON}$ -Wert verbunden ist, bei der der $\delta^{15}\text{N-DON}$ -Wert entweder an sich leichter sein muß, oder aber abnimmt. Dies stimmt mit den Untersuchungen von HOCH et al. (1996) überein.

Mit dem Anstieg des $\delta^{15}\text{N-PON}$ -Wertes fällt in einigen Experimenten ein Abnehmen der Bakterienzahl zusammen, das nach einer starken Vermehrung der Bakterien zu Versuchsbeginn auftrat. Da sowohl genügend PON, DON, als auch DIN vorhanden waren, kann die Abnahme der

Zellzahl nur mit Fraß durch heterotrophe Nanoflagellaten erklärt werden. Obwohl letztere nicht gezählt wurden, kann man von ihrer Existenz in den Inkubationsgefäßen ausgehen, da der Verlauf der Bakterienzahl, DON- und NH_4^+ -Konzentration in den hier durchgeführten Experimenten typisch für Versuche mit Bakterien und heterotrophen Flagellaten ist (BIDDANDA & POMEROY 1988, HOCH et al. 1996), denn Flagellaten setzen NH_4^+ und DON frei (ANDERSSON et al. 1985, BERMAN et al. 1987, FENCHEL & FINLAY 1983, GOLDMAN et al. 1985, NAGATA & KIRCHMAN 1991). Da die Effizienz der Flagellaten bei der Kohlenstoffverwertung nur ca. 30 % beträgt (z. B. DUCKLOW & CARLSON 1992), der Rest als CO_2 freigesetzt wird, stimmt dies wiederum gut mit der Abnahme der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte überein. Da nach HOCH et al. (1996) der Stickstoffisotopenwert der Flagellaten gegenüber ihrer Nahrung zunimmt, wie es auch für andere Nahrungsbeziehungen gefunden wurde (DENIRO & EPSTEIN 1981, MINAGAWA & WADA 1984, MIYAKE & WADA 1967, WADA et al. 1987b) tragen sie damit ebenfalls geringfügig zu einer relativen Zunahme gegenüber dem vorhergehenden $\delta^{15}\text{N}$ -PON-Wert bei. Das durch Flagellaten freigesetzte DON dagegen weist in den Experimenten von HOCH et al. (1996) leichte, durch Massenbilanz kalkulierte $\delta^{15}\text{N}$ -DON-Werte auf. Vermutlich hat die Freisetzung von DON durch Flagellaten zu dem Anstieg der Isotopenwerte im PON beigetragen.

Da bei der Inkubation von Cyanobakterien (V3) (Abb. 24) und POM des SO-Atlantiks (V4) (Abb. 25) die Zahl der heterotrophen Bakterien nur leicht abnahm und bei einem Wert blieb, der unter der für Flagellaten zugänglichen Menge von ca. $1 \cdot 10^6 \text{ ml}^{-1}$ lag (JÜRGENS & GÜDE 1994), kann man in diesen Experimenten nur von geringem Flagellatenvorkommen ausgehen. Die Konzentrationen an freigesetzten NH_4^+ und Aminosäuren blieben dementsprechend relativ niedrig. Der Abbau von partikulärem Material ist in diesen Experimenten deshalb geringer.

Nicht immer fiel der Anstieg des $\delta^{15}\text{N}$ -PON-Wertes mit einer Abnahme der Bakterienzahl zusammen. Im Experiment V2 nimmt die Bakterienzahl während des Anstiegs der $\delta^{15}\text{N}$ -PON-Werte in den ersten Tagen stark zu (Abb. 23). Die Abnahme der PON-Konzentration ist dabei schwächer ausgeprägt als beim oben beschriebenen zweiten Anstieg der $\delta^{15}\text{N}$ -PON-Werte. Leichtes Material muß in den ersten Tagen also bereits durch bakterielle Hydrolyse freigesetzt worden sein. Da Bakterien im Gegensatz zu Flagellaten POM extrazellulär abbauen (LAW 1980), kann man nicht von einer Erhöhung des $\delta^{15}\text{N}$ -Signals des Organismus im Gegensatz zur Nahrung ausgehen, wie es für höhere Organismen gilt. Denkbar wäre hier Fraktionierung bei der Spaltung von Proteinen, die jedoch nur für nichtenzymatische Spaltung unter hohen Temperaturen nachgewiesen wurde (SILFER et al. 1992). Bei der enzymatischen Spaltung von Proteinen scheint dieses Prinzip sehr unwahrscheinlich, da Enzyme sehr spezifisch sind und z. B. stark von der Reihenfolge der Aminosäuren abhängen (STRYER 1990), was den isotopenabhängigen Unterschied der Bindungsstärke in den Hintergrund rücken läßt. Auch bevorzugtes Freisetzen von leichtem NH_4^+ bei der Desaminierung von aufgenommenen Aminosäuren scheint unwahrscheinlich, da der $\delta^{15}\text{N}$ -Wert des durch Desaminierung freigesetzten Ammoniums von dem jeweiligen Aminosäureabbauweg abhängt (MACKO & FOGEL ESTEP 1984). In den bei MACKO & FOGEL ESTEP (1984) dargestellten Experimenten wachsen die Bakterien jedoch ausschließlich mit Aminosäuren als Substrat, so daß ein Stickstoffüberschuß (C/N von Aminosäuren mit Ausnahme der Aromaten durchschnittlich 3,5, C/N von Bakterien: ca. 5 (FAGERBAKKE et al. 1996)) vorhanden ist und deshalb aktive Exkretion von NH_4^+ zu erwarten ist. Bei passiver Exkretion dagegen wurde eine starke Fraktionierung festgestellt (O'LEARY 1978). In vorgestellten Experimenten sprechen jedoch die $\delta^{15}\text{N}$ - NH_4^+ -Werte gegen Fraktionierung bei passiver NH_4^+ -Ausscheidung. Diese wurden

nicht im gleichen Maße schwerer, wie aus der Konzentrationsänderung zu erwarten wäre. Das wird besonders im Abbauxperiment mit Sediment (V5) deutlich, in dem der $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ -Wert gleich bleibt, während die NH_4^+ -Konzentration stark ansteigt (Abb. 26). Die leichten $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ -Werte bei der Inkubation von Cyanobakterien (V3), die ab dem dritten Tag auftreten (Abb. 24), sind auf das leichte partikuläre Ausgangsmaterial zurückzuführen, jedoch soll auf die Besonderheiten in diesem Experiment erst später eingegangen werden (Kap. 4.1.3). Der $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ -Wert zeigt zudem keine Tendenzen zu leichteren oder schwereren Werten als den $\delta^{15}\text{N}$ -Werten des PON. Während der $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ -Wert in V1 einen wesentlich leichteren Wert als das PON aufweist, liegt er in V6 und in V3 deutlich höher. Fraktionierung bei passiver Exkretion von NH_4^+ als Ursache für den $\delta^{15}\text{N-PON}$ -Anstieg kommt deshalb nicht in Frage.

Zusammenfassung des Einflusses von Abbauprozessen:

In allen Experimenten findet man in den Phasen des $\delta^{15}\text{N-PON}$ -Anstiegs Anzeichen, die für den Abbau von partikulärem Material sprechen. Stärker sind diese Anzeichen, wenn durch vermehrten Fraß der Bakterien und damit verbundener Freisetzung von gelösten Stickstoffkomponenten der Umsatz erhöht wird. Es ist zu vermuten, daß isotopisch leichtes Material in Form von DON freigesetzt wird. Dies kann durch heterotrophe Flagellaten geschehen, die dann selbst isotopisch schwerer als ihre Nahrung werden und damit ebenfalls zu einer geringen Erhöhung des $\delta^{15}\text{N}$ -Wertes des partikulären Materials, zu dem auch die Flagellaten gehören, beitragen. Der erhöhte Umsatz während dieser experimenteller Phasen drückt sich ebenfalls in der Senkung der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte aus. Man kann davon ausgehen, daß in allen Experimenten Abbau stattgefunden hat, die Anzeichen dafür jedoch teilweise durch andere Reaktionen z. B. Aufbau von Bakterienbiomasse überlagert wurden, so daß z. B. ein erwarteter Anstieg des POC/PON-Verhältnisses nicht zu erkennen war. So ist der Anstieg des $\delta^{15}\text{N-PON}$ -Wertes pro Zeit in den Experimenten, in denen der Abbau schwächer zu erkennen war, ebenfalls schwächer ausgeprägt.

4.2.2 Einfluß von Aufbauprozessen

Im vorherigen Abschnitt wurden Auswirkungen der Hydrolyse auf den $\delta^{15}\text{N-PON}$ -Wert diskutiert. Bakterien tragen jedoch nicht nur als Remineralisierer zur Änderung des $\delta^{15}\text{N-PON}$ -Wertes bei, sondern auch durch den Aufbau von Biomasse. Dieser Prozeß spielt offenbar dann eine Rolle, wenn gelöste Stickstoffverbindungen vorliegen. Durch Aufnahme dieser kann der Isotopenwert der Bakterienbiomasse entweder dadurch verändert werden, daß der Isotopenwert der Verbindung selbst verschieden zu dem der Bakterienbiomasse ist, oder dadurch, daß bei der Aufnahme fraktioniert wird. Fraktionierung tritt jedoch nur dann auf, wenn die Moleküle so klein sind, daß sich der geringe Massenunterschied von 1 auswirken kann. Dies trifft vor allem auf NH_4^+ zu (Masse $^{14}\text{NH}_4^+$: 18, $^{15}\text{NH}_4^+$: 19 d. h. ca. 5 % Unterschied). Eine Änderung des $\delta^{15}\text{N-PON}$ -Wertes durch Aufbau von Biomasse lag scheinbar in einigen Experimenten vor. Beispielsweise nahmen in V1 und V2 die $\delta^{15}\text{N-PON}$ -Werte nach dem achten Tag ab, gleichzeitig stieg die NH_4^+ -Konzentration an. Im Experiment V1 wurden außerdem relativ gleichbleibende Konzentrationen von DON, gelösten Aminosäuren und partikulärem Protein sowie unveränderte C/N-Verhältnisse im Partikulären und Gelösten gefunden. Es scheint unwahrscheinlich, daß die steigenden $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ -Werte dabei für bevorzugtes Freisetzen von isotopisch schwerem Ammonium sprechen, da bei Desaminierungsreaktionen eine aminosäureabhängige Freisetzung von Ammonium verbunden mit den verschiedenen Abbauwegen beschrieben wurde (MACKO & FOGEL

ESTEP 1984) (s. o.). Da im vorliegenden Experiment natürliche Proteine abgebaut wurden, die aus einer Mischung verschiedener Aminosäuren bestanden, ist eine Freisetzung von schwerem NH_4^+ unwahrscheinlich. Diese trat nur bei der Desaminierung von Alanin, Serin und Threonin als alleiniges Substrat auf (MACKO & FOGEL ESTEP 1984). In anderen Fällen wurde sogar Freisetzung von isotopisch leichtem Ammonium gefunden (MACKO et al. 1987b, O'LEARY 1978). Auch Nitrifikation als Ursache für den ansteigenden $\delta^{15}\text{N}$ -Wert des Ammoniums kann ausgeschlossen werden, da sich weder die Nitratkonzentrationen noch die $\delta^{15}\text{N}\text{-NO}_3^-$ -Werte entscheidend änderten. Sehr wahrscheinlich ist, daß sich hier zwei Prozesse überlagern, nämlich Freisetzung und Aufnahme von Ammonium. Würde bei der Freisetzung von Ammonium nicht fraktioniert bzw. relativ leichtes Ammonium freigesetzt, jedoch bei der Aufnahme stark fraktioniert werden (DELWICHE & STEYN 1970, HOCH et al. 1996), hätte dies einen schwereren Isotopenwert im zurückbleibenden Ammonium zur Folge. Der $\delta^{15}\text{N}$ -PON-Wert müßte im Gegenzug durch die starke Fraktionierung bei der Aufnahme von Ammonium dementsprechend leichter werden. Dieses wird in der letzten Phase des Experiments beobachtet, weshalb ein Vorherrschen dieser Reaktion vermutet wird. Die isotopisch leichten Werte sind jedoch nur zum Teil durch Bakterien zu erklären, da diese nur einen kleinen Teil des PON ausmachten. Die durch die Ammoniumaufnahme in dieser Phase des Experiments isotopisch leichten Bakterien werden jedoch teilweise durch bakterivore Organismen gefressen, die, obwohl sie ca. 3 ‰ schwerer als ihre Nahrung, die Bakterien, sind (HOCH et al. 1996), immer noch einen wesentlich leichteren Isotopenwert als das restliche PON besitzen ($\delta^{15}\text{N}$ -PON-Wert am Ende der Phase II in Experiment V1: ca. 17 ‰, $\delta^{15}\text{N}\text{-NH}_4^+$ -Wert am Ende der Phase II: ca. 6 ‰, Anreicherungsfaktor bei der NH_4^+ -Aufnahme: -8 (HOCH et al. 1992)). Auch können Bakterienzellreste, die durch virale Lyse entstehen und ebenfalls leichter als das restliche PON sind, einen Teil des PON ausmachen (BLACKBURN et al. 1996, ZWEIFEL et al. 1996), sofern sie Teile von Aggregaten sind und bei der Filtration erfaßt werden. Diese Zellreste werden bei der Bakterienzählung nicht berücksichtigt, da bei der Färbung mit DAPI nur DNA gefärbt wird. Eine detaillierte Betrachtung der Relevanz der Bakterien und Flagellatenbiomasse für den $\delta^{15}\text{N}$ -PON-Wert aller in dieser Arbeit durchgeführten Experimente und Analysen an *in situ*-Material wurde in Kap. 4.1 durchgeführt. Neben NH_4^+ nehmen Bakterien außerdem Aminosäuren auf. Dabei ist jedoch wegen der Größe der Moleküle und der damit unbedeutenden isotopenbedingten Massenunterschiede keine Fraktionierung zu erwarten. Durch die für verschiedene Aminosäuren spezifischen Transportmechanismen in die Bakterienzelle (ANKARU 1980) rücken auch diffusionsbedingte Unterschiede in den Hintergrund. Während in Phasen mit steigenden $\delta^{15}\text{N}$ -PON-Werten (Kap.4.2.1) Abbaureaktionen im Vordergrund standen, sind in dem hier beschriebenen Zeitraum Abbau- und Aufbaureaktionen gleichwertig zu betrachten, wobei die Fraktionierung jedoch bei der Aufnahme stärker war und so den $\delta^{15}\text{N}$ -PON-Wert maßgeblich bestimmte.

Eine Überlagerung verschiedener Reaktionen ist ebenfalls in den ersten Tagen des Experiments V1, in der keine Änderung der Stickstoffisotopensignatur im partikulären Material zu erkennen ist, wahrscheinlich. Auch in diesem Zeitraum wird Bakterienbiomasse aufgebaut. Dies wird nicht nur aus der Bakterienzahl deutlich, sondern auch das starke Abfallen der C/N-Verhältnisse im partikulären Material, das Abnehmen der Konzentration gelöster Aminosäuren (DFAA) und des DON sowie die leichte Zunahme an partikulärem Protein (PPR) bestätigen dies. Wegen der zu dieser Zeit noch sehr niedrigen Ammoniumkonzentration wurde der $\delta^{15}\text{N}\text{-NH}_4^+$ -Wert nicht gemessen. Ein Anstieg des $\delta^{15}\text{N}$ -PON-Wertes, wie er beim Abbau von POM (s. Kap. 4.2.1) beob-

achtet wurde, wäre wegen der steigenden Bakterienzahlen auch hier zu erwarten gewesen. Dieser Anstieg könnte jedoch durch Fraktionierung bei der NH_4^+ -Aufnahme durch Bakterien und der daraus resultierenden Abnahme der $\delta^{15}\text{N}$ -PON-Werte kompensiert worden sein. Geht man von einem Anfangs- $\delta^{15}\text{N}$ - NH_4^+ -Wert von 4 ‰ aus ($\delta^{15}\text{N}$ - NH_4^+ -Wert in der zweiten Phase des Experiments) und einem Anreicherungsfaktor von -8 ‰ für die Aufnahme von Ammonium in diesem Konzentrationsbereich (HOCH et al. 1992) sowie Ammonium als einziger Stickstoffquelle, würde man bei nicht limitiertem Substrat einen $\delta^{15}\text{N}$ -Wert des Bakterienstickstoffs von -4 ‰ erhalten. Bei einem Anteil von 2 % Bakterienstickstoff am Gesamt-PON würde der $\delta^{15}\text{N}$ -PON-Wert von ca. 15 ‰ zu Versuchsbeginn auf 14.6 ‰ nach ca. 4 Tagen abgesenkt werden. Zusätzliche isotopisch leichte Biomasse durch Protozoenfraß und virale Lyse scheinen zu diesem Zeitpunkt unwahrscheinlich, da diese erst nach der exponentiellen Wachstumsphase auftritt (BIDDANDA & POMEROY 1988, HOCH et al. 1996). Eine entsprechende Zunahme des $\delta^{15}\text{N}$ -PON-Wertes von 0.4 ‰ in 4 Tagen ($=0.005 \text{ ‰ h}^{-1}$) ist wesentlich geringer als in der zweiten Phase, was jedoch nicht verwunderlich ist, da zu Versuchsbeginn genügend freie Aminosäuren vorlagen, so daß offenbar Hydrolyse nur sehr schwach ausgeprägt war. In der Literatur wurden teilweise ebenfalls sehr geringe Anstiege gefunden (ca. 0.0009 ‰ h^{-1} (TURNER et al. 1983), ca. 0.001 ‰ h^{-1} (MIYAKE & WADA 1971), ca. 0.005 ‰ h^{-1} (CARACO et al. 1998), ca. $0.00006 \text{ ‰ h}^{-1} - 0.003 \text{ ‰ h}^{-1}$ (MACKO et al. 1994)), jedoch ist in den dort beschriebenen Experimenten ebenfalls eine Überlagerung von Abbau und Aufbau nicht auszuschließen.

Durch die Aufnahme von DON kann der $\delta^{15}\text{N}$ -Wert der Bakterien und damit der $\delta^{15}\text{N}$ -PON-Wert zusätzlich verändert worden sein. Da wegen der Größe der Moleküle keine oder nur geringe Fraktionierung auftritt, hängt die Änderung des $\delta^{15}\text{N}$ -PON-Wertes nur von der Isotopensignatur des DON ab. Da der $\delta^{15}\text{N}$ -DON-Wert jedoch unbekannt ist, wird der Anteil des Stickstoffbedarfs der Bakterien, der durch NH_4^+ gedeckt wird, abgeschätzt, um die Bedeutung der DON-Aufnahme für den $\delta^{15}\text{N}$ -PON-Wert zu beurteilen. Die Berechnung erfolgt einerseits über die NH_4^+ -Aufnahmerate, andererseits über die ^3H -Leucininkorporationsrate. Dabei werden folgende Annahmen zugrunde gelegt: die Ammoniumaufnahme pro Bakterienzelle entspricht der in $V_{\text{Tr}1a}$ mit derselben Bakterienpopulation gemessenen von $5.8 \cdot 10^{-2} \text{ fmol Zelle}^{-1} \text{ h}^{-1}$. Diese ändert sich in dem hier vorliegenden Konzentrationsbereich nicht (s. $V_{\text{Tr}5}$) (Kap. 3.2.2.5, Abb. 31). Die NH_4^+ -Aufnahmerate wird auf die in diesem Experiment zu jedem Zeitpunkt bestimmte Bakterienzahl und den jeweiligen Zeitraum bis zum nächsten Beprobungszeitpunkt hochgerechnet. Der so berechnete in Form von NH_4^+ aufgenommene Bakterienstickstoff wird dann mit dem aus der Leucininkorporation berechneten verglichen (Abb. 34b und c). Die Inkorporation von Leucin wurde nach KÄHLER et al. (1997) berechnet (Kap. 2.3.8), wobei der jeweilige in dem Zeitraum zwischen den Probenahmepunkten neu entstandene Bakterienstickstoff zu dem aus der Bakterienzählung ermittelten des vorhergehenden Meßpunktes addiert wurde (Abb. 34d). Die Berechnung nach KÄHLER et al. (1997) wurde deshalb gewählt, da bei der Umrechnung von Volumen in bakteriellen Stickstoff derselbe Umrechnungsfaktor wie für die Umrechnung des durch Zellzählung und Vermessung in Bakterienstickstoff (Abb. 30a) verwendet werden konnte. Berechnet man den Bakterienstickstoff aus der Leucininkorporation hingegen nach KIRCHMAN (1993), liegt er wesentlich höher (im Maximum bei $0.8 \text{ } \mu\text{mol l}^{-1}$). Jedoch ist auch der Bakterienstickstoff aus der Zellzählung und Vermessung je nach Umrechnungsfaktor unterschiedlich (z. B. im Maximum bei $1.2 \text{ } \mu\text{mol l}^{-1}$ bei einem Umrechnungsfaktor von $20 \text{ fg C Zelle}^{-1}$ (LEE & FUHRMAN 1987) oder $0.6 \text{ } \mu\text{mol l}^{-1}$ bei einem Umrechnungsfaktor von $8.4 \text{ fg C Zelle}^{-1}$ (SIMON & AZAM 1989)). Der aus

der Leucinaufnahme berechnete bakterielle Stickstoff entspricht nur einem geringen Anteil dessen aus der NH_4^+ -Aufnahme berechneten (Abb. 34b). So muß man davon ausgehen, daß die NH_4^+ -Aufnahmerate entweder überschätzt wurde, oder aber, daß ein großer Teil des aufgenommenen NH_4^+ wieder ausgeschieden wird. Auch eine Unterschätzung des Stickstoffbedarfs bei der Leucininkorporation ist nicht auszuschließen, da bei gleichzeitigem Vorliegen von NH_4^+ dieses neben Aminosäuren aufgenommen wird (z.B. HOCH & KIRCHMAN 1995) und unter gewissen Umständen sogar bevorzugt wird (TUPAS & KOIKE 1990, TUPAS & KOIKE 1991, WHEELER & KIRCHMAN 1986). Es muß jedoch auch beim Vergleich mit dem nach Zellzählung berechneten Bakterienstickstoff von Fraß der Bakterien ausgegangen werden. So läßt sich zwar der Anteil, den NH_4^+ zur Deckung des Bakterienstickstoffbedarfs beiträgt, nicht berechnen, man kann jedoch davon ausgehen, daß dieser wahrscheinlich relativ hoch ist und die Isotopensignatur der Bakterien durch die Aufnahme von NH_4^+ maßgeblich bestimmt wird. Die Übereinstimmung der aus der Leucininkorporationsrate berechnete Bakterienzahl und der durch DAPI-Zählung ermittelten spricht gegen Fraß in der ersten Phase des Experiments (Abb. 34d).

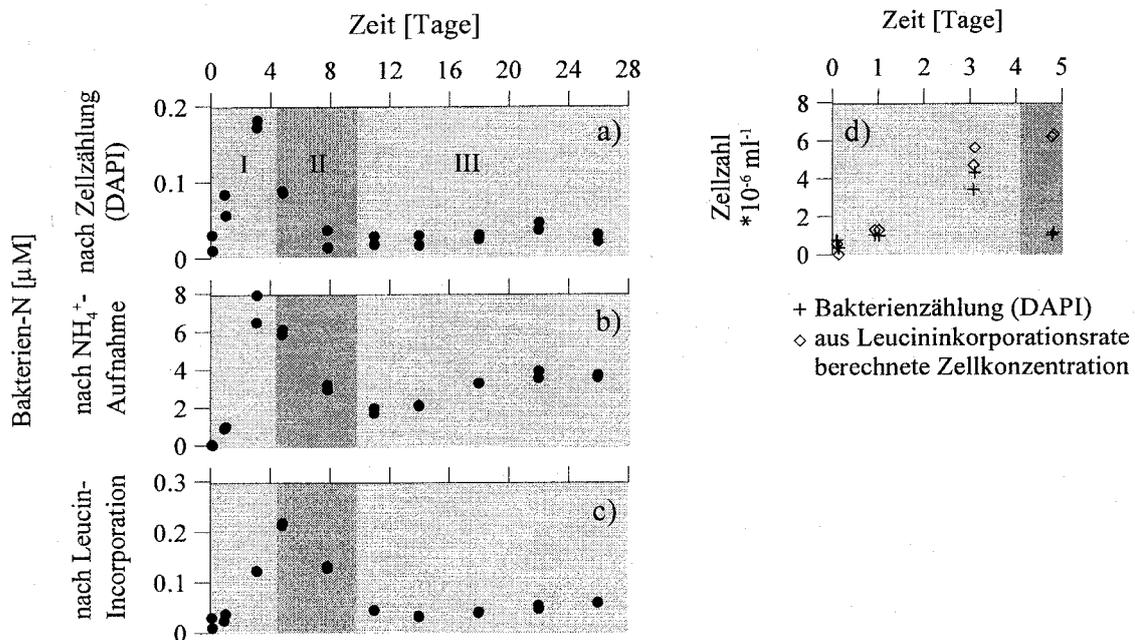


Abb. 34: Bakterienstickstoff im Verlauf des Experiments V1: a) berechnet nach Zählung (DAPI), b) über die zellspezifische NH_4^+ -Aufnahmerate aus $V_{\text{Tr}1}$, c) aus der Leucininkorporationsrate; d) Vergleich der durch Zählung ermittelten Zellzahl mit der aus Leucininkorporation berechneten. Grau unterlegt: die in Kap. 3.2.1.1 festgelegten Phasen des Experiments

4.2.3 Einfluß des Sauerstoffgehalts auf die Stickstoffisotopensignatur

Die Änderung der $\delta^{15}\text{N}$ -PON-Werte bei Inkubation unter anoxischen Bedingungen ($V2_{\text{anox}}$) verlief bis auf den erhöhten Wert am 3. Meßtag genau wie unter oxischen Bedingungen ($V2_{\text{ox}}$) (Abb. 23). Niedrigere Bakterienzahlen in $V2_{\text{anox}}$ und geringere Ammoniumaufnahmeraten ($V_{\text{Tr}1b}$) lassen vermuten, daß die Reaktionen unter anoxischen Bedingungen langsamer verlaufen als unter oxischen und es so zu einer Verschiebung des Anstiegs am Anfang des Experiments kommen

konnte. Die Anoxie an sich ist somit kein Faktor, der den Unterschied in der Isotopensignatur von Partikeln zwischen oxischen und anoxischen Wasserkörpern erklären könnte. Jedoch findet man *in situ* in anoxischen Wasserkörpern H_2S und leicht höhere pH-Werte. Diese Unterschiede traten in diesem Experiment nicht auf. Hingegen traten erhöhte NH_4^+ -Konzentrationen sowohl im oxischen als auch im anoxischen Inkubationsansatz auf, ein Zustand, der in oxischen Wasserkörpern kaum gefunden wird. Die erhöhten NH_4^+ -Konzentrationen können wie in 4.1.2 beschrieben, durch Fraktionierung bei der bakteriellen NH_4^+ -Aufnahme für die oben beschriebenen sinkenden $\delta^{15}\text{N}$ -PON-Werte verantwortlich sein. Dies ist ein Indiz dafür, daß die erhöhte Ammoniumkonzentration in anoxischen Wasserkörpern zu erniedrigten $\delta^{15}\text{N}$ -PON-Werten führen können (FRY et al. 1991, LIBES & DEUSER 1988, VOß et al. 1997).

Die Bakterienzahl nahm im V2_{ox} stärker zu als in V2_{anox} . Nach dem Maximum fand man kaum Unterschiede, was auf ähnlich starken Fraßdruck durch Flagellaten hinweist. Nach JÜRGENS (1992) hängt der Fraß durch Flagellaten von der Anzahl (bis $2 - 5 \cdot 10^5 \text{ ml}^{-1}$) und der Form der Bakterien ab. Da beide Experimente mit dem gleichen Wasser angesetzt wurden und somit eine ähnliche Bakterienanfängspopulation aufwiesen, die sich morphologisch während des Experiments nicht zwischen den Ansätzen unterschied, ist auch nicht mit unterschiedlich hohen Zellzahlen nach Wegfraß durch Flagellaten zu rechnen. Dies gilt jedoch nur für die resultierende Bakterienzahl. Die Wachstumseffizienz beträgt nach FENCHEL (1990) für anaerobe Protozoen nur 25 % verglichen mit der von aeroben, so daß man im anaeroben Milieu von weniger Flagellaten ausgehen kann. Die stärkere Freisetzung von Ammonium im oxischen Ansatz spricht dafür, daß verstärkter Umsatz unter oxischen Bedingungen auftrat, wahrscheinlich höhere Bakterienwachstumsraten und vermehrter Fraß stattfanden.

Es besteht kein Zusammenhang zwischen der Menge freigesetzten Ammoniums und der Änderung des $\delta^{15}\text{N}$ -PON-Wertes. Nach dem vierten Tag steigt die Ammoniumkonzentration in V2_{ox} wesentlich stärker an als in V2_{anox} , während der $\delta^{15}\text{N}$ -PON-Wert in beiden Ansätzen gleich blieb. Dies ist ein Indiz dafür, daß bei dem Abbau von PON keine Fraktionierung bei der Freisetzung von Ammonium auftritt.

Bei der Inkubation von kultivierten Cyanobakterien in suboxischem Wasser der Gotlandsee (V3) nahm die Sauerstoffkonzentration von einem Anfangswert von $13 \mu\text{mol l}^{-1}$ auf einen Wert von $4 \mu\text{mol l}^{-1}$ zu Versuchsende ab (keine Meßwerte dazwischen). Ein drastischer Abfall der Nitratkonzentration auf $0 \mu\text{mol l}^{-1}$ und ein Anstieg des $\delta^{15}\text{N}$ - NO_3^- -Wertes von ca. -5 auf 2 ‰ am vierten Tag sprechen für das Einsetzen von Denitrifikation. Gleichzeitig wird der $\delta^{15}\text{N}$ -Wert des Ammoniums sprunghaft um ca. 10 ‰ leichter. Die Abnahme des $\delta^{15}\text{N}$ - NH_4^+ -Wertes ist wahrscheinlich auf die abnehmenden Sauerstoffkonzentrationen und die dadurch unterbundene Nitrifikation zurückzuführen. Am Beginn des Versuchs fand aber vermutlich Nitrifikation statt, weil leichte $\delta^{15}\text{N}$ - NO_3^- -Werte in den ersten zwei Tagen auftraten. Bei dem NH_4^+ handelt es sich um ein Gemisch aus dem beim Abbau der Cyanobakterien freigesetzten NH_4^+ und dem im Gotlandseewasser vorhandenen NH_4^+ . Da die zugegebenen Cyanobakterien isotopisch sehr leicht sind, muß auch das freigesetzte NH_4^+ einen relativ leichten $\delta^{15}\text{N}$ -Wert aufweisen. Das aus der Gotlandsee stammende NH_4^+ ist dementsprechend isotopisch schwerer. Es ist anzunehmen, daß zum ersten Probenahmezeitpunkt kein oder kaum aus den Cyanobakterien freigesetztes NH_4^+ vorhanden war, somit der $\delta^{15}\text{N}$ - NH_4^+ -Wert von ca. 13 ‰ dem NH_4^+ aus der Gotlandsee entsprechen

muß. Die Abnahme der NH_4^+ -Konzentration in den ersten Tagen kann durch Aufnahme oder Nitrifikation verursacht worden sein. Bei diesen Prozessen müßte schweres NH_4^+ zurückbleiben. Dieses Isotopensignal wird jedoch durch die Freisetzung von isotopisch leichtem NH_4^+ aus den Cyanobakterien überdeckt, so daß am Ende keine Änderung des $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ -Wertes an den ersten drei Probenahmezeitpunkten zu erkennen ist. Das sprunghafte Sinken des $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ -Wertes kann erst dann stattfinden, wenn genügend NH_4^+ freigesetzt worden ist und keine Mischung des Signals durch Nitrifikation mehr stattfindet. Trotz der Abnahme der Sauerstoffkonzentration und der einsetzenden Denitrifikation mit folgenden Änderungen der Isotopensignatur des DIN findet man während der Inkubation einen relativ stetigen, durch Abbauprozesse verursachten, Anstieg des $\delta^{15}\text{N-PON}$ -Wertes.

In den hier durchgeführten Experimenten wird deutlich, welche Bedeutung gelöste Stickstoffkomponenten für die Isotopensignatur des partikulären Materials haben können, sobald es sich um ein System handelt, in dem größere Mengen von gelöstem Stickstoff in für Bakterien aufnehmbarer und reduzierter Form vorliegen. So sind bestimmte experimentelle Phasen großräumig mit Bedingungen in stagnanten Wasserkörpern, wie der Gotlandsee oder dem Schwarzen Meer oder kleinräumig betrachtet mit größeren Partikeln („marine snow“) vergleichbar. Diese Experimente wurde unter Bedingungen durchgeführt, die natürlichen in vielerlei Hinsicht entsprechen: die Konzentrationen von partikulärem und gelöstem Material sind ähnlich den in natürlichen Systemen. So wird z. B. ausgeschlossen, daß Aufnahmewege von Ammonium, wie sie erst bei extrem hohen Konzentrationen auftreten (HOCH et al. 1992) genutzt werden. Außerdem liegen die verschiedenen Stickstoff„pools“ nebeneinander vor, so daß die Bakterien verschiedene Formen zur Auswahl haben und Protein ist in natürlicher Zusammensetzung vorhanden.

Im folgenden werden die Ergebnisse der *in situ*-Untersuchungen mit Hinblick auf die Ergebnisse in den Experimenten diskutiert. Die wichtigsten Ergebnisse der Experimente sollen deshalb hier noch einmal kurz zusammengefaßt werden:

- 1) Man findet einen Anstieg des $\delta^{15}\text{N-PON}$ -Wertes bei Abbauprozessen, der wahrscheinlich durch Freisetzung von isotopisch leichtem DON verursacht wird (Kap 4.2.1).
- 2) Der Anstieg des $\delta^{15}\text{N-PON}$ -Wertes bei Abbaureaktionen ist durch erhöhten Umsatz resultierend aus Flagellatenfraß stärker ausgeprägt (Kap 4.2.1).
- 3) Es tritt keine Fraktionierung bei der Freisetzung von Ammonium auf (Kap. 4.2.1, 4.2.2, 4.2.3).
- 4) Bei relativ hoher Ammoniumkonzentration findet man einen Abfall des $\delta^{15}\text{N-PON}$ -Wertes durch Fraktionierung bei der Ammoniumaufnahme beim Aufbau bakterieller Biomasse (Kap. 4.2.2) .
- 5) Dagegen konnten keine Auswirkungen der NO_3^- -Konzentration auf den $\delta^{15}\text{N-PON}$ -Wert festgestellt werden (Kap. 4.2.3).
- 6) Die Anoxie an sich wirkt sich nicht auf Änderungen des $\delta^{15}\text{N-PON}$ -Wertes aus (Kap. 4.2.3).

4.3 $\delta^{15}\text{N}$ -Werte in den verschiedenen Seegebieten

In den folgenden Kapiteln werden, nach Seegebieten unterteilt, die $\delta^{15}\text{N}$ -Werte des PON, des DIN in der Wassersäule, im Porenwasser und des Sediments im Hinblick auf Veränderungen durch bakterielle Reaktionen diskutiert.

4.3.1 SW-Atlantik

4.3.1.1 $\delta^{15}\text{N}$ -Werte des SPOM im SW-Atlantik

In der Wassersäule nahmen die $\delta^{15}\text{N}$ -SPON-Werte unterhalb der euphotischen Zone im Vergleich zur euphotischen Zone zu, ein Muster, das in vielen Seegebieten beobachtet wurde (ALTABET 1988, ALTABET et al. 1991, ALTABET & MCCARTHY 1986, SAINO & HATTORI 1980, SAINO & HATTORI 1987, VOB et al. 1996) (Abb. 6). Hohe C/N-Verhältnisse sowie niedrigere Konzentrationen an PON und POC zeigen, daß es sich bei diesen suspendierten Partikeln, ebenso wie in den angeführten Untersuchungen, um stärker abgebautes Material handelt (LANCELOT & BILLEN 1985). Die an den Stationen GeoB 3906, 3907, 3908 und 3925 unterhalb 1000 bis 1200 m Wassertiefe leicht abnehmenden $\delta^{15}\text{N}$ -SPON-Werte können auf einen hier vorhandenen anderen Wasserkörper (UCDW, NADW) zurückgeführt werden, der durch Salzgehalts-, Sauerstoff- und Nitratkonzentrationsänderung angezeigt ist (SIEDLER et al. 1996) (Abb. 5). Bei diesen Wasserkörpern handelt es sich um Wasser, daß in der Antarktis bzw. im Nordmeer abgesackt ist. Da in diesen Gebieten keine Nitratlimitation vorliegt, sind die Isotopenwerte der Primärproduzenten in diesen Gebieten gewöhnlich isotopisch leicht (WADA et al. 1987b, WU et al. 1999). Die stark negativen $\delta^{13}\text{C}$ -Werte zeigen ebenfalls diese Herkunft an (FOGEL & CIFUENTES 1993). Auch Versatz des suspendierten Materials durch Strömung muß in Betracht gezogen werden. Im Gegensatz zu der im darunter und darüberliegenden Wasserkörper nach Norden gerichteten Strömung, strömt das NADW nach Süden.

Vergleicht man die drei küstenfernen Stationen GeoB 3908 (äquatorialer Auftrieb), 3907 (ca. 400 km südlich des Äquators) und 3906 (ca. 800 km südlich des Äquators), fällt auf, daß an GeoB 3908 die $\delta^{15}\text{N}$ -SPON-Werte in der euphotischen Zone unerwartet hoch sind (Abb. 6, Tab. 8). An dieser Station wären aufgrund der höheren Nährstoffzufuhr (äquatorialen Auftrieb) und der daraus resultierenden stärkeren Auswirkung der Fraktionierung eher niedrigere Werte als an den weiter vom Äquator entfernten stärker oligotrophen Stationen zu erwarten, wie es z. B. im äquatorialen Pazifik von ALTABET & FRANCOIS (1994) beobachtet wurde. Zum Probenahmezeitpunkt war jedoch an allen Stationen das Nitrat in der euphotischen Zone vollständig aufgebraucht, so daß sich Fraktionierung an keiner der Stationen in leichteren $\delta^{15}\text{N}$ -Werten als dem des Quellsignals auswirken konnte. Das erklärt jedoch nicht die erhöhten Werte an GeoB 3908, die durch eine Mischung von stärker abgebauten suspendiertem Material aus tieferen Wasserschichten mit dem neu gebildeten Phytoplankton zustande gekommen sein könnten. Die relativ geringe Differenz zwischen dem $\delta^{15}\text{N}$ -SPOM-Wert der euphotischen Zone und dem unterhalb der euphotischen Zone an GeoB 3908 liegt mit 3 ‰ (an GeoB 3906: 10 ‰, 3907: 5 ‰) deutlich unter der von SAINO & HATTORI (1987) gefundenen generellen Zunahme von 6 ‰. Dies spricht für eine Mischung von SPOM unterschiedlichen Alters. Ein zweiter Prozeß, der für die relativ hohen $\delta^{15}\text{N}$ -SPON-Werte in den oberflächennächsten Proben an GeoB 3908 verantwortlich sein kann, ist eine Anreicherung von ^{15}N -Nitrat während des Auftriebs durch NO_3^- -Aufnahme im un-

teren Teil der euphotischen Zone, die zu einem isotopisch schwererem Ausgangssubstrat für die Primärproduzenten im oberen Teil der euphotischen Zone führt (SAINO & HATTORI 1987). Jedoch müssen diese beiden Erklärungen als alleinige Ursache aufgrund der ebenfalls isotopisch schwereren Sinkstoffe an GeoB 3908 verglichen mit GeoB 3906 und 3907 ausgeschlossen werden. Die Sinkstofffallendaten sollen jedoch erst später diskutiert werden (Kap. 4.3.1.3). In äquatorialen Auftriebsgebieten ist der Anteil an regenerierter Produktion an der Gesamtproduktion, verglichen mit Küstenauftriebsgebieten, typischerweise erhöht (CHAVEZ & SMITH 1995). Das kleine, einzelne Phytoplankton in äquatorialen Auftriebsgebieten (für den Südatlantik, 22°W: BAUERFEIND (1987)) nutzt NH_4^+ , das vor allem durch Mikrozooplankton ausgeschieden wird, als primäre Stickstoffquelle (DUGDALE et al. 1992, MURRAY et al. 1989). Exkretiertes NH_4^+ ist im Gegensatz zum ausscheidenden Zooplankton 3 ‰ leichter (CHECKLEY & MILLER 1989), jedoch findet man einen Anstieg in der Isotopensignatur von ca. 3.5 ‰ pro trophischer Ebene (DENIRO & EPSTEIN 1981, MINAGAWA & WADA 1984, MIYAKE UND WADA 1967, WADA et al. 1987b). Damit ist das exkretierte NH_4^+ schwerer als das Phytoplankton (MONTROYA 1994), (Abb. 35). Durch Nitrifikation wird die Isotopensignatur im zurückbleibenden NH_4^+ weiter erhöht. Da Phytoplankton NH_4^+ bevorzugt gegenüber NO_3^- aufnimmt, muß auch das Phytoplankton bei einem erhöhten Anteil von regenerierten Nährstoffen relativ schwer sein (Abb. 35). So ist anzunehmen, daß die erhöhten $\delta^{15}\text{N}$ -SPON-Werte an GeoB 3908 neben den oben angeführten Ursachen auf den erhöhten Anteil regenerierter Produktion an der Gesamtproduktion zurückzuführen sind. Dies steht im Widerspruch zu den Untersuchungen von ALTABET (1996) im äquatorialen Pazifik. Die Auswirkungen von Nitrifikation spiegeln sich jedoch nur dann im PON wider, wenn das entstandene isotopisch leichte NO_3^- nicht vollständig aufgebraucht ist. Obwohl in dem hier untersuchten Gebiet Stickstofflimitierung auftritt (CHAVEZ & SMITH 1995), muß nicht immer, wie zum Probenahmezeitpunkt das gesamte NO_3^- aufgenommen werden, da im äquatorialen Auftriebsgebiet im Atlantik zwischen 1°N und 1°S ebenfalls Abtrieb stattfindet

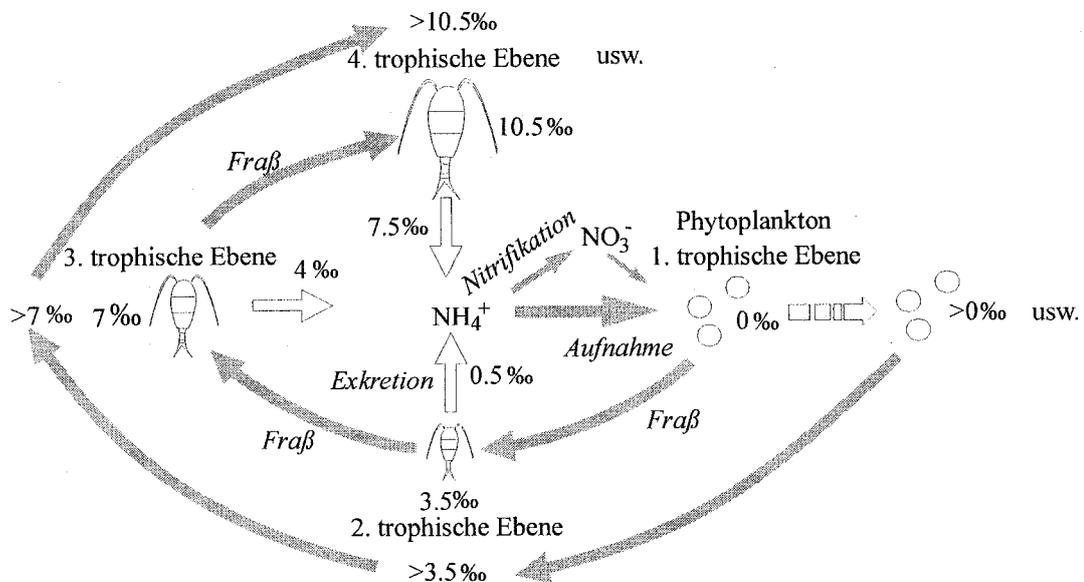


Abb. 35: relative $\delta^{15}\text{N}$ -Werte der verschiedenen Komponenten bei Regeneration in der euphotischen Zone im Gegensatz zum Phytoplankton (hier 0 ‰ gesetzt)

(VINOGRADOV 1981), (Abb. 1, Kap. 2.1.1). So ist es möglich, daß auch isotopisch relativ leichtes NO_3^- wieder aus der euphotischen Zone transportiert wird. Die euphotische Zone ist somit als offenes System anzusehen, und Fraktionierungsprozesse bei Nitrifikation könnten sich in der Isotopensignatur des partikulären Materials widerspiegeln.

4.3.1.2 $\delta^{15}\text{N}$ -Werte des DIN im SW-Atlantik

Die an Station GeoB 3925 unterhalb der euphotischen Zone gemessenen $\delta^{15}\text{N}$ -Werte des Nitrats nehmen mit der Tiefe von 5.4 auf 3.7 ‰ ab. Die leicht sprunghafte Abnahme im $\delta^{15}\text{N}$ - NO_3^- -Wert unterhalb 1200 m ist wie im SPON (Kap 4.3.1.1) auch mit dem Vorliegen verschiedener Wasserkörper (Grenze zwischen Oberen Circumpolar Tiefenwasser (UCDW) und Nordatlantischem Tiefenwasser (NADW)) zu erklären. Auch an Station GeoB 3908 wurde mit 5.4 ‰ in 250 m Wassertiefe ein höherer $\delta^{15}\text{N}$ -Wert als im Multicorerüberstandswasser mit 3.4 ‰ gefunden.

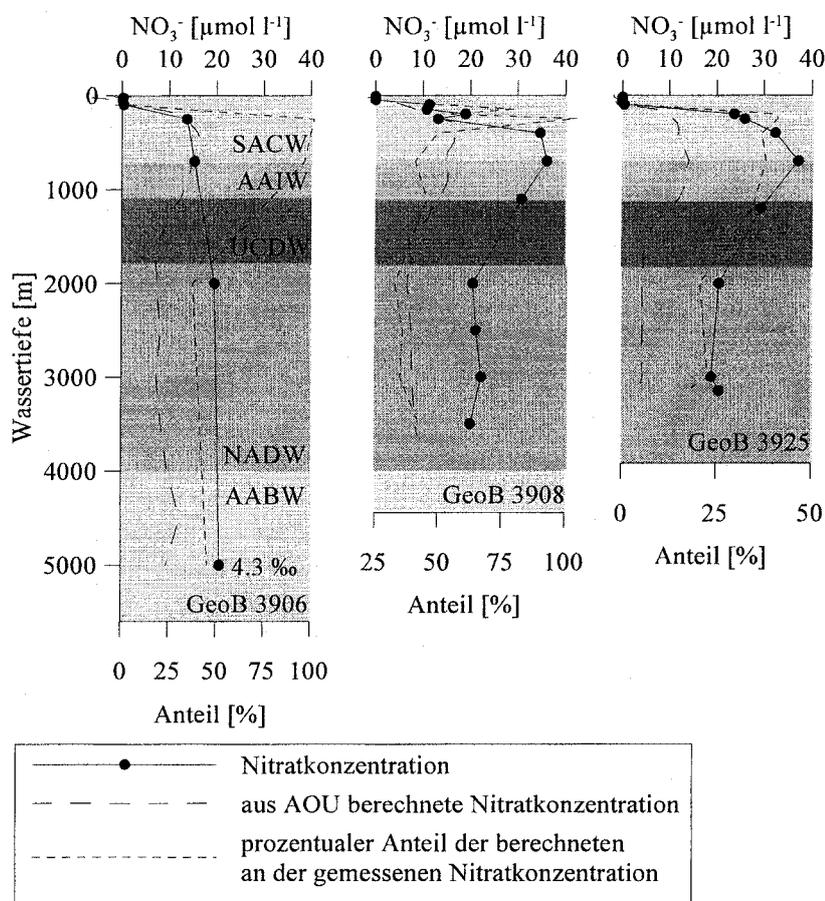


Abb. 36: Aus dem AOU berechnete Nitratkonzentration und gemessene Nitratkonzentration sowie der prozentuale Anteil der berechneten an der gemessenen Nitratkonzentration an GeoB 3906, 3908 und 3925

Berechnet man für die Stationen, an denen Nitrat- und Sauerstoffprofile aufgenommen wurden, (GeoB 3906, 3908 und 3925) aus dem Sauerstoffdefizit die zu erwartende Nitratkonzentrationen und vergleicht diese mit den *in situ*-Werten, findet man eine Differenz zwischen gemessener und erwarteter Konzentration (Abb. 36). Hieraus wird deutlich, daß das $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ -Signal nicht nur durch Regeneration von organischem Material entstanden ist, sondern ein Mischsignal aus regeneriertem und bereits im Wasser vorhandenem Nitrat („preformed“, aus dem Tiefenwasserbildungsgebiet) darstellt (Abb. 36). Der Anteil des bereits vorhandenen Nitrats am gesamten Nitrat ist in den verschiedenen Wassermassen unterschiedlich hoch. Er ist in den oberflächennäheren Wassermassen niedriger als im NADW. Da der $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ -Wert dort höher war, bedeutet das, daß bei einer Mischung der beiden Quellen das bereits vorhandene Nitrat einen leichteren Stickstoffisotopenwert als das *in situ* regenerierte gehabt haben muß. So kann die Änderung des $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ -Signals in der Wassersäule auf einer Änderung in den Mischungsverhältnissen der verschiedenen Nitratquellen beruhen und nicht auf einer unterschiedlichen Isotopensignatur des beim Abbau freigesetzten DIN. Dies ist ein weiterer Hinweis dafür, daß beim Freisetzen von NH_4^+ nicht fraktioniert wird, wie es bereits in den Experimenten gezeigt werden konnte (Kap. 4.2.3, Punkt 3).

4.3.1.3 $\delta^{15}\text{N}$ -Werte der Sinkstoffe im SW-Atlantik

Ebenso wie im SPOM wurden im Jahrgang der Sinkstoffe sowie in ihren gewichteten Mittelwerten an GeoB 3908 die schwersten $\delta^{15}\text{N}$ -Werte gemessen (Abb. 9, Tab. 8). Die zuvor beschriebenen schweren $\delta^{15}\text{N}$ -SPOM-Werte im April waren somit kein Einzelfall. Die erhöhten $\delta^{15}\text{N}$ -Werte am Äquator könnten allgemein durch einen erhöhten Anteil regenerierter Produktion an der Gesamtproduktion zu erklären sein (s.o.). PON sinkt mit einem $\delta^{15}\text{N}$ -Mischsignal aus der gesamten euphotischen Zone. Daher kann sich die Anreicherung von ^{15}N -Nitrat im oberen Teil der euphotischen Zone, die durch Fraktionierung bei der Nitrataufnahme innerhalb der euphotischen Zone zustande kommt, nicht auf dieses Signal auswirken. Ebenso kann eine Mischung aus aufgetriebenen partikulärem Material mit neu produziertem keinen Einfluß auf das $\delta^{15}\text{N}$ -Signal im sinkenden Material haben. Diese Prozesse wurden als mögliche Ursache für die erhöhten $\delta^{15}\text{N}$ -Werte des suspendierten Materials an dieser Station in Betracht gezogen (s. Kap. 4.3.1.1).

Um die Auswirkungen von Abbauprozessen auf sinkende Partikel im Untersuchungsgebiet aufzuzeigen, sollen die $\delta^{15}\text{N}$ -Werte der oberen und unteren Falle an den jeweiligen Stationen verglichen werden. Die $\delta^{15}\text{N}$ -Werte der oberen Falle an den Stationen 3906 und 3908 sind in der Regel schwerer und variabler als die Werte der unteren Falle (Abb. 9a). Auch in den gewichteten Mittelwerten der $\delta^{15}\text{N}$ -Werte aller Fallen erkennt man ein Sinken der $\delta^{15}\text{N}$ -Werte in der tieferen Falle mit abnehmendem PON-Fluß (Tab. 8). An der Station 3907 läßt sich diese Tendenz nicht beobachten, was jedoch mit Fischschuppen und zersetzten Teilen von Fischen, die an dieser Station in den Probenahmegefäßen gefunden wurden, zusammenhängen kann. Die generell isotopisch leichten $\delta^{15}\text{N}$ -Werte von Sinkstoffen in den tieferen Fallen sind ein häufig beobachtetes Bild (ALTABET et al. 1991, SAINO & HATTORI 1987, VOß et al. 1996, WADA et al. 1987b). Hierfür werden folgende Erklärungen diskutiert: der bevorzugte Abbau von schwerem partikulärem Material der sinkenden Partikel (ALTABET 1996, ALTABET et al. 1991, LIBES & DEUSER 1988, NAKATSUKA et al. 1997), die Anreicherung von leichtem Material durch Fraktionierung bei der Aufnahme gelöster Stickstoffverbindungen durch Bakterien auf den Partikeln (ALTABET et al.

1991, LIBES & DEUSER 1988) oder Disaggregations- und Aggregationsreaktionen von Sinkstoffen mit isotopisch leichtem, lateral transportierten suspendiertem Material (ALTABET et al. 1991).

Als bevorzugt abgebautes schweres Material werden Proteine diskutiert (ALTABET et al. 1991, NAKATSUKA et al. 1997), da diese schwerer als der $\delta^{15}\text{N}$ -Wert des gesamten Materials sind (MACKO et al. 1987a) und schnell abgebaut werden (LEE et al. 1983). MACKO et al. (1987a) fanden in verschiedenen Organismen (Bakterien, Phytoplankton, Makroalgen und Seegras), daß Protein allein ca. 3 ‰ schwerer war als der gesamte Organismus. Man kann den Isotopenunterschied zwischen Stickstoff der Proteine (Prot-N) und der Nichtproteine (Nichtprot-N) berechnen, wenn der Anteil Prot-N am PON bekannt ist. Da der Anteil von Kohlenstoff der Proteine (Prot-C) im Material der euphotischen Zone 33 % des POC beträgt (FABIANO et al. 1993, MAITA & YANADA 1978), die Proteine ein C/Protein-Verhältnis von 0.445 und ein N/Protein-Verhältnis von 0.125 besitzen (LEE & CRONIN 1982) ergibt sich ein Anteil von 66 % Prot-N am PON ausgehend von einem C/N-Verhältnis von 6 für relativ frisches Material. Der Stickstoffisotopenwert errechnet sich so bei 34 % Nichtprot-N und 66 % Prot-N nach:

$$x = 0.34 * y + 0.66 * (x + 3) [\text{‰}] \quad (19)$$

mit: $x = \delta^{15}\text{N}$ -Wert vom Gesamt-N [‰],
 $y = \delta^{15}\text{N}$ -Wert vom Nichtprot-N [‰] und
 $x + 3 = \delta^{15}\text{N}$ -Wert vom Prot-N [‰]

Die Differenz zwischen Prot-N und Nichtprot-N beträgt somit 8.8 ‰. Geht man davon aus, daß die leichteren $\delta^{15}\text{N}$ -Werte in den unteren Fallen durch präferentiellen Abbau von isotopisch schwerem Protein entstanden sind, kann der $\delta^{15}\text{N}$ -Wert der Sinkstoffe in der oberen Falle maximal 8.8 ‰ höher sein als der der unteren, wenn in der unteren Falle das gesamte und in der oberen Falle noch kein Protein abgebaut wurde. Für alle hier untersuchten Fallen wurden wesentlich geringere Differenzen gefunden (3906: 1.7, 3907: 0.2, 3908: 3.7). Es muß aber bereits in der oberen Falle Protein abgebaut sein, da die Aminosäurekonzentration von Sinkstoffen exponentiell mit der Tiefe abnimmt und bereits in ca. 1000 m Tiefe eine Minimalkonzentration erreicht wird (LUNDGREEN 1996). Wenn der Anteil Prot-N am Gesamt-PON für obere und untere Falle bekannt wäre, ließe sich der $\delta^{15}\text{N}$ -Wert des Prot-N und des Nichtprot-N einfach berechnen und damit die Hypothese, ob bevorzugter Proteinabbau als Ursache für die abnehmenden $\delta^{15}\text{N}$ -Werte in Sinkstoffen in Frage kommt, überprüfen:

$$\delta^{15}\text{N-PON} = a * \delta^{15}\text{N-Nichtprot-N} + b * (\delta^{15}\text{N-Nichtprot-N} + 8.8) [\text{‰}] \quad (20)$$

mit: $a =$ prozentualer Anteil Nichtprot-N
 $b =$ prozentualer Anteil Prot-N

Gegen die Hypothese, daß der geringe $\delta^{15}\text{N}$ -PON von sinkenden Partikeln in der tiefen Wassersäule durch den präferentiellen Abbau von Protein mit relativ schwerem Isotopenwert zustande kommt spricht jedoch einiges: Zum einen dürften Unterschiede zwischen Fallen aus Tiefen unter 1000 m kaum auftreten (s.o.), wurden aber von ALTABET (1996) im Pazifik zwischen Fallen in 2000 m und 3700 m Tiefe gefunden. Zum anderen nimmt der Prot-N-Anteil zwischen Sinkstoff-fallen und Sedimentoberfläche stark ab, der $\delta^{15}\text{N}$ -Wert aber nicht. So fanden ITTEKOTT et al.

(1984) in 3200 m tiefen Fallen der Sargasso See einen Anteil von 30-53 % Prot-N an PON, dagegen wurden in Oberflächensedimenten nur weniger als 10 % Prot-N gefunden (WHELAN 1977). Eine ähnliche Beobachtung wurde auch von COWIE & HEDGES (1994) gemacht, die in sedimentierendem Material einen Prot-N-Anteil am PON von ca. 60 % fanden, während in Sedimenten je nach Stärke der Diagenese nur ca. 5 bis 45 % auftraten. Auch widerlegen die experimentellen Untersuchungen diese These. Im Experiment V1 (Abb. 21) findet man eine starke Proteinabnahme, die, entgegengesetzt der Erwartung, mit einem Anstieg im $\delta^{15}\text{N}$ -PON-Wert einhergeht.

Nicht nur der Anteil an Proteinen kommt für eine unterschiedliche Zusammensetzung von sinkenden Partikeln und damit einer veränderten Isotopensignatur in Frage. Allein in der Zusammensetzung des Aminosäureanteils wurden Unterschiede in Sinkstoffen mit der Tiefe gefunden (LEE & CRONIN 1984, LUNDGREEN 1996, LUNDGREEN & DUINKER 1998). LUNDGREEN (1996) und LUNDGREEN & DUINKER (1998) fanden einen Verlust der saisonalen sowie der räumlichen Variabilität in der Aminosäurezusammensetzung durch Remineralisierung von Partikeln mit der Tiefe. So konnte gezeigt werden, daß die räumliche und jahreszeitliche Variabilität des Aminosäureflusses in Sinkstoffen in großen Tiefen nur sehr gering, im Sediment und im SPOM, die refraktäre Endzustände darstellen, sogar annähernd konstant sind. Eine geringere saisonale und auch räumliche Variabilität wurde auch in den $\delta^{15}\text{N}$ -Werten der unteren Fallen im Gegensatz zu denen der oberen Fallen an den Stationen 3906 und 3908 gefunden. In den Untersuchungen von LUNDGREEN (1996) wurden polare und saure Aminosäuren (Asparaginsäure, Glutamat, Glycin, Serin, Threonin und Tyrosin) mit zunehmender Remineralisierung angereichert. Auch LEE & CRONIN (1984) und MÜLLER et al. (1986) fanden eine Anreicherung von Serin und Glycin mit der Tiefe. Nach MACKO et al. (1987a) hat Serin in den von ihnen untersuchten Organismen relativ leichte $\delta^{15}\text{N}$ -Werte. Glycin konnte nur in Verbindung mit Threonin gemessen werden und wies mittelschwere Werte auf. Die restlichen polaren und sauren Aminosäuren wiesen ebenfalls keine extremen $\delta^{15}\text{N}$ -Werte auf. So besteht die Möglichkeit, daß ein Unterschied in der Aminosäurezusammensetzung für sinkende $\delta^{15}\text{N}$ -Werte mit der Tiefe verantwortlich ist. Es ist jedoch nicht möglich, aus den Messungen von MACKO et al. (1987a) bei bekannter Aminosäurezusammensetzung auf den $\delta^{15}\text{N}$ -Wert von sinkendem Material zu schließen, da die relativen Unterschiede des $\delta^{15}\text{N}$ -Wertes der Aminosäuren schon zwischen den von ihnen untersuchten Organismen stark variieren und auch große Abweichungen zwischen Aminosäuren mit mehreren Stickstoffmolekülen innerhalb eines Organismus gefunden wurden (MACKO et al. 1987a). Für eine Aussage bezüglich der Isotopensignatur der Aminosäuren in Sinkstoffen müßten diese direkt gemessen werden.

Eine weitere Möglichkeit, die zu den abnehmenden $\delta^{15}\text{N}$ -Werten der Sinkstoffe mit zunehmender Tiefe führen kann, ist die Anreicherung von leichtem Material durch Fraktionierung bei der Aufnahme gelöster Stickstoffverbindungen durch Bakterien auf den Partikeln (ALTABET et al. 1991, LIBES & DEUSER 1988). Dies ist nicht auf die Aufnahme von Substrat aus der Wassersäule beschränkt, sondern es können auch innerhalb größerer Partikel Fraktionierungsprozesse auftreten, und somit zum Leichterwerden des Gesamtpartikels führen. Dieses Prinzip wird durch die Ergebnisse der Experimente bestärkt. In den Mikrokosmen konnten sich DIN und DON anreichern, wie es im offenen oxischen Ozean nur innerhalb von Aggregaten beobachtet wird (SHANKS & TRENT 1979, SMITH et al. 1992). Die Bedingungen z. B. in der letzten Phase des Experiments V1 (Abb. 21) sind denen in größeren Partikeln in mancherlei Hinsicht ähnlich. Man findet in große-

ren Partikeln erhöhte Ammoniumkonzentrationen (SHANKS & TRENT 1979), und relativ hohe Konzentrationen gelöster Aminosäuren, da Proteine sehr schnell hydrolysiert werden, ohne daß die entstehenden Aminosäuren sofort aufgenommen werden (SMITH et al. 1992). Im Experiment wurden das POM durch Fraktionierung bei der bakteriellen NH_4^+ -Aufnahme unter diesen Umständen isotopisch leichter (siehe auch Kap. 4.2.2, 4.2.3, Punkt 4). Dieses Experiment legt damit die Vermutung nahe, daß das Entstehen von isotopisch leichten Partikeln in der tiefen Wassersäule durch Fraktionierungsprozesse innerhalb der Partikel verursacht wird. Auch die von G. Fischer an Station GeoB 3906 gemessenen $\delta^{13}\text{C}$ -Werte nehmen in der unteren Falle im Vergleich zur oberen ab (gewichteter $\delta^{13}\text{C}$ -Mittelwert obere Falle: -21.2‰ , untere Falle: -23.5‰). Neben Dekarboxylierung (GALIMOV 1980, NISSENBAUM 1974, NISSENBAUM et al. 1972) kann nach MACKO et al. (1994) eine Abnahme des $\delta^{13}\text{C}$ -Wertes bei mikrobiellen Abbauprozessen, außerdem für neu produziertes Material sprechen. Zudem wurden im Experiment Unterschiede zwischen Abbau einmal allein durch Bakterien und zum anderen in Verbindung mit Protozoen gefunden. Es wurde vermutet, daß die Erhöhung des $\delta^{15}\text{N}$ -PON-Wertes durch Abbau von Protozoen verstärkt wurde. Ein Unterschied in der Besiedelung von schnell und langsam sinkenden Partikeln durch Protozoen wurde von LOCHTE (1991) beschrieben. Schnell sinkenden Partikel, die in tiefen Fallen gefangen werden und deren Isotopenwert relativ leicht ist (s.o.), könnten nach LOCHTE (1991) dadurch gekennzeichnet sein, daß sie aufgrund der schnellen Sinkgeschwindigkeit weniger von Protozoen besiedelt werden als langsam sinkende. Stark von Protozoen besiedelte Partikel können dagegen aufgrund der hohen Abbauprozesse schneller auseinanderfallen und das PON somit in das SPON eingehen (LOCHTE 1991). Suspendiertes Material ist im Gegensatz zu sinkenden Partikeln meist isotopisch relativ schwer.

Aggregations- und Disaggregationsprozesse als Ursache für abnehmende $\delta^{15}\text{N}$ -Werte der Sinkstoffe mit der Tiefe können in den untersuchten Proben keine Rolle spielen. Da das suspendierte Material in der Tiefe an allen Stationen relativ schwer war, kann auch durch Lateraltransport kein leichtes SPON für Aggregation zur Verfügung stehen.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß in den hier gemessenen Sinkstoffen Fraktionierungsprozesse bei mikrobieller Aufnahme innerhalb der Partikel für die Abnahme des $\delta^{15}\text{N}$ -Wertes der Partikel vermutlich von großer Bedeutung sind.

Auch eine Veränderung der Isotopensignatur der sedimentierten Partikel durch Abbauprozesse an der Wasser/Sediment-Grenzfläche ist wahrscheinlich (ALTABET 1996). Von ALTABET (1996) wurde im offenen Ozean ein genereller „offset“ im $\delta^{15}\text{N}$ -Werte des Oberflächensediments im Vergleich zu den Sinkstoffen von 4‰ gefunden, der in küstennahen Gebieten, die durch hohe Sedimentationsraten gekennzeichnet sind, niedriger sein kann ($< 1.7\text{‰}$, ALTABET et al. 1999). Auch in den hier untersuchten Sinkstoffen erkennt man anhand der gewichteten $\delta^{15}\text{N}$ -Mittelwerte, daß das Isotopensignal der in den unteren Fallen gefangenen Partikel relativ leicht gegenüber dem des Oberflächensediments ist (Tab. 8). Eine Bestätigung, daß für die Abnahme des $\delta^{15}\text{N}$ -Wertes durch Abbaureaktionen an der Wasser/Sediment-Grenzfläche erfolgt, liefern möglicherweise „Fluffproben“, deren $\delta^{15}\text{N}$ -Werte leichter als die des Sediments sind. Die an den Stationen GeoB 3909, 3914 und 3925 gemessenen „Fluffproben“ weisen geringfügig leichtere $\delta^{15}\text{N}$ -Werte als die des Oberflächensediments auf (Abb. 8a). Ähnliche Reaktionen wie beim Abbau des SPOM sind zu erwarten. Die Differenz zwischen der Isotopensignatur der Sinkstoffe und dem

des Sediments könnte durch einen bevorzugten Abbau leichten Materials an der Wasser/Sediment-Grenzfläche erklärt werden. Wie stark die Prozesse des Abbaus sich jedoch auswirken, hängt von den Bedingungen an dieser Grenzfläche ab. An den hier untersuchten Stationen, die durch oxische Bedingungen ohne Akkumulation von NH_4^+ an der Wasser/Sediment-Grenzfläche gekennzeichnet sind, sind starke Auswirkungen von Abbauprozessen zu vermuten. Eine unterschiedliche Zusammensetzung verschieden stark abgebauter Sedimente wurden von Cowie und Hedges (1994) gezeigt, was sich möglicherweise auch auf „Fluffproben“ und darunterlagerndes Sediment übertragen läßt. Auf Abbaureaktionen im Sediment soll später in Kap. 4.2.3.3 eingegangen werden. Dagegen kann bevorzugte Aufnahme schweren Stickstoffs ausgeschlossen werden, da die NH_4^+ -Konzentration im Multicorerüberstandswasser 0 war und das NO_3^- an sich isotopisch relativ leicht war (3.4 bis 4.3 ‰), so daß das entstehende Material durch Fraktionierungsprozesse sogar noch leichter werden würde. Da größere Partikel auseinanderfallen, verschwinden auch die anoxischen, DIN-reichen Mikrozononen innerhalb dieser (PLOUG et al. 1997, SHANKS & REEDER 1993, SHANKS & TRENT 1979), wodurch eine Änderung der Isotopensignatur durch Fraktionierungsprozesse bei mikrobieller DIN-Aufnahme bei nichtlimitierten Konzentrationen unterbunden werden und Abbauprozesse wie im suspendierten Material überwiegen. Da die Sedimente des SW-Atlantiks extrem karbonathaltig sind, spielt wahrscheinlich auch adsorptiv an Tonminerale gebundenes NH_4^+ keine Rolle.

Bei dem Vergleich von Sinkstoffen aus verschiedenen tiefen Fallen muß mit Versatz durch Strömung gerechnet werden. Man kann nicht davon ausgehen, daß das Signal der oberen Falle mit dem der unteren und dem des Sediments direkt vergleichbar ist. Die Änderung des $\delta^{15}\text{N}$ -Wertes zwischen oberer und unterer Falle bzw. Sediment ist in den untersuchten Proben sehr unterschiedlich. Sie beträgt zwischen oberer und unterer Falle an Station GeoB 3906 -1.8 ‰, an GeoB 3907 -0.3 ‰ und an GeoB 3908 -3.7 ‰, zwischen oberer Falle und Sediment an GeoB 3906 5 ‰ und an GeoB 3908 0.1 ‰. Es ist trotz unterschiedlicher Wassertiefen nicht zu erwarten, daß der relative Unterschied des $\delta^{15}\text{N}$ -Wertes zwischen der oberen und der unteren Falle bzw. dem Sediment-Wert so stark voneinander abweichen. Ein Versatz mit dem NADW, dem größten Wasserkörper zwischen jeweils oberer und unterer Falle, in südliche Richtung, der das isotopisch schwere Material des äquatorialen Auftriebs in Richtung Station GeoB 3906 verdriftet, scheint hier wahrscheinlicher (Differenz obere Falle 3908 und untere Falle 3907: -2.3 ‰, obere Falle 3907 und untere Falle 3906: -2.5 ‰). Der Versatz wird auch durch die N-Fluß-Berechnungen bekräftigt (Tab. 14). An GeoB 3906 stimmt der aus der oberen Falle an GeoB 3907 berechnete N-Fluß besser mit dem gemessenen N-Fluß überein als mit den Berechnungen der oberen Falle der Station 3906, und an GeoB 3907 trifft dasselbe im Vergleich zu GeoB 3908 zu. Für 3908 kann dieser Vergleich nicht durchgeführt werden, da es sich um eine südwärts gerichtete Strömung handelt, also ein Vergleich mit einer nördlich gelegenen Falle aufgestellt werden müßte. Bei diesem Vergleich muß jedoch bedacht werden, daß die Fallen eine unterschiedliche Fängigkeit aufweisen könnten.

So ist es wahrscheinlich, daß auf alle Sinkstoffe ähnlich starke Abbauprozesse wirken. Der prozentuale Stickstoffanteil im Sediment an GeoB 3908 und 3906 spricht nicht unbedingt für diesen Versatz in südlicher Richtung, da der Stickstoffanteil an 3908 wesentlich höher als an 3906 ist, jedoch ist Lateraltransport des Sediments mit dem in AABW in nördliche Richtung möglich und auch Transport entlang des Bodengefalles ist nicht auszuschließen (Wassertiefe: GeoB 3905: 5580 m; GeoB 3907: 5550 m; GeoB 3908: 3620 m). Hierbei ist jedoch unklar, wieviel Einfluß

die Lage der jeweiligen Station der langzeitige Abbau auf den Stickstoffanteil hat. Obwohl es sich um eine sehr oligotrophe Station handelt, ist der Stickstoffanteil an 3906 immer noch höher als an 3914, 3915 und 3916, was für einen Versatz aus einer weniger oligotrophen Region spricht.

Tab. 14: Vergleich der gemessenen und der nach MARTIN et al. (1987) berechneten N-Flüsse

GeoB Station	Wassertiefe [m]		gemessener N-Fluß [mmol/m ² y ⁻¹]		aus N-Fluß der oberen Falle für die untere Falle berechneter N-Fluß [mmol/m ² y ⁻¹]
	obere Falle	untere Falle	obere Falle	untere Falle	
3906	544	4410	19	4	2
3907	854	4630	20	8	4
3908	718	3204	29	14	7

4.3.1.3 $\delta^{15}\text{N}$ -Werte des Sediments im SW-Atlantik

Im folgenden wird der Verlauf der $\delta^{15}\text{N}$ -Werte im Sediment bis 10 cm Tiefe diskutiert, um die Auswirkungen von langzeitigen Abbaureaktionen zu untersuchen. Die $\delta^{15}\text{N}$ -Werte des Sediments lagen an allen Stationen zwischen 4.5 und 12 ‰. Es gab jedoch große Unterschiede zwischen gesäuerten und ungesäuerten Proben (Kap. 3.1.1, Abb. 8a). Der Grund hierfür kann nicht geklärt werden, da keine Richtung der Variation (isotopisch schwerer oder leichter als die ungesäuerten Proben) zu erkennen war. Da es sich um extrem karbonathaltige und stickstoffarme Sedimente handelt, mußte zum Entkalken eine große Menge Salzsäure verwendet werden. In den dadurch sehr langen, mehrfach durchgeführten Trocknungsschritten sind Verunreinigungen durch in der Luft befindlichen Ammoniums möglich. Jedoch würde man in diesem Fall von einem Abnehmen des Isotopenwertes ausgehen. Wegen der Unterschiede zwischen gesäuerten und ungesäuerten Sedimenten wird hier nur die relative Höhe der $\delta^{15}\text{N}$ -Werte der gesäuerten Proben, da diese von allen Stationen vorhanden waren, mit der Sedimenttiefe und zueinander verglichen. Die absoluten Werte müssen mit Vorsicht betrachtet werden. Die Variationen innerhalb der oberen 10 cm der einzelnen Kerne waren nur gering. Aufgrund der in diesem Gebiet sehr niedrigen Sedimentationsrate von ca. 2-5 cm pro 1000 Jahre (2-5 cm pro 1000 Jahre etwas östlich der Station GeoB 3925 (DAMUTH 1977), 2.5-3.5 cm pro 1000 Jahre im weiter östlich gelegenen äquatorialen Auftrieb als GeoB 3908 (Bickert 1992)), ist nicht zu erwarten, daß noch eine abbaubedingte Änderung der Isotopensignatur mit der Tiefe erfolgte, da diese bereits nahe der Oberfläche vollzogen sein müßte. Auch die geringen, mit der Tiefe wenig schwankenden organischen Kohlenstoffgehalte sprechen für starken Abbau bereits in geringen Sedimenttiefen. Die Unterschiede in der Isotopensignatur zwischen den Kernen korreliert nicht mit deren prozentualem Stickstoffanteil (Abb. 37). Auch die räumliche Verteilung der Mittelwerte der C/N-Verhältnisse korreliert nicht mit der Verteilung der $\delta^{15}\text{N}$ -Mittelwerte. Somit scheint es unwahrscheinlich, daß die Isotopensignatur durch Unterschiede in der Stärke des Abbaus erklärt werden kann. Vielmehr kommt der Lage der Station eine wichtige Rolle zu. Während an den landfernsten Stationen 3906 und 3908 (keine Sedimentprobenahme an 3907) die höchsten $\delta^{15}\text{N}$ -Werte gefunden wurden, sind die Werte der Stationen 3909, 3914 und 3915 relativ niedrig und liegen dicht beieinander (Abb. 37a). Verstärkter Landeinfluß kann aufgrund der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte (Abb. 8b) als Ursache für niedrige $\delta^{15}\text{N}$ -Werte (SWEENEY & KAPLAN 1980) nur an Station GeoB 3916 ($\delta^{13}\text{C}$: ca. -27 ‰) in Betracht gezo-

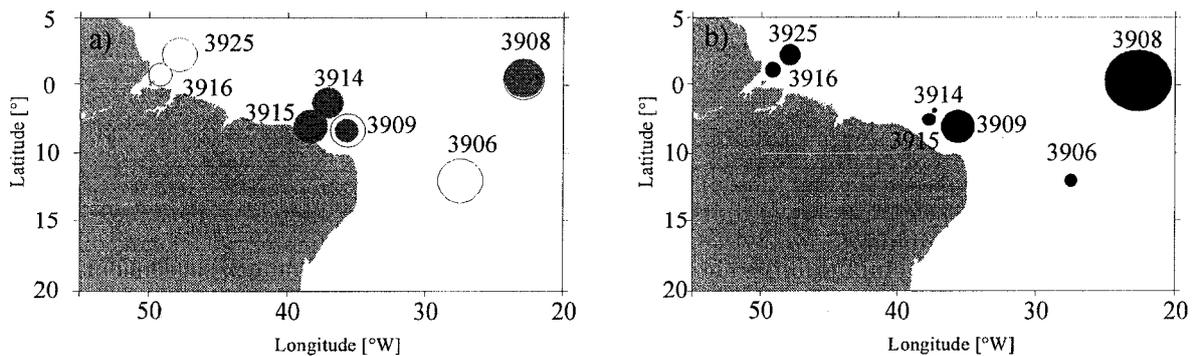


Abb. 37: a) relative Höhe der $\delta^{15}\text{N}$ -Sediment-Werte (MW: 0-10 cm) an den dargestellten GeoB Stationen im SW-Atlantik, graue Punkte: ungesäuerte Sedimente, offene Kreise: gesäuerte Sedimente b) Höhe der prozentualen Stickstoffanteils am Sediment Trockengewicht desselben Sediments; die Punktgröße stellt die relative Höhe der Werte dar; $\delta^{15}\text{N}$ -Werte zwischen 5.2 und 10 ‰, N % zwischen 0.02 und 0.12 %

gen werden ($\delta^{13}\text{C}$ -24 bis -28 ‰ werden als terrigen beeinflusst gewertet (WESTERHAUSEN et al. 1993)). Dies scheint wahrscheinlich, da diese Station sehr dicht vor der Amazonasmündung liegt. Die Ursache für den relativ hohen $\delta^{15}\text{N}$ -Sediment-Wert an GeoB 3925 ist unklar. Wodurch die Verteilung der $\delta^{15}\text{N}$ -Werte im Sediment verursacht ist, kann nicht geklärt werden, jedoch kann Abbau als Ursache für erhöhte $\delta^{15}\text{N}$ -Werte ausgeschlossen werden.

Im folgenden sollen Abbauprozesse, die die $\delta^{15}\text{N}$ -Werte des Sediments erhöhen, diskutiert werden. Die $\delta^{15}\text{N}\text{-NO}_3^-$ -Werte sind in allen Tiefenwasserproben ähnlich und mit 3.4 bis 4.3 ‰ relativ leicht. Der $\delta^{15}\text{N}\text{-NO}_3^-$ -Wert des Multicorerüberstandswasser spiegelt neben den Prozessen in der Wassersäule außerdem den $\delta^{15}\text{N}\text{-NO}_3^-$ -Wert des Porenwassers wider und somit den im Sediment regenerierten Stickstoff. Die im Gegensatz zum Oberflächensediment leichten $\delta^{15}\text{N}\text{-NO}_3^-$ -Werte im Überstandswasser sprechen möglicherweise dafür, daß beim Abbau des Sediments relativ leichtes Material freigesetzt wurde. Aus den NO_3^- - und NH_4^+ -Konzentrationen des Porenwassers in den obersten Zentimetern des Sediments und des Multicorerüberstandswassers (unveröffentlichte Daten, M. Zabel.), lassen sich die jeweiligen Flüsse aus dem Porenwasser abschätzen. In den NO_3^- -Konzentrationen ist eine relativ starke Abnahme in Richtung Überstandswasser zu verzeichnen ($3\text{-}10 \mu\text{mol l}^{-1}$), während die NH_4^+ -Konzentrationen meist eine umgekehrte Tendenz zeigen. So kann man davon ausgehen, daß keine Diffusion von NH_4^+ , jedoch relativ hohe Nitratflüsse stattfinden. Die Nitrifikation muß also größtenteils im Sediment abgeschlossen sein. Bei gegebenen NO_3^- und NH_4^+ -Konzentrationen im Porenwasser (Tab. 15) kann man mit Hilfe der Rayleigh Destillation nach MARIOTTI et al. (1981) den $\delta^{15}\text{N}\text{-NH}_4^+$ -Ausgangswert für den gemessenen $\delta^{15}\text{N}\text{-NO}_3^-$ -Wert berechnen:

$$\delta_p \approx \delta_{S_0} - (-\epsilon_{p/s}) \frac{f \cdot \ln f}{1-f} \quad (21)$$

mit $f =$ übriggebliebene Substratfraktion: $f = \frac{S_t}{S_0}$,

wobei $S =$ Substratkonzentration zur Zeit t , S_0 zur Zeit $t_1 = 0$

δ_p = $\delta^{15}\text{N}$ -Wert des akkumulierten Produkts

δ_{S_0} = $\delta^{15}\text{N}$ -Wert des Substrats zur Zeit $t_1=0$

$\epsilon_{p/S}$ = Anreicherungsfaktor für die Nitrifikation im Sediment = -7 (BRANDES & DEVOL 1997)

Hierfür wurde als Ausgangssubstratkonzentration vor Beginn der Nitrifikation (S_0) die Summe der NH_4^+ - und NO_3^- -Konzentration im Porenwasser in einer Kerntiefe von ca. 5-11 cm gewählt. Dieser Tiefenbereich wurde deshalb gewählt, da er in allen Kernen beprobt wurde und sowohl relativ einheitliche NO_3^- - als auch NH_4^+ -Konzentrationen aufweist. Dagegen müßte in geringeren Sedimenttiefen aufgrund stärkerer Konzentrationsgradienten mit erhöhter DIN-Verlusten durch Diffusion gerechnet werden. Die Substratkonzentration am Ende der Reaktion (S) entspricht der gemessenen NH_4^+ -Konzentration im selben Tiefenbereich, der $\delta^{15}\text{N}$ -Wert des Produkts ist der $\delta^{15}\text{N}$ -Wert des Multicorerüberstandswassers. Die Ergebnisse der Berechnung sind in Tab. 15 dargestellt.

Beim Vergleich der $\delta^{15}\text{N}$ -Werte des Sediments mit den berechneten $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ -Anfangswerten (S_0) fällt auf, daß diese mit Ausnahme der Station GeoB 3908 in einem ähnlichen Bereich liegen (Tab. 15). Da die berechneten $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ -Werte zum Teil etwas höher, zum Teil etwas niedriger liegen, kann ausgeschlossen werden, daß Freisetzung von leichtem NH_4^+ zu einer Erhöhung des Stickstoffisotopenwertes des Sediments führt. Der hier gewählte Anreicherungsfaktor ϵ für Nitrifikation im Sediment von -7 (BRANDES & DEVOL 1997) ist vergleichsweise niedrig. Würde ϵ höher gewählt, z. B. ausgehend von einem von MARIOTTI et al. (1981) im Experiment ermittelten Anreicherungsfaktor für die Nitrifikation im Wasser von -20, liegt der $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ -Anfangswert mit 9 ‰ sogar einige Promille höher als der Sediment-Wert. Demnach müßte bei Abbaureaktionen leichtes Material in Form von DON freigesetzt werden, da bei einem Anstieg des $\delta^{15}\text{N}$ -Sediment-Wertes durch Freisetzung von NH_4^+ dieses einen niedrigeren Isotopenwert als das Sediment haben müßte. Isotopisch relativ leichtes DON wurde von BENNER et al. (1997) in der Wassersäule des Pazifiks gemessen. Auch in den Experimenten wurde gezeigt, daß Freisetzung von isotopisch leichtem NH_4^+ für einen Anstieg des $\delta^{15}\text{N-PON}$ -Wertes nicht in Frage kommt (Kap. 4.2.3, Punkt 3).

Tab.15: Die in die Berechnung (s. Text) zum $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ -Ausgangswert eingehenden Werte an den aufgelisteten GeoB Stationen in 5-11 cm Sedimenttiefe, die Ergebnisse dieser Berechnung, sowie der $\delta^{15}\text{N}$ -Sediment-Wert, NO_3^- -Konzentrationen: Differenz zwischen S_0 und S; Porenwasserkonzentrationen von M. Zabel (pers. Mtl.)

GeoB-Station	Anfangskonz. NH_4^+ (S_0) [$\mu\text{mol l}^{-1}$]	Endkonz. NH_4^+ (S) [$\mu\text{mol l}^{-1}$]	$\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ im MUC-Ü.-Wasser (δ_p) [‰]	$\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ Ausgangswert (δ_{S_0}) [‰]	$\delta^{15}\text{N}$ -Sediment [‰]
3908	36	< Meßgrenze	3.4	ca. 4	9.5
3909	34	3	(3.4-4.3)*	5-6	7.7
3914	39	4	4.2	6.2	6.2
3915	35	4	4.3	6.3	5.1
3925	(36)*	(4)*	3.7	5.7	7.7

* nicht gemessen; Wert mit dem gerechnet wurde

Zusammenfassung der Beobachtungen im SW-Atlantik

Der SW-Atlantik ist ein oligotrophes Gebiet mit durchgehend oxischem Wasserkörper und in hier untersuchter Tiefe oxischen Sedimenten (SCHULZ et al. 1994). So findet Abbau unter aeroben Bedingungen statt. Eine Ausnahme können größere Partikel bilden. Im Gegensatz zur Wassersäule und dem Sediment können dort auch erhöhte NH_4^+ -Konzentrationen auftreten. So findet man wie erwartet im suspendierten stärker abgebauten Material sowie im Sediment erhöhte $\delta^{15}\text{N}$ -Werte im Vergleich zum Ausgangsmaterial. Abbauprozesse bei denen isotopisch leichtes Material freigesetzt wird können für die erhöhten $\delta^{15}\text{N}$ -Werte verantwortlich sein, jedoch kann das leichte Material nicht in Form von NH_4^+ freigesetzt werden, da sich dies in entsprechend niedrigen $\delta^{15}\text{N}$ - NO_3^- -Werten im Mulicorerüberstandswassers auswirken müßte. Der $\delta^{15}\text{N}$ -Wert der sinkenden Partikel nimmt dagegen im Vergleich zum Ausgangsmaterial ab, ein häufig beobachtetes Phänomen. Es scheint unwahrscheinlich, daß für das leichtere $\delta^{15}\text{N}$ -Signal in den unteren Fällen allein der präferentielle Abbau von Protein verantwortlich ist, da theoretische Betrachtungen und experimentelle Untersuchungen nicht damit übereinstimmen. Eine Änderung in der Aminosäurezusammensetzung dagegen ist theoretisch nicht auszuschließen und müßte anhand direkter Stickstoffisotopenmessungen an Aminosäuren in Sinkstoffen untersucht werden. Es ist zu vermuten, daß Prozesse innerhalb von Partikeln für die leichte Isotopensignatur verantwortlich sind. Bei der Aufnahme von gelösten Komponenten durch Bakterien ist Fraktionierung möglich, so daß zu erwarten ist, daß der Stickstoffisotopenwert der Bakterien relativ leicht ist. Bakterien und deren Fraßfeinde können damit als Teil des Partikels dessen $\delta^{15}\text{N}$ -Wert leichter machen, wie es unter vergleichbaren Bedingungen im Experiment gezeigt werden konnte. Dagegen kann die räumliche Isotopenverteilung im Sediment nicht durch Abbau verursacht sein. Hierfür müssen

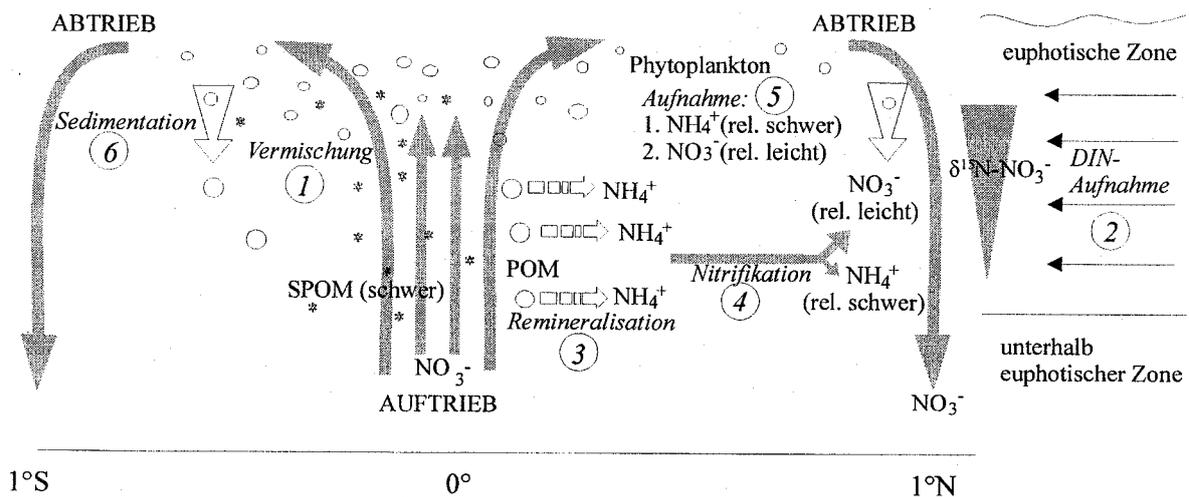


Abb.38: Schematische Skizze zu dem Entstehen von relativ schweren $\delta^{15}\text{N}$ -PON-Werten im äquatorialen Auftrieb (GeoB 3908); 1) Vermischung von relativ stark abgebautem SPON mit neu produziertem, 2) NO_3^- -Aufnahme im unteren Teil der euphotischen Zone bewirkt Anreicherung von isotopisch schwerem NO_3^- im oberen Teil, 3) bei der Remineralisation von PON wird NH_4^+ freigesetzt, 4) bei der Nitrifikation von NH_4^+ entsteht relativ leichtes NO_3^- und relativ schweres NH_4^+ bleibt übrig, 5) NH_4^+ wird vom Phytoplankton bevorzugt aufgenommen, 6) partikuläres Material mit einem relativ schweren $\delta^{15}\text{N}$ -Wert sedimentiert

unterschiedliche Prozesse in der Wassersäule oder unterschiedlich hohe $\delta^{15}\text{N}$ -Werte im Quellsignal (z. B. Amazonaseinfluß an Station GeoB 3916) verantwortlich sein. Im äquatorialen Auftrieb war sowohl am SPOM wie auch an den Sinkstoffen erkennbar, daß äquatorialer Auftrieb in oligotrophen Regionen eher zum Umgekehrten als zu den erwarteten niedrigen $\delta^{15}\text{N}$ -Signal führt, nämlich zur Anreicherung von ^{15}N . Es ist zu vermuten, daß der erhöhte Anteil regenerierter Produktion hierfür verantwortlich ist. Für das SPOM kommt außerdem Vermischung von partikulärem Material und Anreicherung von ^{15}N -Nitrat im oberen Teil der euphotischen Zone in Frage. Die Prozesse sind in Abb. 38 zusammengefaßt. Der Einfluß des äquatorialen Auftriebs ist jedoch nicht direkt im Sediment $\delta^{15}\text{N}$ -Signal wiederzufinden, was mit einem Versatz der Sinkstoffe mit der Strömung in südliche Richtung zu tun haben könnte.

4.3.2 SO-Atlantik

4.3.2.1 $\delta^{15}\text{N}$ -Werte des SPOM und des DIN im SO-Atlantik

Die beiden Stationen GeoB 4501 und 4502 im SO-Atlantik (Abb. 3) unterscheiden sich in ihrer Produktivität. Auch die PON-Konzentration war zum Beprobungszeitpunkt an der küstennäheren, flacheren Station GeoB 4501 ca. drei mal so hoch ist wie an GeoB 4502. Der Unterschied in den Bakterienzahlen war sogar weitaus größer (ca. 40 mal höher an GeoB 4501) (Abb. 11). Die $\delta^{15}\text{N}$ -SPON-Werte in der euphotischen Zone sind an beiden Stationen in etwa gleich hoch (bei 6.5 ‰). Sie nehmen aber an GeoB 4501 mit der Wassertiefe wesentlich stärker zu (auf 11 ‰) als an GeoB 4502 (auf ca. 9 ‰). Die ab 90 m Wassertiefe wieder sinkenden $\delta^{15}\text{N}$ -SPON-Werte sind wahrscheinlich auf resuspendiertes Sediment ($\delta^{15}\text{N}$ -Wert des Oberflächensediment: ca. 7 ‰) zurückzuführen, was auch durch den relativ hohen $\delta^{15}\text{N}$ - NH_4^+ -Wert in 90 m Wassertiefe, der in etwa dem des Porenwassers entspricht, angezeigt wird. Die stärkere Zunahme des $\delta^{15}\text{N}$ -SPON-Wertes an GeoB 4501 kann auf intensiveren Abbau zurückzuführen sein. Dies wird durch die relative Änderung der PON-Konzentration bestätigt, die an GeoB 4501 mit der Tiefe auf ca. 6.5 %, an GeoB 4502 auf ca. 10.5 % der jeweiligen Konzentration in der euphotischen Zone abnimmt. Man findet an GeoB 4501 im Vergleich zu GeoB 4502 zudem einen erhöhten Anteil Bakterienstickstoff am PON. Es ist unwahrscheinlich, daß der mit der Tiefe ansteigende $\delta^{15}\text{N}$ -SPON-Wert an GeoB 4501 auf erhöhte $\delta^{15}\text{N}$ - NO_3^- -Werte im Tiefenwasser zurückzuführen ist, da sich die Isotopensignatur des NO_3^- nicht auf den $\delta^{15}\text{N}$ -SPON-Wert auswirkt, wie auch im SW-Atlantik (Kap 4.3.1) und in den Experimenten (Kap. 4.2, 4.2.3, Punkt 5) gezeigt wurde.

Der generelle Anstieg des $\delta^{15}\text{N}$ -SPON-Wertes an GeoB 4501 wurde trotz Vorhandenseins von NH_4^+ in der Wassersäule nicht durch Fraktionierung bei mikrobieller NH_4^+ -Aufnahme und daraus resultierenden leichten $\delta^{15}\text{N}$ -SPON-Werten überlagert, wie es im Auftriebsgebiet vor Peru, im Schwarzen Meer und in der Gotlandsee vermutet wurde (FRY et al. 1991, LIBES & DEUSER 1988, VOß et al. 1997). Im Gegensatz zu letztgenannten Seegebieten findet man im SO-Atlantik suboxische Bedingungen. So ist neben Aufnahme von NH_4^+ durch Bakterien mit Nitrifikation als konkurrierender Reaktion zu rechnen. Wie in $V_{\text{T}3}$ (Kap. 3.2.2.3, Abb. 29) gezeigt werden konnte, ist die zellspezifische NH_4^+ -Aufnahmerate in 90 m Wassertiefe unter suboxischen Bedingungen wesentlich geringer als z. B. im anoxischen Wasserkörper der Gotlandsee ($V_{\text{T}2}$) (Kap. 3.2.2.2, Abb. 28, Tab.10).

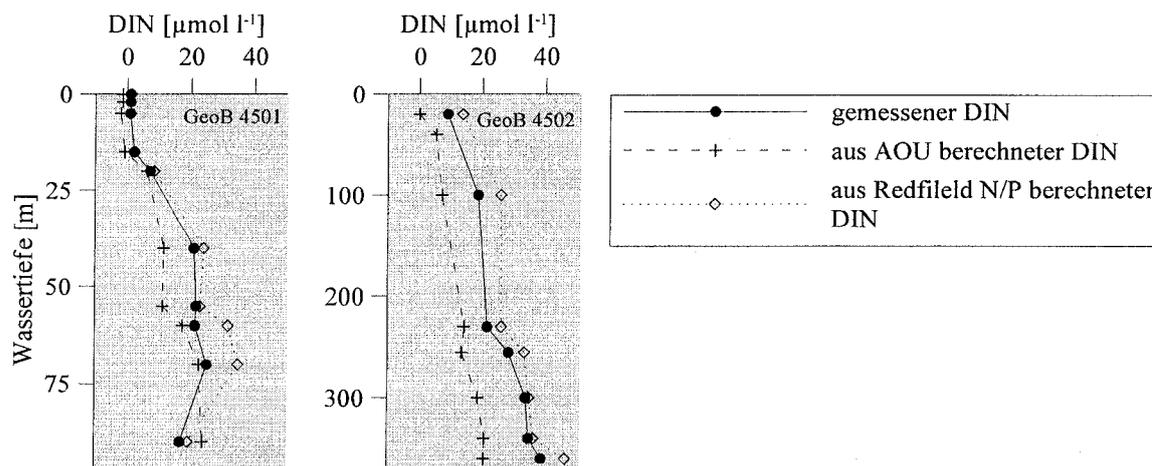


Abb. 39: gemessene und berechnete NO_3^- -Konzentration an GeoB 4501 und GeoB 4502 im April 1996

Die unterschiedlich hohe Primärproduktion an den beiden Stationen wirkt sich durch die Verbrauch Sauerstoffzehrung beim mikrobiellen Abbau von Partikeln und Sediment auf die Sauerstoffkonzentration im tieferen Wasserkörper aus. Während an GeoB 4501 die Sauerstoffkonzentration in der Tiefe auf unter $10 \mu\text{mol l}^{-1}$ abfällt, fällt sie an der küstenferneren Station GeoB 4502 über die gesamte Tiefe nicht unter $60 \mu\text{mol l}^{-1}$ (Abb. 11). So ist zu erwarten, daß an GeoB 4501 im suboxischen Wasserkörper Denitrifikation auftritt. Die leicht ansteigenden $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ -Werte in entsprechender Tiefe bestätigen dies (Abb. 11). Berechnet man aus dem AOU das zu erwartende DIN und vergleicht dieses mit den *in situ*-Werten, fällt auf, daß die berechnete DIN-Konzentration an GeoB 4501 hauptsächlich in 40 bis 60 m Wassertiefe an GeoB 4502 über die gesamte Wassersäule deutlich niedriger als die *in situ*-Konzentration liegt (Abb. 39). Berechnet man die DIN-Konzentration dagegen nach REDFIELD et al. (1963) aus dem Phosphatgehalt, ergibt sich, daß die gemessenen DIN-Konzentrationen an GeoB 4501 unterhalb von 60 m niedriger als die erwarteten liegen, an GeoB 4502 die Konzentrationen in 20 und in 100 m geringfügig niedriger sind. Aus den höheren als aus dem AOU errechneten gemessenen DIN-Konzentrationen, jedoch den Redfield-Verhältnissen entsprechenden N/P-Verhältnissen oberhalb 60 m Wassertiefe und den entsprechend der Redfield-Verhältnisse zu niedrigen N/P-Verhältnissen unterhalb 60 m Wassertiefe, wird ersichtlich, daß nitratreiches Wasser in das Untersuchungsgebiet strömt. Unterhalb von 60 m Wassertiefe an Station GeoB 4501 ist ein NO_3^- -Verlust durch Denitrifikation zu vermuten. Wodurch der geringe Nitratverlust in 20 und 100 m Wassertiefe an GeoB 4502 zustande kommt, ist unklar. Der $\delta^{15}\text{N}$ -Wert des nach Denitrifikation zurückbleibenden NO_3^- läßt sich nach MARIOTTI et al. (1981) berechnen:

$$\delta_S = \varepsilon_U * \ln f + \delta_{S_0} \quad (22)$$

mit: $f = \frac{S}{S_0}$: Fraktion ungenutztes, zurückbleibendes NO_3^-

S = Substratkonzentration zur Zeit t , S_0 = Substratkonzentration zur Zeit t_1

$\varepsilon_U = \left[\frac{k}{k^*} - 1 \right] * 1000$: Anreicherungsfaktor in ‰ Einheit

mit k = spezifische Reaktionsrate und $*$ spezifiziert das schwere Isotop

Als $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ -Ausgangswert ($=\delta_{30}$) wurde ein $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ -Wert von 6.7 ‰ angenommen, der oberhalb der Sauerstoffminimumzone an GeoB 4501 sowie an GeoB 4502 zwischen 100 und 300 m Wassertiefe gemessen wurde. Der Anreicherungsfaktor ϵ ist nach BRANDES et al. (1998) -22 ‰, als Anfangskonzentration des NO_3^- (S_0) wurde die aus dem AOU berechnete Konzentration zuzüglich des mit dem Wasser angelieferten NO_3^- (entspricht der Differenz zwischen der nach AOU berechneten Konzentration und *in situ*-Wert im Wasserkörper zwischen der euphotischen Zone und der Sauerstoffminimumzone) herangezogen. Daraus würden sich im suboxischen Wasserkörper $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ -Werte um 14 ‰ ergeben. Gemessen wurden jedoch nur 7.6 ‰. Für diese Diskrepanz kann es verschiedene Erklärungen geben. So könnte entweder der $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ -Ausgangswert niedriger gelegen haben, der Anreicherungsfaktor bei der Denitrifikation niedriger gewesen sein, oder ein anderer Prozeß, der das Ergebnis der Denitrifikation überlagert hat, muß parallel stattgefunden haben. So müßte man bei gegebenem NO_3^- -Defizit entweder von einem ϵ von -2 ausgehen, oder der $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ -Ausgangswert muß bei 0 ‰ gelegen haben, um auf einen $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ -Wert von 7.6 ‰ zu kommen. Beides ist unwahrscheinlich. Bisher durch Modellierung ermittelte Anreicherungsfaktoren für die Denitrifikation in der Wassersäule lagen zwischen -20 und -40 ‰ (BRANDES et al. 1998, CLINE & KAPLAN 1975) und experimentell ermittelte zwischen -13 und -21 ‰ (DELWICHE & STEYN 1970, MARIOTTI et al. 1981). Leichte $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ -Werte sind ebenfalls auszuschließen, da diese normalerweise nur nach Remineralisation von Cyanobakterien auftreten (s. Experiment V3, Kap. 3.2.1.3) und nicht als typischer Tiefenwasser $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ -Wert beobachtet wurden (3-7 ‰ mit einem Mittelwert um 6 ‰ (MONTROYA 1994 und Zitate darin)). Der ungewöhnlich leichte $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ -Wert in 20 m Wassertiefe der Station GeoB 4502 kann nicht durch Cyanobakterien erklärt werden, da weder in Auftriebsgebieten mit Cyanobakterien zu rechnen ist, noch isotopisch leichte Partikel gefunden wurden. Der leichte $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ -Wert kann aus Nitrifikationsprozessen stammen, da in 20 m Wassertiefe weder NO_3^- noch NH_4^+ vollständig aufgebraucht und die $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ -Werte erhöht sind.

Ein Prozeß, der den durch Denitrifikation verursachten erhöhten $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ -Werten entgegenwirken könnte, müßte entweder zu leichten $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ -Werten führen, oder DIN auf andere Weise entfernen (z. B. Reduktion durch Manganoxid oder Ähnliches (HULTH et al. 1999, LUTHER III et al. 1997)). Als gegenläufiger Prozeß wäre gleichzeitige Nitrifikation möglich, da es sich um einen suboxischen Wasserkörper handelt. Der $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ -Wert widerlegt dies jedoch. Er ist in 90 m Wassertiefe wesentlich schwerer (ca. 12 ‰) als in 70 m (ca. 6 ‰) (Abb. 11), was auf stärkere Nitrifikation in 90 m Wassertiefe hinweisen könnte, wogegen der $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ -Wert in beiden Tiefen ähnlich hoch war (Abb. 11). Eine Vermischung des durch Denitrifikation entstandenen $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ -Signals mit dem durch Nitrifikation entstandenen kommt somit nicht in Frage. So muß davon ausgegangen werden, daß es noch weitere Prozesse gibt, die das DIN entfernen, bei denen jedoch keine Fraktionierung des NO_3^- auftritt. Welche das sind, kann hier nicht geklärt werden.

Ebenso wie an den Stationen im oligotrophen oxischen Gebiet des SW-Atlantiks (Kap 4.3.1.1) führen auch an diesen durch Auftrieb gekennzeichneten Stationen des SO-Atlantiks Abbauprozesse zu einem Anstieg des $\delta^{15}\text{N-SPON}$ -Wert. Diesem generellen Anstieg des $\delta^{15}\text{N-SPON}$ -Wertes wirken trotz des Vorhandenseins von NH_4^+ Fraktionierungsprozesse bei mikrobieller NH_4^+ -Aufnahme nicht entgegen. Dies ist vermutlich mit den geringen NH_4^+ -Aufnahmeraten (Experiment), wahrscheinlich durch gleichzeitige Nitrifikation verursacht, zu erklären. Auch durch Denitrifika-

tion veränderte $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ -Werte wirken sich nicht direkt auf den $\delta^{15}\text{N-SPON}$ -Wert aus, da mikrobielle NO_3^- -Aufnahme, sofern vorhanden, so gering ist, daß der $\delta^{15}\text{N-SPON}$ nicht verändert werden kann, wie es bereits in den Experimenten und im SW-Atlantik beobachtet wurde.

4.3.2.2 $\delta^{15}\text{N}$ -Werte des Sediments im SO-Atlantik

Die $\delta^{15}\text{N}$ -Sediment-Werte im MUC-Kern der landnäheren Station GeoB 4501 (Wassertiefe 97 m) sind ca. 1 ‰ höher als an GeoB 4502 (Wassertiefe 370 m) (Abb. 3, Abb. 12). Als Ursachen hierfür kommen folgende Prozesse in Frage: Abbauprozesse im Sediment (ALTABET 1996, MACKO et al. 1993, THORNTON & MCMANUS 1994) oder bereits in der Wassersäule, der Einfluß terrigener Materialzufuhr (SWEENEY & KAPLAN 1980, WESTERHAUSEN et al. 1993) und die unterschiedlich starken Auswirkungen von Fraktionierungsprozessen auf den $\delta^{15}\text{N}$ -Wert der Primärproduzenten (Substratlimitierung, unterschiedliche $\delta^{15}\text{N}$ -Substrat-Ausgangswerte).

Hinweise auf mögliche Abbauprozesse können die Stickstoff- und Kohlenstoffanteile im Sediment-Trockengewicht geben. Diese sind im Kern GeoB 4502 fast doppelt so hoch wie im Kern GeoB 4501, obwohl an Station GeoB 4501 aufgrund stärkerer Auftriebsaktivität eine erhöhte Produktivität zu erwarten ist und die Chlorophyll a Konzentrationen auch zum Probenahme Zeitpunkt ca. drei mal höher waren als an GeoB 4502. Die unerwartet niedrigen Prozentsätze von Kohlenstoff und Stickstoff an GeoB 4501 könnten einerseits auf verstärkten Abbau oder andererseits auf einen erhöhten Anteil anderer Sedimentbestandteile zurückzuführen sein. Für letzteres käme Opal in Frage, da im Benguela-Gebiet Diatomeen vorherrschen (SHANNON & PILLAR 1986) und Opallösung langsamer erfolgt als der Abbau von organischem Kohlenstoff und Stickstoff. Dagegen sprechen die erhöhten C/N-Verhältnisse im Kern GeoB 4501 (Abb. 12) und die ca. 10 mal höhere NH_4^+ -Konzentration im Porenwasser (Abb. 13) für einen verstärkten Abbau von organischem Material. Da aber die C/N-Verhältnisse auch mit der Sedimenttiefe abnehmen, die $\delta^{15}\text{N}$ -Werte des Sediments jedoch relativ gleichbleibend sind, scheinen Abbauprozesse nicht der entscheidende Faktor für die schwereren $\delta^{15}\text{N}$ -Sediment-Werte an der küstennäheren Station zu sein. Dies steht im Widerspruch zu den Ergebnissen des Abbauprozesses mit Sediment der Station GeoB 4501 (V5) (Kap. 3.2.1.5). Hier konnte eindeutig belegt werden, daß Abbauprozesse die $\delta^{15}\text{N}$ -Sediment-Werte erhöhten. Die Diskrepanz zwischen Experiment und Sedimentkern kann durch die Zerstörung der Sedimentstruktur im Experiment erklärt werden. Es findet verstärkter Abbau statt, wenn diese Struktur aufgehoben wird, wie es bei „Sedimentslurrys“ der Fall ist. LEE (1992) begründete den verminderten Abbau in anoxischen und kompaktierten Sedimenten, hier die *in situ*-Bedingungen, mit dem geringen Vorkommen von Protozoen, wodurch der Abbau herabgesetzt wird. Erhöhtes Vorkommen von Protozoen kann im Experiment nicht ausgeschlossen werden, da ein verstärktes Wachstum von Protozoen wegen der Aufhebung der Kompaktierung im „Sedimentslurry“ möglich ist. Ob die C/N-Verhältnisse im Untersuchungsgebiet überhaupt als Anzeiger für Abbau herangezogen werden können, ist fraglich. HOLMES et al. (1996) fanden im etwas nördlich gelegenen Angola Becken mit zunehmender Entfernung von der Küste ebenfalls sinkende C/N-Verhältnisse, wobei ein erhöhter Anteil an anorganischem Stickstoff als Ursache ausgeschlossen werden konnte. Sedimente aus Gebieten mit hohen Sedimentationsraten, geringer Wassertiefe und einem suboxischen bodennahem Wasserkörper, wie hier der küstennahe Auftriebsbereich, werden besser konserviert als solche aus Bereichen mit geringeren Sedimentationsraten und oxischem Bodenwasserkörper (EMERSON & HEDGES 1988, MÜLLER &

SUESS 1979, REIMERS & SUESS 1983). So ist unklar, wodurch die sinkende Tendenz der C/N-Verhältnisse mit zunehmender Entfernung zur Küste hervorgerufen wird.

Bei der geringen Distanz zur Küste ist jedoch auch der Einfluß von terrigenem Material auf das $\delta^{15}\text{N}$ -Signal des Sediments nicht auszuschließen. Als Marker für Material terrestrischer Herkunft können $\delta^{13}\text{C}$ -Werte herangezogen werden. Sedimente mit $\delta^{13}\text{C}$ -Werten zwischen -19 und -20 ‰ sind typischerweise marinen Ursprungs (SACKET 1989), leichtere gelten als terrigen beeinflusst (WESTERHAUSEN et al. 1993). In verschiedenen Untersuchungen wurde der Anteil an terrigenem Material in marinen Sedimenten als Ursache für isotopisch leichtere $\delta^{15}\text{N}$ -Sediment-Werte genannt (SWEENEY & KAPLAN 1980, WADA et al. 1987a). Die hier ermittelten $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von -21 ‰ an GeoB 4501 liegen geringfügig niedriger als an GeoB 4502 (-20 ‰) und könnten somit für geringfügig mehr Landeinfluß sprechen (Abb. 12). Die $\delta^{15}\text{N}$ -Werte verhalten sich jedoch entgegengesetzt, so daß eine durch Landeinfluß veränderte Stickstoffisotopensignatur hier unwahrscheinlich ist. Zudem gibt es keine größeren, organisches Material transportierenden Flüsse in dieser Gegend (HOLMES et al. 1998a). Als Ursache für die niedrigeren $\delta^{13}\text{C}$ -Werte an der küstennäheren Station könnten z. B. auch die durch den Auftrieb bedingten niedrigeren Temperaturen nahe der Küste (SHANNON & NELSON 1996) verantwortlich sein, oder erhöhte Produktivität an dieser Station (FOGEL & CIFUENTE 1993). Auch ein erhöhter Anteil mikrobieller Biomasse kann zu erniedrigten $\delta^{13}\text{C}$ -Werten führen (MACKO et al. 1994).

Die oben ausgeführten Betrachtungen können die Verteilung des Stickstoffisotopensignals im Sediment nicht erklären. Hinreichende Erklärungsmöglichkeiten bieten dagegen Fraktionierungsprozesse in der Wassersäule. Die relativ hohen $\delta^{15}\text{N}$ -Sediment-Werte an Station GeoB 4501 können durch Denitrifikation im bodennahen suboxischen Wasserkörper entstanden sein. Da bei der Denitrifikation durch Fraktionierung isotopisch schweres NO_3^- angereichert (CLINE & KAPLAN 1975) und durch den Auftrieb in die euphotische Zone transportiert wird, werden das entstehende Phytoplankton und damit auch die sedimentierenden Partikel relativ schwer. Daß sich die Denitrifikation in Sedimenten widerspiegeln kann, wurde u. a. in der Arabischen See (ALTABET et al. 1995, GANESHARAM et al. 1995) und im Küstenauftrieb im Golf von Kalifornien (ALTABET et

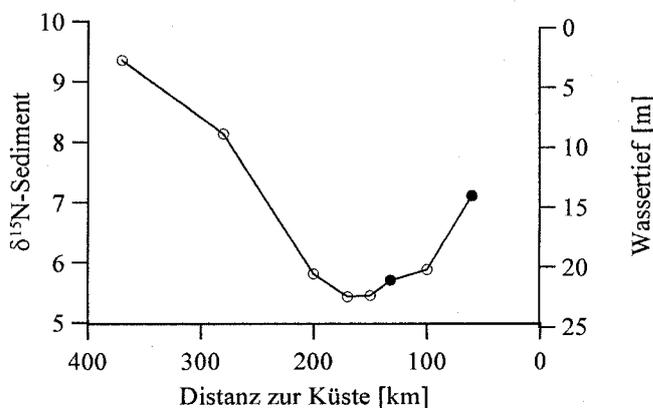


Abb. 40: $\delta^{15}\text{N}$ -Werte des Oberflächensediments des Walfisch-Bucht Transekts aus HOLMES et al. (1998a) (offene Symbole) und $\delta^{15}\text{N}$ -Sediment-Werte aus dieser Untersuchung (ausgefüllte Symbole)

al. 1999) nachgewiesen. Fügt man die Oberflächen- $\delta^{15}\text{N}$ -Sediment-Werte der hier untersuchten Stationen in den von HOLMES et al. (1998a) von Walfisch Bucht in westliche Richtung gemessenen Transekt (ebenfalls ca. 23° S) ein, erkennt man, daß neben dem bei HOLMES et al. (1998a) dargestellten Anstieg der $\delta^{15}\text{N}$ -Sediment-Werte mit zunehmender Entfernung zur Küste außerdem ein deutlicher Anstieg der $\delta^{15}\text{N}$ -Sediment-Werte in Richtung Schelf zu beobachten ist (Abb. 40). In HOLMES et al. (1998a) wurde die Verfügbarkeit von NO_3^- für die Primärproduktion als entscheidend für die Änderung der $\delta^{15}\text{N}$ -Sediment-Werte diskutiert. Denitrifikation als Ursache für veränderte $\delta^{15}\text{N}$ -Sediment-Werte dagegen wurde für die von HOLMES et al. (1998a) untersuchten Proben ausgeschlossen, muß aber nach den Untersuchungen der vorliegenden Arbeit aufgrund der deutlichen Tendenz zu erhöhten $\delta^{15}\text{N}$ -Werten auf dem Schelf (Abb. 40) in Betracht gezogen werden.

Ein Schema zur Erklärung der Verteilung des $\delta^{15}\text{N}$ -Signals in den Oberflächensedimenten im Auftriebsgebiet vor Namibia zeigt Abb. 41. Zwei Prozesse spielen eine Rolle: die NO_3^- -Verfügbarkeit für das Phytoplankton (siehe HOLMES et al. 1998a) sowie die Denitrifikation im suboxischen Wasserkörper über dem Schelf. Letztere bewirkt, daß das durch den Auftrieb in die euphotische Zone gelangende NO_3^- über dem Schelf schwerer ist als dort, wo keine suboxischen Bedingungen herrschen (Abb. 11). Das Phytoplankton ist im Auftrieb nicht stickstofflimitiert, so daß es - und damit auch die sedimentierenden Partikel - durch Fraktionierung bei der Aufnahme

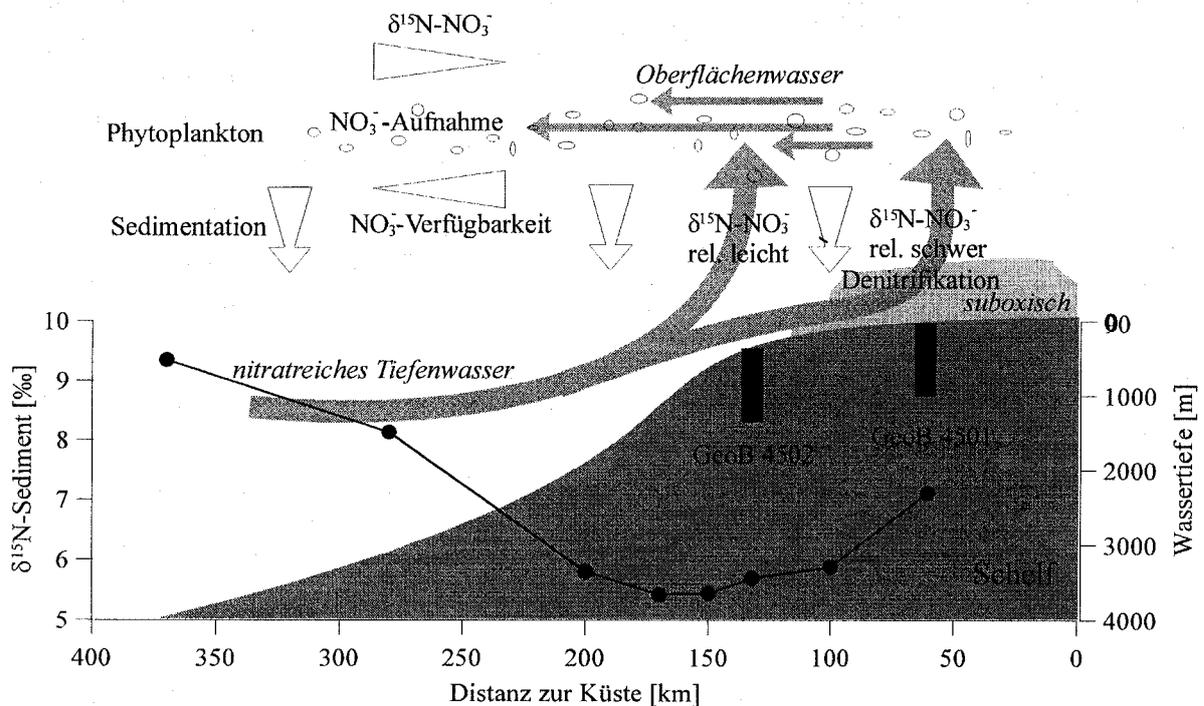


Abb. 41: Schematische Darstellung des Einflusses der Faktoren Denitrifikation und Verfügbarkeit von NO_3^- auf den $\delta^{15}\text{N}$ -Sedimentwert während einer Auftriebsituation. Dargestellt sind die $\delta^{15}\text{N}$ -Sedimentoberflächen-Werte des Walfisch Bucht-Transekts aus HOLMES et al. (1998a) (offene Symbole) und die $\delta^{15}\text{N}$ -Sediment-Werte (MW 0-5 cm) der Stationen GeoB 4501 und GeoB 4502 (ausgefüllte Symbole).

leichter wird als das zur Verfügung stehende NO_3^- . Dort wo keine Denitrifikation stattgefunden hat, führt dies bei gleich starker Fraktionierung (ähnliche Licht- und Temperaturbedingungen) aufgrund der isotopisch leichteren Ausgangs- $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ -Werte, zu leichteren $\delta^{15}\text{N-PON}$ -Werten. Das nach der Aufnahme durch Primärproduzenten im Oberflächenwasser verbleibende, isotopisch schwere NO_3^- sowie das nicht sedimentierte Phytoplankton werden mit der Oberflächenströmung von der Küste weggetrieben. Verdriftete Partikel und NO_3^- vermischen sich mit neu gebildetem Phytoplankton bzw. aufgetriebenem NO_3^- . So kommt es zu einem Mischsignal und damit zu einer graduellen Abnahme des $\delta^{15}\text{N-Sediment}$ -Wertes (Abb. 41). Da aber das Phytoplankton mit der Entfernung zum Auftrieb zunehmend stickstofflimitiert ist und Fraktionierung bei der Nährstoffaufnahme so eine immer geringere Rolle spielt, spiegelt sich der $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ -Wert zunehmend im Phytoplankton wider. Dies zeigt sich im Anstieg der $\delta^{15}\text{N-Sediment}$ -Werte mit zunehmender Küstenferne (HOLMES et al. 1998a). Die $\delta^{15}\text{N}$ -Werte im Sediment der Walfisch Bucht sind somit im Auftriebsbereich ohne Einfluß von Denitrifikation am leichtesten (ca. GeoB 4502), wo Denitrifikation vorherrscht schwerer (GeoB 4501) und dort, wo kein Auftrieb ist am schwersten (küstenferne Gebiete).

Die Verteilung der $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ -Werte im Porenwasser der beiden Stationen kann dagegen weder durch Abbau noch durch terrigenen Einfluß oder Fraktionierung erklärt werden. Auffällig sind die zwischen den beiden Kernen sehr unterschiedlichen, aber innerhalb der Kerne sehr einheitlichen $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ -Werte im Porenwasser. Obwohl die $\delta^{15}\text{N-Sediment}$ -Werte an GeoB 4501 nur ca. 1 ‰ höher als an GeoB 4502 liegen, sind die $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ -Werte an GeoB 4501 ca. 8 ‰ höher als an GeoB 4502. Im Vergleich zu den $\delta^{15}\text{N}$ -Werten des Sediments lagen die $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ -Werte an GeoB 4501 ca. 5 ‰ höher, während sie an GeoB 4502 ca. 2 ‰ niedriger waren. Auch in den hier durchgeführten Experimenten wurde keine einheitliche Tendenz zu schwereren oder leichteren $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ -Werten beim Vergleich mit den jeweiligen $\delta^{15}\text{N-PON}$ -Werten gefunden (Kap 4.2.3, Tab. 10). SWEENEY et al. (1980) und SWEENEY & KAPLAN (1980) vermuten, daß der $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ -Wert den Wert des abgebauten organischen Materials widerspiegelt. Dies konnte nicht bei der Inkubation von Sediment der Station GeoB 4501 (V5, Kap. 3.2.1.5) beobachtet werden. Hier lag der $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ -Wert während der gesamten Versuchsdauer bei 11 ‰, der $\delta^{15}\text{N}$ -Wert des zurückbleibenden Sediments stieg jedoch von 8 auf 9 ‰. Würde der $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ den $\delta^{15}\text{N}$ -Wert des abgebauten Materials widerspiegeln, müßte der $\delta^{15}\text{N}$ -Wert des isotopisch leichteren Sediments demnach in diesem Experiment abfallen. Ebenso wie in diesem Experiment, in dem die NH_4^+ -Konzentration mit der Zeit anstieg, der $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ -Wert jedoch konstant blieb, nahm die Konzentration an beiden Stationen mit der Sedimenttiefe zu und der $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ -Wert blieb ebenfalls konstant. Die viel höhere NH_4^+ -Konzentration an GeoB 4501 könnte auf bevorzugtes Freisetzen von isotopisch leichtem NH_4^+ hinweisen. Dies würde zwar zu erhöhten $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ -Werten bei stärkerem Abbau führen, der $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ -Wert müßte sich jedoch auch mit unterschiedlicher NH_4^+ -Konzentration, hier also mit der Tiefe ändern. Die niedrigeren NH_4^+ -Konzentrationen im Porenwasser der Station GeoB 4502 könnten neben geringerer Freisetzung auch erhöhte Umsätze des NH_4^+ anzeigen. Hierfür käme Nitrifikation in Frage, die jedoch wegen der Sauerstoffverhältnisse auf die Sedimentoberfläche beschränkt bliebe. Bei der Nitrifikation und allen Reaktionen, die zu einer NH_4^+ -Konzentrationsabnahme führen können, ist mit Fraktionierung und damit Anreicherung des isotopisch schweren NH_4^+ zu rechnen. Die $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ -Werte sind jedoch an dieser Station leichter. So muß von unterschiedlichen NH_4^+ -Quellen oder aber von nicht bekannten

Reaktionen im Sediment ausgegangen werden. Die Ursache für die sehr unterschiedlichen $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ -Werte bleibt somit unklar.

Die erhöhten Nitratkonzentrationen an GeoB 4501 in 2-5 cm Tiefe (Abb. 13) sind ungewöhnlich für anoxische Sedimente. Möglicherweise könnten die in diesem Gebiet häufig vorkommenden Riesenbakterien *Thiomargarita namibiensis* (SCHULZ et al. 1999) dafür verantwortlich sein. Diese Bakterien kommen in einer Dichte von bis zu $1 \mu\text{l}$ pro ml Sediment in diesem Gebiet vor und speichern in ihren fast die gesamte Zelle einnehmenden Vakuolen NO_3^- in einer Konzentration von $0.1\text{-}0.8 \text{ mol l}^{-1}$ (SCHULZ et al. 1999). Das bedeutet, daß sich in einem Liter Sediment $100\text{-}800 \mu\text{mol NO}_3^-$ in Form von *Thiomargarita namibiensis* befinden könnten. Sollten einige dieser Zellen bei der Gewinnung von Porenwasser durch Zentrifugation zerstört werden, kann der NO_3^- -Gehalt im Porenwasser von $2\text{-}9 \mu\text{mol l}^{-1}$ erklärt werden. Eine Änderung im $\delta^{15}\text{N}$ -Wert sowohl des Sedimentes als auch des NH_4^+ scheinen sie jedoch nicht zu verursachen, da die Bakterien exponentiell mit der Sedimenttiefe bis zu ca. 12 cm abnehmen (SCHULZ et al. 1999), der $\delta^{15}\text{N}$ -Wert jedoch konstant bleibt.

Zusammenfassung der Beobachtungen im SO-Atlantik

Im Küstenauftriebsgebiet vor Namibia scheinen die $\delta^{15}\text{N}$ -Sediment-Werte am stärksten durch die Prozesse in der Wassersäule geprägt zu sein. Denitrifikation im suboxischen Tiefenwasser auf dem Schelf kann zu isotopisch schweren $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ -Werten führen, die sich trotz Fraktionierung bei der Aufnahme im Phytoplankton und damit in den Sinkstoffen widerspiegeln. Abbauprozesse im Sediment scheinen dagegen keine Rolle bei der Veränderung des $\delta^{15}\text{N}$ -Sediment-Wertes zu spielen. Terrigener Einfluß, der in diesem Gebiet als sehr gering erachtet wird (HOLMES et al. 1998a), kann den durch die Prozesse in der Wassersäule hervorgerufenen Anstieg der $\delta^{15}\text{N}$ -Sediment-Werte in Richtung Schelf nur abschwächen, nicht jedoch bewirken. Es konnte keine direkte Verbindung zwischen dem $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ -Wert des Porenwassers und des $\delta^{15}\text{N}$ -Sediment-Wertes gefunden werden. Wie im Experiment mit Sediment der Station GeoB 4501 (V5) nachgewiesen, ist der $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ des Porenwassers hier nicht geeignet, Rückschlüsse auf den $\delta^{15}\text{N}$ -Wert des degradierten Materials zu ziehen, wie es von SWEENEY et al. (1980) für stark terrigen beeinflusste Sedimente postuliert wurde.

Die erhöhten $\delta^{15}\text{N-PON}$ -Werte im suspendierten Material, die an GeoB 4501 gefunden wurden und wahrscheinlich durch Abbau bedingt sind, scheinen sich nicht auf den $\delta^{15}\text{N}$ -Sediment-Wert auszuwirken, da dieser um ca. 3 ‰ niedriger liegt.

Auch Aufnahme von NH_4^+ durch Bakterien in der Wassersäule scheint wegen der geringen Raten keinen Einfluß auf die Isotopensignatur des partikulären Materials zu haben, wie es in verschiedenen anoxischen Gebieten mit relativ hohen NH_4^+ -Konzentrationen vermutet wurde (FRY et al. 1991, LIBES & DEUSER 1988, VOB et al. 1997). Die niedrigen NH_4^+ -Aufnahmeraten könnten dadurch verursacht sein, daß hier wegen der suboxischen Bedingungen neben Aufnahme von NH_4^+ durch Bakterien Nitrifikation auftritt. Bedingungen wie diese, wo trotz des Vorhandenseins von Sauerstoff erhöhte NH_4^+ -Konzentrationen auftreten, sind relativ selten. Auch in einigen Experimenten (V1, V2_{ox}, V4, V_{Tr2ox}) kam es zwar zu parallelem Vorkommen von NH_4^+ und O_2 , jedoch konnte keine Nitrifikation nachgewiesen werden, wahrscheinlich wegen fehlender oder sehr schwach aktiver Nitrifizierer, so daß sich dort NH_4^+ -Aufnahme auswirken konnte.

4.3.3 Gotlandsee

Der Stickstoffkreislauf der Gotlandsee ist aufgrund der Beckenstruktur und der auftretenden Oxykline und Halokline sehr komplex (Kap. 1.3). Im folgenden werden deshalb die $\delta^{15}\text{N}$ -Werte des suspendierten partikulären Materials und des DIN in der Wassersäule getrennt diskutiert.

4.3.3.1 $\delta^{15}\text{N}$ -Werte des SPON

Die beobachteten Tendenzen der Änderung des $\delta^{15}\text{N}$ -SPON-Wertes mit der Tiefe, der Anstieg des $\delta^{15}\text{N}$ -SPON-Wertes im oxischen Wasserkörper und die leichten $\delta^{15}\text{N}$ -SPON-Werte im anoxischen Wasserkörper (Abb. 14) sind nicht außergewöhnlich, wie hier im folgenden beschrieben werden soll.

Der Anstieg der $\delta^{15}\text{N}$ -SPON-Werte wurde in dieser Arbeit bereits für den SW-Atlantik beschrieben (Kap. 4.3.3.1). Niedrige PON-Konzentrationen und erhöhte POC/PON-Verhältnisse zeigen, daß es sich bei dem Material unterhalb der euphotischen Zone in der Gotlandsee um stärker abgebauten handelt. Auch in den Experimenten traten mit zunehmendem Abbau erhöhte $\delta^{15}\text{N}$ -PON-Werte auf, die mit der Remineralisierung des partikulären Materials durch Mikroorganismen auftraten (Kap. 4.2.3, Punkt 1, 2). Daß die $\delta^{15}\text{N}$ -SPON-Werte in der euphotischen Zone sehr leicht sind, liegt an den in der Gotlandsee auftretenden stickstofffixierenden Cyanobakterien. Ein Sinken der $\delta^{15}\text{N}$ -SPON-Werte im anoxischen Milieu tritt auch im Schwarzen Meer (FRY et al. 1991), im Auftriebsgebiet vor Peru (LIBES & DEUSER 1988) auf und wurde bereits in anderen Jahren in der Gotlandsee gefunden (VOß et al. 1997). Das Abnehmen des $\delta^{15}\text{N}$ -SPON-Wertes im anoxischen, durch hohe NH_4^+ -Konzentrationen gekennzeichneten Wasserkörper wurde mit Aufnahme von NH_4^+ durch Bakterien begründet (FRY et al. 1991, LIBES & DEUSER 1988, VOß et al. 1997), jedoch wurde dies nicht gemessen. Die entstehende bakterielle Biomasse würde durch starke Fraktionierung bei der Aufnahme von NH_4^+ isotopisch leicht (HOCH et al. 1992) und senkt somit als Teil des SPON den $\delta^{15}\text{N}$ -SPON-Wert.

Die Bakterienverteilung in der Gotlandsee im Oktober 1997 (Abb. 14) entsprach den Beobachtungen früherer Untersuchungen. In den Untersuchungen von RHEINHEIMER et al. (1989) wurden maximale Zahlen in der euphotischen Zone gefunden, sehr geringe unterhalb dieser mit einer Zunahme zur Chemokline und einer weiteren Zunahme zur Wasser/Sediment-Grenzfläche. Die Bakterien machten in der vorliegenden Untersuchung einen Anteil von ca. 2 bis 10 % am SPON aus, je nach gewählten Umrechnungsfaktor zwischen Größe und Stickstoffanteil (s. Kap. 4.1). Bei der Bestimmung der Bakterienzahl und Größe werden jedoch nur Zellen mit färbbarer DNA berücksichtigt. Zellfragmente, die z. B. nach viraler Lyse entstehen und keine DNA mehr besitzen („Ghosts“) müssen ebenfalls zum bakteriellen Stickstoff gerechnet werden. Nach Kalkulationen von PROCTOR & FUHRMAN (1990) sind ca. 32 % aller heterotrophen Bakterien von Viren befallen, nach der Interpretation von Kulturexperimenten sogar bis zu 70 %. So sind die Autoren der Meinung, daß ca. 60 % der Mortalität der heterotrophen Bakterien auf virale Lyse zurückzuführen ist. In Experimenten von ZWEIFEL et al. (1996) konnte gezeigt werden, daß ein gewisser Anteil des Detritus von solchen Zellresten gebildet wird. Dieser Anteil kann nach Modellrechnungen von BLACKBURN et al. (1996) noch einmal so viel Biomasse wie der der Bakterien ausmachen. Zudem muß Fraß der Bakterien mit in Betracht gezogen werden. Obwohl Flagellaten nach HOCH et al. (1996) ca. 3 % schwerer als ihre Nahrung sind, ist der so gebildete Stickstoff

dennoch leichter als das restliche suspendierte Material, da die Bakterien bei der NH_4^+ -Aufnahme mindestens 8 ‰ leichter als das aufgenommene NH_4^+ ($\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ ca. 5 ‰) sind (HOCH et al. 1992). Die POC/PON-Verhältnisse sind im anoxischen Wasserkörper im Gegensatz zum SPON des oxischen Wasserkörper unterhalb der euphotischen Zone relativ niedrig (C/N Mittelwert oxischer Wasserkörper unterhalb euphotischer Zone: 10.3; anoxischer Wasserkörper: 7.4). Dies könnte durch einen relativ hoher Anteil neu gebildeter Biomasse aus Bakterien und heterotrophen Flagellaten zustande kommen (bei einem C/N des Detritus von 10 und einem C/N der Bakterien und Flagellaten von 5 ergibt dies ca. 50 % Bakterien- und Flagellatenbiomasse). Dieser Anteil ist viel zu hoch und stimmt nicht mit dem aus Zellzählung (Kap. 4.1) überein. Resuspension von Sedimenten mit niedrigeren C/N-Verhältnissen kann jedoch zumindest nahe der Oxykline ausgeschlossen werden (STRUCK et al. eingereicht). Lateraltransport dagegen tritt wahrscheinlich in tieferen Tiefen auf. STRUCK et al. (eingereicht) fanden Hinweise auf Lateraltransport in 230 m, jedoch nicht in 140 m.

Die Ammoniumaufnahme der Bakterien wurde in $V_{\text{TR}2}$ ermittelt (Kap. 3.2.2.2, Abb. 28). Sie betrug ca. $1.4 \cdot 10^{-2}$ fmol Zelle $^{-1}$ h $^{-1}$ bzw. 10 bis 14 nmol l $^{-1}$ h $^{-1}$. Zusammen mit freien Aminosäuren bildet NH_4^+ einen bedeutenden Stickstoffpool für Bakterien (KEIL & KIRCHMAN 1991, TUPAS & KOIKE 1991). Die Aufnahme wird entscheidend durch die Verfügbarkeit von freien Aminosäuren bestimmt. DAWSON & GOCKE (1978) fanden in der Wassersäule der Gotlandsee relativ konstante Konzentrationen freier Aminosäuren von ca. 20 $\mu\text{g l}^{-1}$ (≈ 150 nmol l $^{-1}$ bei durchschnittlichem Molekulargewicht von 136 g). Aminosäuren werden hauptsächlich durch Flagellaten freigesetzt (ANDERSSON et al. 1985, BERMAN et al. 1987, FENCHEL & FINLAY 1983, GOLDMAN et al. 1985). Freigesetztes DON ist isotopisch leichter als die Flagellaten (HOCH et al. 1996). Da Bakterien hier einen großen Anteil ihres Stickstoffbedarfs durch NH_4^+ decken, wobei aufgrund der hohen NH_4^+ -Konzentration fraktioniert wird, müssen die Bakterien isotopisch leicht sein. So kann man davon ausgehen, daß auch die freigesetzten Aminosäuren hier dementsprechend isotopisch leicht sein müssen.

Der Stickstoffbedarf der Bakterien wurde aus den von Ye Dezan gemessenen Leucininkorporationsraten (pers. Mtl.) berechnet. Der bakterielle Stickstoffbedarf lag bei 1.5 nmol l $^{-1}$ h $^{-1}$, geht man von der Berechnung nach KIRCHMAN (1993) aus, jedoch nur 0.1 nmol l $^{-1}$ h $^{-1}$, wenn man diesen nach KÄHLER et al. (1997) berechnet.

Für die Berechnung der Generationszeit wurde von exponentiellen Wachstum ausgegangen:

$$\text{Generationszeit } n = \frac{\lg N - \lg N_0}{\lg 2} \quad (23)$$

mit N: Zellzahl
 $N_0 \cdot 2^n$: Zellzahl N nach n Teilungen

Bei einem Bakterienstickstoffgehalt von ca. 60 nmol l $^{-1}$ in 200 m Wassertiefe und einer nach Leucin- und Thymidininkorporation berechneten Generationszeit von ca. 5 Tagen müßte bei einer Aufnahme von 10-14 nmol l $^{-1}$ h $^{-1}$ somit der Anteil von NH_4^+ am aufgenommenen Stickstoff den Bedarf um ein 10faches übersteigen (1200 nmol l $^{-1}$ in 5 Tagen). Der durch Leucininkorpora-

tion berechnete Stickstoffbedarf liegt mit ca. $1.5 \text{ nmol l}^{-1} \text{ h}^{-1}$ sehr viel niedriger als die Ammoniumaufnahme.

KIRCHMAN et al. (1989) fanden im subarktischen Pazifik heraus, daß NH_4^+ -Aufnahme stattfindet, wenn unter 80 % des Stickstoffbedarfs durch freie gelöste Aminosäuren (DFAA) gedeckt wird. HOCH & KIRCHMAN (1995) beobachteten, daß bei einer Aminosäurekonzentration unter 10 nmol l^{-1} die NH_4^+ -Aufnahme über 50 % der Summe aus NH_4^+ - und DFAA-Aufnahme ausmacht, DFAA jedoch bei höheren Konzentrationen die Hauptquelle ist. Diese Untersuchungen wurden jedoch mit Oberflächenwasser durchgeführt, so daß die Bakterien bei der NH_4^+ -Aufnahme mit dem Phytoplankton konkurrieren mußten. Mit 150 nmol l^{-1} (DAWSON & GOCKE 1978) übersteigt die Aminosäurekonzentration den Bedarf enorm, jedoch ist nicht sicher, ob alle gemessenen Aminosäuren auch in einer Form zur Verfügung stehen, in der sie aufgenommen werden können (DAWSON & GOCKE 1978). In V_{Tr2} (Kap. 3.2.2.2) konnte jedoch eindeutig nachgewiesen werden, daß NH_4^+ -Aufnahme auftritt, die den Bedarf übersteigt. Bei simultaner Aufnahme und Abgabe von NH_4^+ durch Bakterien ist entweder beim Einbau von Stickstoff in Biomasse oder bei der Abgabe von NH_4^+ mit Fraktionierung zu rechnen. MACKO & FOGEL ESTEP (1984) haben gezeigt, daß bei einem größeren internen Vorrat an NH_4^+ , der durch Desaminierung bestimmter Aminosäuren entsteht, beim Einbau fraktioniert, relativ schweres NH_4^+ dagegen wieder abgegeben wird. So ist auch hier mit isotopisch leichter Bakterienbiomasse zu rechnen.

Geht man also von einem $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ -Wert von 5 ‰ in 200 m Wassertiefe aus und einem Anreicherungsfaktor bei der bakteriellen NH_4^+ -Aufnahme von -8 für niedrige NH_4^+ -Konzentrationen (HOCH et al. 1992), erhält man bei unlimitierter NH_4^+ -Zufuhr einen Stickstoffisotopenwert von -3 ‰ für die Bakterienbiomasse und von ca. 0 ‰ für die Flagellaten. Geht man von einer weiteren dem Bakterienstickstoff entsprechenden Konzentration für die „Ghosts“ aus (BLACKBURN et al. 1996) kommt man auf einen prozentualen Anteil des Bakterienstickstoffs, dem der „Ghosts“ und dem der Flagellaten von 4-20 % des gesamten Stickstoffs (s. Kap. 4.1) und einem $\delta^{15}\text{N}$ -Wert von ca. -2.3 ‰ (Mischwert aus Bakterien-N und Flagellaten-N, mögliche Änderung des $\delta^{15}\text{N}$ -Wertes der „Ghosts“ nicht berücksichtigt (s. Kap. 4.1)). Bei einem ursprünglichen $\delta^{15}\text{N-PON}$ -Wert von ca. 10 ‰ ($\delta^{15}\text{N}$ -Wert des PON oberhalb der Oxykline) würde dies eine Senkung um 0.7-4.9 ‰ auf 9.3-5.1 ‰ bedeuten. Die Berechnungen mit den höheren Umrechnungsfaktoren stimmen gut mit den Beobachtungen überein.

Eine weitere Senkung des $\delta^{15}\text{N-PON}$ -Wertes mit der Tiefe könnte durch Unterschiede des $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ -Wertes erklärt werden, der mit zunehmender Tiefe abnimmt. Jedoch könnte auch die NH_4^+ -Konzentration hierfür verantwortlich sein. Man kann die Änderung des Stickstoffisotopenwertes für Bakterien und NH_4^+ bei unterschiedlichen NH_4^+ -Anfangskonzentrationen ($1 \mu\text{mol l}^{-1}$ und $5 \mu\text{mol l}^{-1}$) berechnen mit:

$$\delta^{15}N_{\text{Produkt}} = -\varepsilon * \frac{f * \ln f}{1-f} \quad (24)$$

mit $f = \frac{S}{S_0}$, wobei S: Substratkonzentration

S_0 : Substratkonzentration zur Zeit $t_1=0$

ε = Anreicherungsfaktor

Bei niedrigen Substratausgangskonzentrationen zeigt sich eine sehr schnelle Erhöhung des $\delta^{15}\text{N}$ -Wertes in Substrat und im Produkt, hier bei $1\ \mu\text{mol l}^{-1}$ bereits nach ca. 1 Tag (Abb. 42). Die Änderung bei höherer Konzentration erfolgt dagegen findet sehr viel langsamer. Während der Aufnahme findet gleichzeitig Remineralisierung mit Freisetzung von NH_4^+ statt. Man kann also von einem offenen System ausgehen. In mehreren Tagen kann somit genug NH_4^+ freigesetzt werden, so daß keine Substratlimitation auftritt und sich Fraktionierung in isotopisch leichten Werten auswirkt.

Eine Senkung des $\delta^{15}\text{N}$ -PON-Wertes im anoxischen Wasserkörper durch mikrobielle Biomasse ist somit denkbar. Eine den *in situ*-Daten vergleichbare Abnahme des $\delta^{15}\text{N}$ -PON-Wertes durch Aufnahme von gelöstem Stickstoff trat auch in den Experimenten V1 und V2 auf (Kap. 3.2.1.1, 3.2.1.2). Es wurde gezeigt, daß die erhöhte NH_4^+ -Konzentration wahrscheinlich für das Sinken der $\delta^{15}\text{N}$ -PON-Werte verantwortlich war, der Sauerstoff somit nur indirekt durch die im Anoxischen fehlende Nitrifikation und dem dadurch akkumulierenden NH_4^+ eine Rolle spielte.

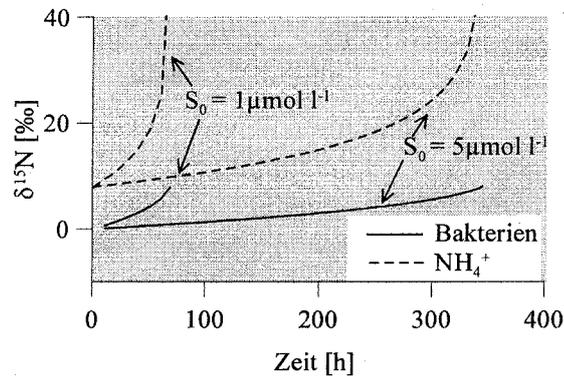


Abb. 42: Änderung des $\delta^{15}\text{N}$ -Wertes von Substrat und Produkt (akkumuliertes) bei einer Anfangs- NH_4^+ -Konzentration von 1 und $5\ \mu\text{mol l}^{-1}$ mit einem Anreicherungsfaktor von $\epsilon = -8$ für die NH_4^+ -Aufnahme durch Bakterien

4.3.3.2 $\delta^{15}\text{N}$ -Werte des DIN

Anhand der DIN-Konzentrationsprofile lassen sich Aussagen zu Reaktionen verschiedener Stickstoffverbindungen machen, wobei jedoch nur die Reaktionen erfaßt werden, die die stärksten Konzentrationsänderungen hervorrufen. Auch kann bei unbekannter Ausgangskonzentration des Substrats keine Aussage darüber gemacht werden, ob die Reaktionsintensität eine Funktion der Substratmenge ist. Die $\delta^{15}\text{N}$ -DIN-Werte erlauben dagegen Rückschlüsse auf die relative Intensität einer Reaktion. Sie geben zudem Aufschluß, ob weitere Reaktionen auftraten, die gegenläufig der zu erwarteten verliefen, jedoch in ihren Konzentrationsänderungen geringer waren.

Wie in Kapitel 2.1 detailliert dargestellt, ist der Wasserkörper der Gotlandsee durch verschiedene Grenzflächen in Zonen unterteilt, die durch Stickstoffverbindungen in spezifischen Konzentrationen und Oxidationsstufen gekennzeichnet sind (NEHRING 1995a, NEHRING 1995b). Aufgrund dieser Charakteristik ist folgende theoretische Verteilung der $\delta^{15}\text{N}$ -Werte zu erwarten (Tab. 16):

überall dort, wo Denitrifikation auftritt, müßte es infolge von Fraktionierung zu einer Anreicherung von isotopisch schwerem Nitrat gegenüber dem Ausgangsnitrat kommen. Der Anreicherungsfaktor ϵ bei der Denitrifikation beträgt -22 ‰ (BRANDES et al. 1998). Durch Nitrifikation entstandenes Nitrat sollte einen $\delta^{15}\text{N}$ -Wert besitzen, der bei vollständiger Nitrifikation dem des in der jeweiligen Tiefe remineralisierten Ammoniums entspricht, bei unvollständiger Nitrifikation entsprechend leichter ist. Der Anreicherungsfaktor ϵ für die Nitrifikation wurde experimentell im Wasser mit -20 ermittelt (MARIOTTI et al. 1981), und für Sediment aus Massenbilanzkalkulationen mit ca. -7 errechnet (BRANDES & DEVOL 1997). Im anoxischen Tiefenwasser müßte der $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ -Wert in etwa dem des Porenwassers entsprechen (4 bis 5 ‰), da das Ammonium dort hauptsächlich aus den Sedimenten freigesetzt wird (NEHRING 1995b). In der oxischen Wassersäule kann der $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ dagegen sehr variabel sein, da er von den remineralisierten Partikeln abhängt, deren Isotopensignatur im Jahresverlauf stark schwankt (0 - 10 ‰) (STRUCK et al. eingereicht). Wie in den Experimenten (Kap. 4.2.3) gezeigt wurde, ist es außerdem nicht möglich, abzuschätzen, wie stark und mit welchem Vorzeichen der $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ -Wert bei der Remineralisierung von dem $\delta^{15}\text{N-PON}$ -Wert des Ausgangsmaterials abweicht.

In Tab. 16 sind die erwarteten und die gemessenen relativen $\delta^{15}\text{N}$ -Werte gegenübergestellt. Die gemessenen Stickstoffisotopenwerte weichen von den Erwartungen stark ab. Im Oktober 1997 wurden in den verschiedenen Zonen der Wassersäule variierende $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ -Werte gemessen, oberhalb der Halokline relativ leichte, darunter schwerere und nahe der Oxykline wiederum leichtere. Diese Differenzen können zum einen durch Unterschiede im Substrat (bei der Remineralisation freigesetztes Ammonium) zum anderen durch Fraktionierung bei der Nitrifikation bei verschieden starker Substratlimitation verursacht sein. Letztgenanntes wäre eine Erklärung für die leichten $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ -Werte nahe der Oxykline, da in diesem Bereich die gemessenen Ammoniumkonzentrationen höher sind als im darüberliegenden oxischen Wasserkörper. Dies ist jedoch deshalb unwahrscheinlich, da in diesem Fall eine Anreicherung von $^{15}\text{NH}_4^+$ zu erwarten wäre, die $\delta^{15}\text{NH}_4^+$ -Werte aber isotopisch relativ leicht sind. Unterschiede in der Isotopensignatur des Substrats (NH_4^+) als Ursache für die Differenzen in den $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ -Werten können durch partikuläres Material verschiedenerer Herkunft zustandekommen. Eine Möglichkeit hierfür ist das Auftreten von isotopisch leichten, stickstofffixierenden Cyanobakterien oberhalb der Halokline. Diese sinken aufgrund ihrer Gasvesikel relativ langsam, so daß deren Abbau bereits nahe der Oberfläche stattfinden könnte. Wie in Experiment V3 (Kap. 3.2.1.3, Abb. 24) gezeigt wurde, ist auch der $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ -Wert des freigesetzten NH_4^+ von leichten Cyanobakterien isotopisch relativ leicht. So zeigen die $\delta^{15}\text{N}$ -Werte des SPON im Oktober 1999 auch eine Zunahme unterhalb der Halokline, jedoch noch schwerere Werte nahe der Oxykline. Ein weiterer Prozeß, der zu Unterschieden in der Isotopensignatur oberhalb und unterhalb der Halokline führen kann, ist der Eintrag von NH_4^+ oder NO_3^- durch Regen, der jeweils ca. $300\text{ mg N m}^{-2}\text{ Jahr}^{-1}$ beträgt (HELCOM 1997). Die $\delta^{15}\text{N}$ -Werte im NH_4^+ und NO_3^- des Regens sind gewöhnlich sehr leicht (FREYER 1991, PEARL & FOGEL 1994). Der im Februar 1999 verglichen mit Oktober 1997 sehr ähnliche Verlauf der Änderungen der $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ -Werte oberhalb und unterhalb der Halokline (Abb. 14) spricht für einen Eintrag von isotopisch leichtem NO_3^- oder NH_4^+ anstelle von isotopischen Unterschieden der remineralisierenden Partikel, da die $\delta^{15}\text{N-SPON}$ -Werte im Gegensatz zu den $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ -Werten keine sprunghafte Änderung an der Halokline zeigen. Jedoch ist nicht ganz auszuschließen, daß zum Probenahmezeitpunkt im Februar 1999 zwar die Cyanobakterien bereits sedimentiert waren, isotopisch leichtes DIN jedoch vorher freigesetzt wurde. Isotopisch leichte sedimentie-

rende Partikel wurden von STRUCK et al. (eingereicht) im Januar 1997 an dieser Station in Sinkstofffallen in 140 m Wassertiefe gemessen. Außerdem scheint der $\delta^{15}\text{N}$ -Wert der Cyanobakterien durch Abbau anzusteigen, wie im Experiment (V3, Kap. 3.2.1.3) gezeigt wurde.

Die leichten $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ -Werte um die Oxykline stimmen nicht mit den Erwartungen überein, da die niedrigen NO_3^- -Konzentrationen hier gewöhnlich durch Denitrifizierung erklärt werden, so daß gerade in diesem Bereich schwere $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ -Werte zu erwarten wären. Denitrifikation nahe der Oxykline wurden von BRETTAR & RHEINHEIMER (1991), BRETTAR & RHEINHEIMER (1992) und RHEINHEIMER et al. (1989) nachgewiesen. Bei einer aus dem Sauerstoffdefizit berechneten NO_3^- -Ausgangskonzentration von ca. $30 \mu\text{mol l}^{-1}$ (s. hinten, Abb. 43) und einem ϵ von -22 (BRANDES et al. 1998), müßte der $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ -Wert bei gemessenen NO_3^- -Konzentrationen von $0.1-1 \mu\text{mol l}^{-1}$ bei ca. 80‰ liegen, bzw. um $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ -Werte zwischen -3 und 3‰ nach Denitrifikation durch Fraktionierung zu erreichen, müßte der Ausgangs- $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ -Wert extrem niedrig gewesen sein. Isotopisch sehr leichte Werte wären nur dann möglich, wenn starke Fraktionierung bei der Nitrifikation auftritt, was jedoch durch die relativ leichten $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ -Werten ausgeschlossen werden kann (s. o.).

Tab. 16: Gegenüberstellung der relativen erwarteten und gemessenen $\delta^{15}\text{N}$ -Werte des DIN in der Gotlandsee, St. 271

	Nitrat		Ammonium	
	erwartet	gemessen	erwartet	gemessen
Oktober 1999:				
euphotische Zone	schwer (limitiert)	-	schwer (limitiert)	-
oxisches Zwischenwasser	gleich schwer oder leichter als das remineralisierte NH_4^+ (Nitrifikation)	oberhalb Halokline: $-1 - 3 \text{‰}$ unterhalb Halokline: $6 - 7 \text{‰}$	schwer (Nitrifikation)	-
Oxykline	schwer (Denitrifikation)	$-4 - 4 \text{‰}$	schwer (Nitrifikation)	$-3 - 3 \text{‰}$
anoxische Zone	-	-	Porenwasser-Wert ($=4.5 \text{‰}$), zur Oxykline schwach zunehmend	$-6 - 10 \text{‰}$
Winter 1999:				
oxischer Wasserkörper	einheitlich (Durchmischung), ähnlich wie im Oktober 1999 unterhalb der Thermokline (d. h. -7‰)	oberhalb Halokline: $-2 - 3 \text{‰}$ unterhalb Halokline: 5 bis 6‰	-	-

Isotopisch leichtes NH_4^+ in der suboxischen Zone nahe der Oxykline könnte an sich durch die stark erhöhten mikrobiellen Stoffumsätze in diesem Bereich (GOCKE 1995) erklärt werden. Es treten dort zum einen wesentlich mehr Bakterien und heterotrophe Flagellaten auf, zum anderen sind deren Umsätze stark erhöht. Geht man von isotopisch leichten Mikroorganismen aus (s. Kap. 4.3.1.) ist auch das durch Flagellaten freigesetzte NH_4^+ isotopisch leicht. Im Gegensatz dazu werden im anoxischen Wasserkörper unterhalb der Oxykline relativ schwere $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ -Werte gefunden, die auch im Vergleich zum Porenwasser erhöht sind. Im anoxischen Wasserkörper zur Oxykline hin ansteigende $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ -Werte sind in Gebieten mit oxisch/anoxischen Grenzflächen nicht außergewöhnlich. VELINSKY et al. (1991) fanden erhöhte $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ -Werte an der $\text{O}_2/\text{H}_2\text{S}$ -Grenzfläche sowohl im Schwarzen Meer, im Saanich Inlet als auch im Framvaren Fjord, die sie mit erhöhter bakterieller Aufnahme von NH_4^+ an diesen Grenzflächen erklären. Dies ist auch für die Gotlandsee zu vermuten. Jedoch muß hierbei beachtet werden, daß sich die Aufnahme nahe der Oxykline bei den diffusionsbedingten niedrigeren Konzentrationen (das NH_4^+ wird zum größten Teil aus den Sedimenten freigesetzt (NEHRING 1995b), die ca. 90 m tiefer sind) wegen möglicherweise auftretender Substratlimitation stärker auf den $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ -Wert auswirkt.

Um das Ausmaß und die Lage des Denitrifikationsmaximums in der Wassersäule abzuschätzen, wurde unterhalb der euphotischen Zone das DIN-Defizit aus dem Sauerstoffdefizit berechnet (Abb. 43). Es fällt auf, daß nicht nur im Bereich der Oxykline ein DIN-Defizit besteht, sondern bereits unterhalb der Halokline sowie im anoxischen Wasserkörper. Die größte Differenz zwi-

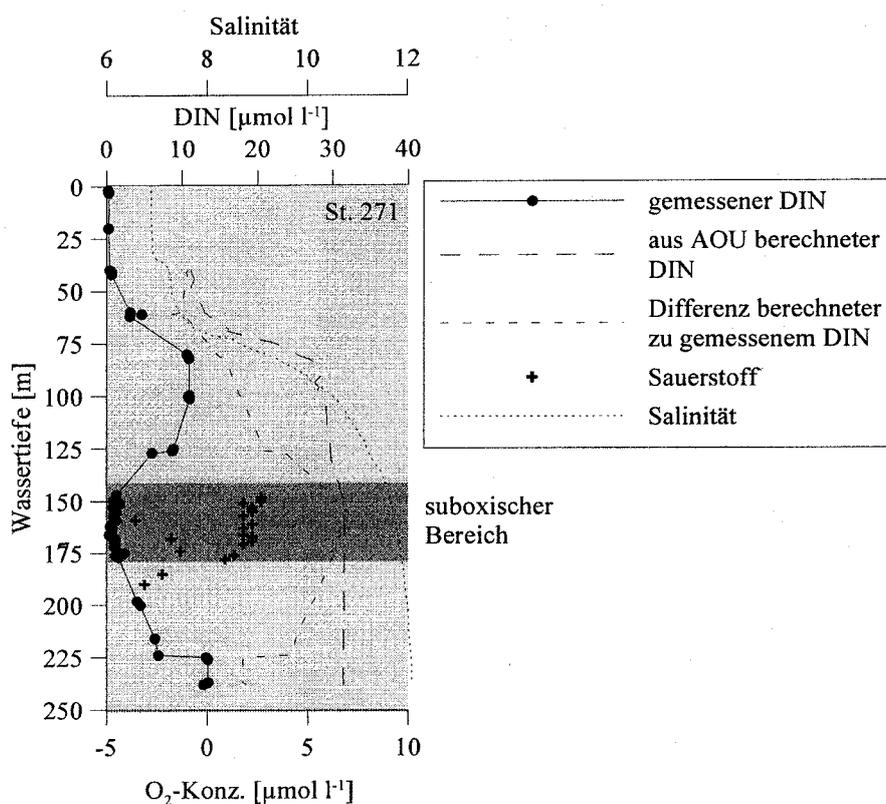


Abb. 43: Vergleich des gemessenen DIN mit dem aus der Sauerstoffsättigung berechnetem erwarteten DIN in der Gotlandsee, St. 271 im Oktober 1997

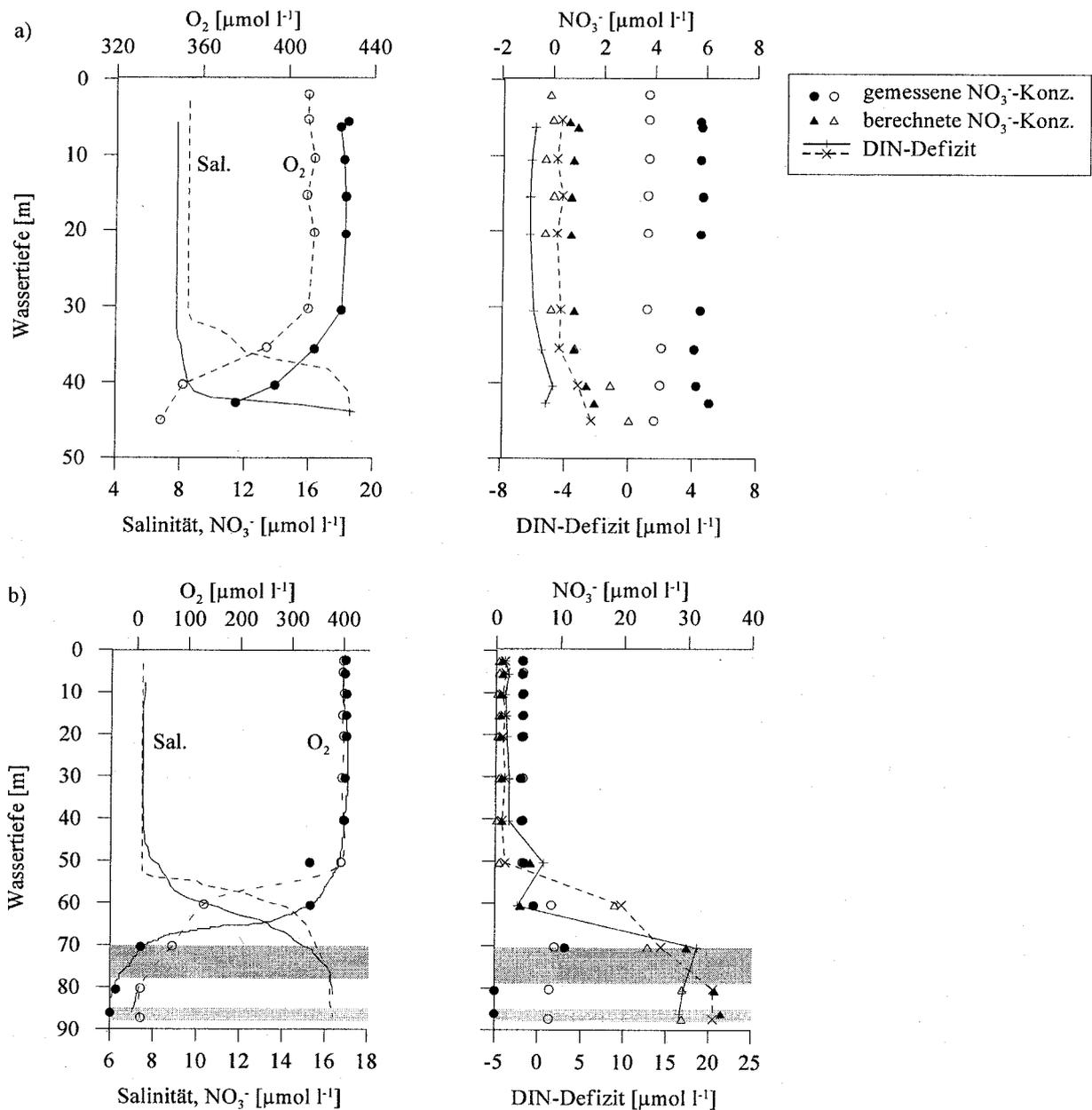


Abb. 44: Vergleich des gemessenen DIN mit dem aus der Sauerstoffsättigung berechnetem erwarteten DIN a) in der Arkonasee (St. 113) und b) in der Bornholmsee (St. 213) im Februar 1996 (gefüllte Symbole, durchgezogene Linien) und im Februar 1997 (offene Symbole, unterbrochene Linien); grau unterlegt sind die suboxischen Zonen (> 0 -10 $\mu\text{mol l}^{-1}$), dunkelgrau: 1996, hellgrau: 1997

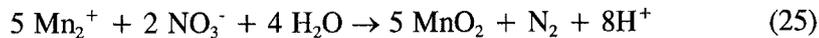
schen gemessenem und berechnetem DIN besteht nahe der Oxykline. Sie beträgt hier ca. 30 $\mu\text{mol l}^{-1}$. Jedoch erreicht sie auch im anoxischen Wasserkörper sowie im oxischen Wasserkörper unterhalb der Halokline noch Werte von 10 - 20 $\mu\text{mol l}^{-1}$. Zur Abschätzung des bereits vorhandenen DIN-Defizits in dem in die Gotlandsee einströmenden Wasser sollen zum Vergleich Sauerstoff- und DIN-Konzentrationen von Stationen aus dem Einstrombereich, den Monitoring-

stationen St. 113 in der Arkonasee und St. 213 in der Bornholmsee, herangezogen werden (Abb. 44). Die Dauer, die das Wasser für seinen Weg von der Arkonasee in die Gotlandsee braucht, kann ca. 1 Jahr betragen (pers. Mtl. T. Neumann). Betrachtet man die Sauerstoff- und DIN-Konzentrationen (Monitoringdaten) dieser Stationen (Abb. 44), folgt hieraus, daß das DIN-Defizit im anoxischen Wasserkörper der Station 271 nur zum Teil durch Denitrifikation an der Station selbst entstanden ist. Das salzreiche Tiefenwasser strömt mit nur einer NO_3^- -Konzentration von ca. $7.5 - 10 \mu\text{mol l}^{-1}$ ein, das vollständig reduziert wird. Andererseits findet Denitrifikation bereits statt, bevor das Wasser die Gotlandsee erreicht. In der Bornholmsee ist im Tiefenwasser schon ein aus dem Sauerstoffdefizit berechnetes DIN-Defizit von ca. $20 \mu\text{mol l}^{-1}$, das auch hier nicht allein auf die suboxische Zone (>0 bis $10 \mu\text{mol l}^{-1} \text{O}_2$) beschränkt ist (Abb. 44b). So muß ein gewisser Teil des Denitrifikationsprozesses bereits auf dem Weg zur Gotlandsee an der Wasser/Sediment-Grenzfläche oder in den Sedimenten erfolgt sein.

Das in der Gotlandsee beobachtete DIN-Defizit zwischen Halokline und suboxischer Zone konnte in der Bornholmsee im Wasserkörper mit gleichem Salzgehalt nicht festgestellt werden (Abb. 44b). Für die $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ -Werte bedeutet das Auftreten eines DIN-Defizits in dieser Zone, daß die hier gemessenen, relativ schweren $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ -Werte nur durch Fraktionierung bei dem Verlust von NO_3^- entstanden sein könnten. Dies bedeutet, daß ursprünglich das gesamte DIN in der Wassersäule relativ leichte Stickstoffisotope aufgewiesen haben muß. Da das Defizit an der Station 271 wegen der Sauerstoffverhältnisse nicht durch Denitrifikation in der Wassersäule entstanden sein kann, muß Denitrifikation in den Sedimenten der beckenrandlichen Gebiete der Gotlandsee aufgetreten sein. Nach der Verteilung der Isotopensignatur des NO_3^- zu urteilen, ist der oxische Wasserkörper unterhalb der Halokline am stärksten durch Denitrifikationsprozesse gezeichnet, wenn nicht andere Reaktionen die isotopischen Auswirkungen der Denitrifikation in den anderen Bereichen überlagern, was zuvor jedoch ausgeschlossen werden konnte. Dies stimmt mit den Berechnungen von KÄHLER (in Vorbereitung) überein, der herausfand, daß die höchsten Raten der Denitrifikation im oxischen Wasserkörper zu finden sind. KÄHLER (in Vorbereitung) führt die erhöhten Raten ebenfalls auf Denitrifikation in beckenrandlichen Sedimenten zurück. In seinen Berechnungen lag der Bereich der maximalen Denitrifikationsraten jedoch räumlich etwas höher, bereits in der Halokline. Auch SHAFFER & RÖNNER (1984) betonen die starke Bedeutung der Denitrifikation in den Sedimenten für den Verlust von Stickstoff der Ostsee. Dies kann nicht durch die relativ leichten $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ -Werte im Multicorerüberstandswasser der beckenrandlichen Stationen E01a und E01 (Abb. 15a) bestätigt werden, was jedoch auf die Jahreszeit zurückgeführt werden kann. Die Probenahme an diesen Stationen erfolgte im August. Nach Untersuchungen von KÄHLER (1990) ist die Denitrifikation in Sedimenten im Sommer, wenn überhaupt, nur sehr schwach ausgeprägt. Auch in anderen Untersuchungen wurden höchste Denitrifikationsraten in Sedimenten im Frühling gefunden und wiesen teilweise ein weiteres Maximum im Herbst auf (JØRGENSEN 1989, JØRGENSEN & SØRENSEN 1988, KEMP et al. 1990), jedoch wurden in der nördlichen Ostsee die höchsten Denitrifikationsraten bereits im späten Sommer gefunden (TUOMINEN et al. 1998). Jahreszeitliche Schwankungen in der Intensität der Denitrifikation sind auch in der Wassersäule nicht auszuschließen. So könnten die isotopisch relativ leichten $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ -Werte direkt oberhalb der Oxykline bedeuten, daß die Denitrifikation zum Probenahmezeitpunkt verhältnismäßig schwach im Vergleich zur gleichzeitig auftretenden Nitrifikation stattfand.

Neben Nitrifikation und Aufnahme von NH_4^+ durch Bakterien, die durch isotopisch relativ schwere $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ -Werte begleitet wären, und Denitrifikation, die sich in relativ schweren

$\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ -Werten widerspiegeln würden, könnten nahe der Oxykline weitere Reaktionen auftreten. Hierfür kämen Reaktionen mit Metallen in Frage, besonders mit Mangan. Mangan liegt in der Wassersäule der Gotlandsee in gelöster und partikulärer Form vor (POHL & HENNINGS 1999). Eine enge Kopplung des Stickstoff- mit dem Mangankreislauf wurde von HULTH et al. (1999) und LUTHER III et al. (1997) für Sedimente postuliert und von HULTH et al. (1999) experimentell nachgewiesen. Mangan reagiert hierbei sowohl mit NO_3^- als auch mit NH_4^+ , was direkt zur Freisetzung von molekularem Stickstoff führt:



Mangan reagiert sehr sensitiv auf Variationen in den Redoxbedingungen (BALZER 1982) und wechselt schnell zwischen fester (MnO_2) und gelöster Phase (Mn^{2+}). So können MnO_2 -Flocken nach Diffusion von Mn^{2+} in die suboxische Zone und nach dortiger Oxidation wieder in den anoxischen Wasserkörper ausfallen. MnO_2 -Flocken können ebenfalls durch Lateraltransport in die tieferen Becken gelangen (EMELYANOV 1995). Ob und in welchem Maße bei den Reaktionen mit Mangan die Stickstoffverbindungen fraktioniert werden, ist noch nicht bekannt. Bei diesen Reaktionen könnte aber ein DIN-Defizit entstehen, ohne daß Denitrifikation mit begleitenden isotopisch erhöhten $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ -Werten auftreten muß. Auch die oben beschriebene Tendenz der im anoxischen Wasserkörper zur Oxykline hin relativ stark zunehmenden $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ -Werte könnte durch zusätzliche Verminderung der NH_4^+ -Konzentration bei der Reaktion mit Mangan verstärkt werden. Für eine Reaktion, bei der N_2 freigesetzt würde, spricht die hohe Übersättigung an N_2 (RÖNNER & SÖRENSSON 1985) im Tiefenwasser, die nicht durch Denitrifikation zu erklären ist (KÄHLER in Vorbereitung).

Dies kann jedoch nicht durch Berechnungen des NH_4^+ -Flusses aus dem Porenwasser bestätigt werden: der Fluß aus dem Sediment beträgt nach dem im Oktober 1997 gemessenen Porenwasser-Profil ca. $45 \text{ nmol cm}^{-2} \text{ Tag}^{-1}$. Für den anoxischen Wasserkörper, dessen Wassersäule ca. 90 m mächtig ist, würde dies einer Anreicherung von $5 \text{ nmol l}^{-1} \text{ Tag}^{-1}$ bedeuten. Rechnet man mit einer Verteilung nur in der tiefen Wassersäule ab 225 m, kommt man auf Werte um $30 \text{ nmol l}^{-1} \text{ Tag}^{-1}$. Die Diffusion an der oxisch/anoxischen Grenzfläche ist mit $9 \cdot 10^{-4} \text{ nmol cm}^{-2} \text{ Tag}^{-1}$ vernachlässigbar klein. Die Differenz der NH_4^+ -Konzentration im Tiefenwasser (ab 225 m) zwischen Mai und Oktober (Monitoringdaten) beträgt $7\text{-}12 \text{ } \mu\text{mol l}^{-1}$, zwischen August und Oktober ca. $4 \text{ } \mu\text{mol l}^{-1}$. Im anoxischen Wasserkörper oberhalb von 225 m ist kaum eine Differenz zu verzeichnen. Die aus der Diffusion aus dem Sediment berechnete Anreicherung dagegen würde nur 4.5 (für 5 Monate) bzw. $1.8 \text{ } \mu\text{mol l}^{-1}$ (für 2 Monate) betragen, so daß man davon ausgehen kann, daß Diffusion alleine nicht für die Anreicherung im Tiefenwasser verantwortlich sein kann. Möglich ist, daß die Freisetzung von NH_4^+ aus dem Sediment durch einzelne Strömungsereignisse zeitweise verstärkt war, oder, daß Abbau z.B. von der Herbstblüte an der Sedimentoberfläche diese Anreicherung bewirkte. Der $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ -Wert kann dann jedoch nicht mehr mit dem des Porenwassers gleichgesetzt werden. So ist es leider nicht möglich, hieraus abzuschätzen, ob NH_4^+ außer durch Nitrifikation an der oxisch/anoxischen Grenzfläche und durch bakterielle Aufnahme auch durch andere Reaktionen verloren geht.

Durch die Komplexität des Stickstoffkreislaufs in der zentralen Gotlandsee kommt es zu Überlagerungen verschiedener Reaktionen, die den $\delta^{15}\text{N}$ -Wert des DIN verändern. Die gemessenen

$\delta^{15}\text{N}$ -Werte des DIN stimmen nicht mit den aufgrund der Sauerstoffverhältnisse erwarteten Reaktionen überein. So konnten nicht, wie erwartet durch Denitrifikation hervorgerufene, schwere $\delta^{15}\text{N}\text{-NO}_3^-$ -Werte im Bereich um die Oxykline festgestellt werden. Anhand der $\delta^{15}\text{N}\text{-NO}_3^-$ -Werte wurde der Bereich der maximalen Auswirkungen der Denitrifikation im Oktober 1999 dagegen im oxischen Wasserkörper unterhalb der Halokline ausgemacht. Dieser beruht wahrscheinlich auf Denitrifikation in den Sedimenten des Beckenrandbereiches. Dies widerspricht dem Auftreten des Maximum des DIN-Defizits um die Oxykline. Saisonale Unterschiede in der Denitrifikation oder aber Verluste von NO_3^- und NH_4^+ durch andere Reaktionen könnten die Ursache hierfür sein. Reaktionen mit Mangan kämen in Frage, das im Bereich der Oxykline zwischen reduzierter und oxidierter Form wechselt und sowohl mit NO_3^- als auch NH_4^+ zu molekularer Stickstoff reagiert. Diese Reaktion könnte auch im anoxischen Wasserkörper neben erhöhter Aufnahme durch Bakterien nahe der Oxykline zu verminderter NH_4^+ -Konzentration unterhalb der Oxykline führen. Die Isotopenwerte des DIN in der Gotlandsee waren allgemein relativ leicht, was auf Stickstoffixierung durch Cyanobakterien zurückzuführen sein kann.

4.3.3.3 $\delta^{15}\text{N}$ -Werte des Sediments

Um längerskalige Auswirkungen (Dekaden) von Abbaureaktionen auf die Stickstoffisotopensignatur des Sediments zu untersuchen, wurden die $\delta^{15}\text{N}$ -Werte des Sediments und des NH_4^+ im Porenwasser bis 20 cm Sedimenttiefe analysiert (Abb. 16). Ausgehend von einer Sedimentationsrate von 1-1.6 mm pro Jahr (IGNATIUS et al. 1971, IGNATIUS 1958) entspricht diese Schicht Ablagerungen der letzten 125-200 Jahren. Für Station 271 lagen außerdem Bleidatierungen vor (pers. Mtl. U. Struck), nach denen dies ebenfalls einem Alter von ca. 200 Jahren entspricht. Hier wurde der Anteil von organischem Stickstoff am Sediment Trockengewicht und die NH_4^+ -Konzentration im Porenwasser als Anzeiger für den Abbau herangezogen. Eine Änderung der C/N-Verhältnisse als Anzeiger von Abbauprozessen konnte nur an St. 271 an beobachtet werden, während an den anderen Stationen relativ konstante C/N-Verhältnisse gefunden wurden (Abb. 16c).

Die Zunahme der NH_4^+ -Konzentration im Porenwasser mit der Tiefe in allen Kernen und die Abnahme des Stickstoffanteils (Abb. 16b) weisen darauf hin, daß Abbau stattgefunden hat. Der $\delta^{15}\text{N}$ -Sediment-Wert nahm an Station 271 über den gesamten Kern, an den anderen Stationen nur in den obersten Zentimetern leicht zu. Eine Ausnahme bezüglich der Änderung des $\delta^{15}\text{N}$ -Sediment-Wertes bildet der relativ beckenrandlich in 90 m Wassertiefe gelegene Kern E01, in dem der $\delta^{15}\text{N}$ -Wert zunächst abnimmt. Jedoch ist in diesem Kern nicht auszuschließen, daß die obersten 4 cm aus Lateraltransport stammen, da auch im prozentualen Stickstoff- und Kohlenstoffanteil sowie in der Porosität sprunghafte Änderungen auftreten. In den anderen Kernen fand die Abnahme des prozentualen Stickstoffanteils besonders in den oberen Zentimetern statt. Die Zunahme der NH_4^+ -Konzentration im Porenwasser trat in allen Kernen über die gesamte Tiefe auf. Somit könnte der mehr oder weniger stark ausgeprägte Anstieg des $\delta^{15}\text{N}$ -Sediment-Wertes durch Abbaureaktionen verursacht sein. Fraktionierung bei der Desaminierung kann jedoch als Ursache für die Zunahme des $\delta^{15}\text{N}$ -Sediment-Wertes ausgeschlossen werden, da sich dies auch in der Isotopensignatur des Ammoniums im Porenwasser widerspiegeln müßte. Der $\delta^{15}\text{N}\text{-NH}_4^+$ -Wert liegt jedoch in allen Kernen über dem des Sediments (Abb. 16a). Daraus wird ersichtlich, daß nicht Desaminierung von leichten Aminogruppen zu einem schwereren $\delta^{15}\text{N}$ -Wert im zurückblei-

benden Material führen kann. Die trotz des starken Anstiegs der Ammoniumkonzentration mit der Tiefe gleichbleibenden $\delta^{15}\text{N-NH}_4^+$ -Werte sind ein weiterer Beleg dafür, daß keine Fraktionierung bei der Desaminierung auftritt. Der $\delta^{15}\text{NH}_4^+$ -Wert im Porenwasser einiger Proben nahe der Wasser/Sediment-Grenzfläche weicht von den einheitlichen Werten der tieferen Porenwasserproben ab. Der erhöhte $\delta^{15}\text{NH}_4^+$ -Wert kann dort durch Nitrifikation verursacht sein, da in diesen Bereichen mit suboxischen Bedingungen gerechnet werden kann. Daß Fraktionierung bei Desaminierung wie hier gezeigt als Ursache für eine Änderung im $\delta^{15}\text{N}$ -Wert des Sediments ausgeschlossen werden kann, konnte bereits in Sedimenten des SW- und des SO-Atlantiks gezeigt werden (Kap. 4.3.2.2) und stimmt mit den Ergebnissen des Abbauxperimentes mit Sediment (V5) (Kap. 4.2.3, Punkt 3) überein.

So müssen für den Anstieg des $\delta^{15}\text{N}$ -Sediment-Wertes mit der Tiefe andere Reaktionen verantwortlich sein. Denkbar wären zum einen ebenfalls Abbaureaktionen jedoch verbunden mit Freisetzung von leichtem Material in Form von DON. Auch wenn beim Abbau einzelner Moleküle nicht mit Fraktionierung zu rechnen ist, ist dies denkbar, da in Sedimenten verschiedene Moleküle unterschiedlich schnell abgebaut werden (z. B. HENRICHS 1992, MAITA et al. 1982). Eine andere Möglichkeit wäre die Aufnahme von leichten Stickstoffmolekülen im Sediment. Ebenso können Änderungen der Isotopensignatur des sedimentierenden Materials durch veränderte Umweltbedingungen als auch Lateraltransport in Betracht gezogen werden.

Für einen Anstieg des $\delta^{15}\text{N}$ -Sediment-Wertes mit der Tiefe durch Abbau mit Freisetzung von isotopisch leichtem Material in Form von DON spricht die Änderung des prozentualen Stickstoffanteils. Er ist an Station 271 an der Oberfläche doppelt so hoch wie an den anderen Stationen und nimmt stetig auf einen prozentualen Anteil ab, der dem der anderen Stationen in entsprechender Tiefe ähnelt (Abb. 15b). Verringerter Abbau von Stickstoffkomponenten könnte also ein Grund für die leichten $\delta^{15}\text{N}$ -Sediment-Werte an der Oberfläche dieses Kernes sein. Dagegen ist nicht zu erklären, wenn Abbau der Prozeß ist, der zu zunehmenden $\delta^{15}\text{N}$ -Sediment-Werten führt, warum dies an St. 271 viel länger dauern sollte als an den anderen Stationen. Es scheint unwahrscheinlich, daß an Station 271 ca. 150 Jahre (entsprechend 15 cm) für denselben Vorgang benötigt werden, der in den anderen Kernen bereits nahe der Oberfläche abgeschlossen ist. Es ist unwahrscheinlich, daß anoxische Bedingungen an der Oberfläche des Kernes der Station 271 für einen wesentlich langsameren Abbau verantwortlich sind, da in vielen Arbeiten gezeigt wurde, daß Abbau unter anoxischen Bedingungen nicht langsamer verläuft, als unter oxischen (z. B. CALVERT et al. 1992a, CALVERT & PEDERSEN 1992, COWIE & HEDGES 1992, LEE 1992).

Auch Aufnahme von gelöstem Stickstoff durch Bakterien kann für eine Änderung des $\delta^{15}\text{N}$ -Sediment-Wertes in Betracht gezogen werden. Eine Anlagerung von austauschbarem NH_4^+ an Tonminerale als Ursache für eine Änderung des $\delta^{15}\text{N}$ -Sediment-Wertes kann dagegen, wie gezeigt wurde (Abb. 17), ausgeschlossen werden. Nach Untersuchungen von CARMAN & RAHM (1997) macht anorganisch gebundenes NH_4^+ in der Gotlandsee nur einen geringen Anteil aus. Wie in V_{T4} (Kap. 3.2.2.4) für Sedimente des Namibianischen Schelfs gezeigt wurde, findet Aufnahme von NH_4^+ durch Bakterien im Sediment statt, auch wenn netto NH_4^+ -Freisetzung beobachtet wird. Experimente zur Bestimmung der NH_4^+ -Aufnahmerate wurden auch in der Gotlandsee durchgeführt, in denen ebenfalls eine Aufnahme von NH_4^+ gefunden wurde. Jedoch wurden in diesen Experimenten die Blindwerte durch Zugabe von Formol hergestellt, was sich als ungeeig-

net herausstellte, da starke Anlagerung von $^{15}\text{NH}_4^+$ auftrat. Wegen der fehlenden Blindwerte sollen diese Experimente nur am Rande erwähnt werden. Auch BLACKBURN & HENRIKSEN (1983) und JØRGENSEN & REVSBECH (1989) fanden, daß ein Teil des bei Degradation produzierten NH_4^+ reassimiliert und in Biomasse eingebaut wird. Nach LEE (1992) tragen Bakterien durch die Aufnahme von gelösten Verbindungen bedeutend zum Anteil am organischen Material im Sediment bei und spielen durch ihre Anwesenheit eine entscheidende Rolle bei der Konservierung von Sedimenten. So ist denkbar, daß sie auch den Stickstoffisotopenwert des Sedimentes beeinflussen können. NH_4^+ -Aufnahme müßte zu isotopisch leichteren Sedimenten führen, da der $\delta^{15}\text{N}$ -Wert des NH_4^+ relativ leicht ist (4-5 ‰) und durch Fraktionierung bei der Aufnahme von NH_4^+ mit einer Abnahme des $\delta^{15}\text{N}$ -Sediment-Wertes zu rechnen wäre. Sedimente wären dort isotopisch leichter, wo entweder mehr aufgenommen wird oder der $\delta^{15}\text{N}$ -Wert des NH_4^+ leichter ist. Die Zusammensetzung der Sedimente ist im Gotlandbecken ähnlich, so daß man von einer relativ einheitlichen Bakterienzahl zwischen den verschiedenen Kernen ausgehen kann (MEYER-REIL 1993) und es deshalb anzunehmen ist, daß sich die Aufnahmeraten nicht entscheidend voneinander abweichen während die Bakterienzahl mit der Tiefe abnimmt (DEMING & BAROSS 1993). Der $\delta^{15}\text{N}$ - NH_4^+ -Wert dagegen unterscheidet sich besonders an der Wasser/Sediment-Grenzfläche an Station 271 von dem der anderen Stationen. Während in der Beckenmitte auch an der Wasser/Sediment-Grenzfläche anoxische Bedingungen herrschen tritt an den am Beckenrand gelegenen Stationen an der Grenzfläche durch das Vorhandensein von Sauerstoff Nitrifikation von NH_4^+ auf, was zu isotopisch schwereren $\delta^{15}\text{N}$ - NH_4^+ -Werten führt. NH_4^+ -Aufnahme durch Bakterien würde somit zu isotopisch leichteren Sediment-Werten in der Beckenmitte führen.

Eine andere Erklärung für die mit der Tiefe zunehmenden $\delta^{15}\text{N}$ -Sediment-Werte kann eine Änderung in der Isotopensignatur des sinkenden Materials sein. Diese kann durch veränderte Umweltbedingungen verursacht sein. Die leichteren $\delta^{15}\text{N}$ -Werte in den jüngeren Sedimenten lassen sich durch eine Zunahme von Cyanobakterien in den letzten Jahrzehnten erklären (KAHRU et al. 1994). STRUCK et. al. (eingereicht) gehen davon aus, daß die isotopisch leichten $\delta^{15}\text{N}$ -Sediment-Werte in der Gotlandsee auf sedimentierte Cyanobakterien zurückzuführen sind. Die Unterschiede in der Stickstoffisotopensignatur zwischen Beckenmitte (St. 271) und Beckenrand (E03, E01a, E01) dagegen lassen sich nicht durch unterschiedlich stark sedimentierende Cyanobakterien begründen, da Cyanobakterienblüten sehr unterschiedlich verteilt auftreten (KAHRU et al. 1994). Auch Lateraltransport kann für die Unterschiede in der Isotopensignatur zwischen Beckenmitte und Beckenrand verantwortlich sein. Lateraltransport in Richtung Beckenmitte scheint nach Spurenelementuntersuchungen in der Gotlandsee wahrscheinlich (BRÜGMANN & LANGE 1990, EMEIS et al. 1998). So ist es möglich, daß sich die vermehrten Cyanobakterienblüten der letzten Zeit verstärkt in den Sedimenten der Beckenmitte widerspiegeln. Auch eine Veränderung in der Sedimentkomposition durch Sortierung bei Lateraltransport wurde in anderen Gebieten gefunden (JAHNKE & SHIMMIELD 1995, PAOPKARI et al. 1992). Stickstoffisotopenuntersuchungen an Sinkstoffen (STRUCK et al. eingereicht) dagegen weisen auf geringen Lateraltransport hin.

Die oben beschriebenen Prozesse könnten einzeln oder zusammen die Änderung der Isotopensignatur verursachen. Es ist jedoch unwahrscheinlich, daß die Zunahme der $\delta^{15}\text{N}$ -Werte allein durch Abbauprozesse verursacht wurde.

4.3.4 Meßsteg Warnemünde

Am Meßsteg Warnemünde konnte in den wöchentlich von Mai 1995 bis Juni 1996 beprobten $\delta^{15}\text{N}$ -SPON-Werten keine Korrelation mit irgendeiner der anderen beprobten abiotischen und biotischen Variablen gefunden werden. Relativ hohe $\delta^{15}\text{N}$ -SPON-Werte traten jedoch im Winter auf. Es ist zu vermuten und wird durch die relativ hohen POC/PON-Verhältnisse bestätigt, daß dieses Material stark abgebaut ist. Diese Tendenz entspricht in etwa der häufig beobachteten ansteigenden Tendenz der $\delta^{15}\text{N}$ -Werte in der Wassersäule unterhalb der euphotischen Zone.

Wie anhand der Variablen Salinität und $\delta^{13}\text{C}$ -POC-Wert gezeigt wurde, die geringfügig von der Strömungsrichtung beeinflusst waren, könnte der $\delta^{15}\text{N}$ -Wert in diesem Gebiet leicht durch terrestrischen Einfluß durch den Warnowausstrom jedoch nicht durch Auswaschungen beeinflusst zu sein (Abb. 20).

Vielmehr zeigen die $\delta^{15}\text{N}$ -SPON am Meßsteg Warnemünde einige Anzeichen von für die offene See charakteristischen Merkmalen. Mit dem Einsetzen der Herbstblüte im September 1995, die durch ansteigende Chlorophyll a Konzentrationen in Verbindung mit dem Auftreten von Nährstoffen gekennzeichnet ist, nehmen die $\delta^{15}\text{N}$ -SPON-Werte zunächst leicht ab, wie deutlicher in den geglätteten Kurvenverläufen (Abb. 45) zu erkennen ist, steigen dann aber an. Dieser Verlauf ist typisch für Jahrgänge und wurde sowohl im suspendierten Material (ROLFF 1998) als auch in Sinkstoffen beobachtet (ALTABET et al. 1991, NAKATSUKA et al. 1997, VOB et al. 1996) und zeigt die relative Verfügbarkeit von Nährstoffen an. Dieselbe Tendenz ist ebenfalls beim Einsetzen der Frühjahrsblüte zu beobachten.

Das Auftreten von Cyanobakterien wirkte sich nicht in leichten $\delta^{15}\text{N}$ -SPON-Werten aus, was entweder darauf zurückzuführen sein kann, daß diese keinen Stickstoff fixieren, oder aber, daß sie in zu geringer Menge auftraten. Der Anteil der Cyanobakterien in Gewichtsprozent betrug bis auf eine Ausnahme mit 17 % nicht mehr als 3 %. Dieser Anteil ist zu gering, um, auch wenn es sich um stickstofffixierende Cyanobakterien handeln würde, eine merkliche Senkung des $\delta^{15}\text{N}$ -SPON-Wertes zu verursachen.

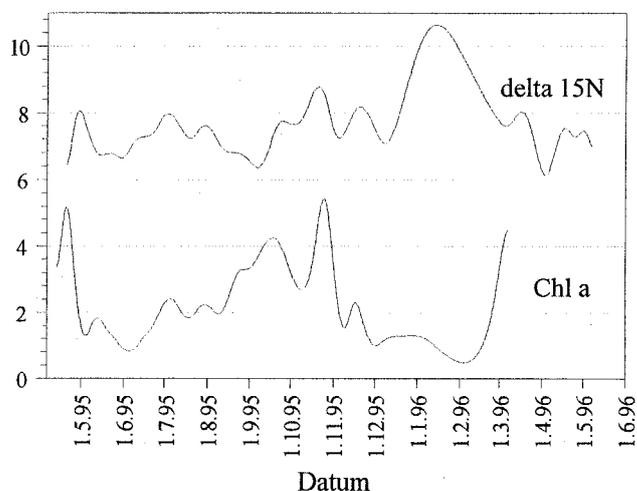


Abb. 45: geglättete Kurvenverläufe (Programm: Xakt, Glättung 1) der Variablen $\delta^{15}\text{N}$ -SPON-Werte [‰] und Chlorophyll a Konzentrationen [mg m^{-3}] am Meßsteg Warnemünde.

Im jahreszeitlichen Verlauf der $\delta^{15}\text{N}$ -SPON-Werte wird deutlich, daß nicht nur Nährstoffverfügbarkeit Auswirkungen auf die $\delta^{15}\text{N}$ -Werte der Partikel hat, sondern ebenfalls Abbau eine entscheidende Änderung hervorrufen kann. Im untersuchten Zeitraum war die durch Abbau verursachte Erhöhung der $\delta^{15}\text{N}$ -SPON-Werte sogar die stärkste Änderung.

5. AUSBLICK

Die hier dargestellten Experimente und durchgeführten Untersuchungen an *in situ* Material zeigten, daß mikrobielle Prozesse variable Auswirkungen auf die Isotopensignatur der Partikel haben. Die Änderungen des $\delta^{15}\text{N}$ -Signals der Partikel sind von den Sauerstoff- und Nährstoffbedingungen des umgebenden Wassers abhängig.

Die Stickstoffisotopensignatur in Sedimenten wurde in jüngster Zeit zunehmend als Proxy für die Rekonstruktion von Paläo-Nährstoffbedingungen verwendet und mit Hilfe der gegenläufigen Beziehung von Nitratkonzentration in der euphotischen Zone und dem $\delta^{15}\text{N}$ -Signal der sinkenden Partikel interpretiert (ALTABET & FRANCOIS 1994, HOLMES et al. 1997). Die Tatsache, daß die $\delta^{15}\text{N}$ -Werte der Partikel des Oberflächensediments generell schwerer waren als die von Sinkstoffen (ALTABET 1996), wurde zwar berücksichtigt, aber ihre Ursache nicht erklärt. In dieser Arbeit wurde anhand der Untersuchungen eine Hypothese aufgestellt, die diesen „offset“ erklären kann. Auch läßt sich damit der Unterschied der Änderung des $\delta^{15}\text{N}$ -Signals zwischen suspendiertem und sinkendem partikulärem Material begründen.

Der Einfluß anoxischer Bedingungen auf den $\delta^{15}\text{N}$ -Wert wurde in vergangenen Studien nur am Rande berücksichtigt und war auf Untersuchungen im Wasser beschränkt (FRY et al. 1991, LIBES & DEUSER 1988, VOB et al. 1997). Ein Schwerpunkt der vorgelegten Arbeit war die Berücksichtigung der Anoxie für die Änderung der $\delta^{15}\text{N}$ -Werte. Es wurden Experimente durchgeführt und gezielt *in situ* Material im oxisch/anoxischen Gradienten (Gotlandsee) genommen.

Die Mechanismen der Fraktionierung bei mikrobiellen Abbaureaktionen können durch die Messung des $\delta^{15}\text{N}$ -Gesamtsignals nicht aufgeklärt werden. Hierfür würden sich Untersuchungen der $\delta^{15}\text{N}$ -Werte der einzelnen chemischen Verbindungen eignen. Um die Reaktionswege der verschiedenen stickstoffhaltigen Moleküle zu verfolgen, könnten ^{15}N -markierte Substanzen verwendet werden. Da der Anteil verschiedener Aminosäuren an der Partikelzusammensetzung für den mikrobiellen Abbau nicht unerheblich ist, scheint es zudem notwendig, verstärkt das $\delta^{15}\text{N}$ -Signal der einzelnen Aminosäuren zu messen.

Für die Untersuchung der Paläo-Nährstoffbedingungen in der euphotischen Zone wäre die Messung des $\delta^{15}\text{N}$ -Signals des Chlorophylls im Sediment besser geeignet, da es ein direktes Bindeglied zwischen dem in der euphotischen Zone gebildeten und dem des Sediments darstellt. Methodische Ansätze zur Messung des $\delta^{15}\text{N}$ -Chlorophylls sind bereits vorhanden, müssen jedoch noch optimiert werden (SACHS et al 1999).

Danksagung

Mein Dank gilt Frau Prof. Dr. Karin Lochte für Vergabe des Themas und die Betreuung der Arbeit.

Maren Voß und Ulrich Struck danke ich für die ständige Diskussionsbereitschaft und die umfassende Hilfe bei allen Isotopen-Fragen. Viele anregende Diskussion habe ich außerdem mit Paul Kähler und Carolin Petry geführt, wofür ich mich bedanken möchte.

Heike Siegmund danke ich für die technische Unterstützung bei der Arbeit am Massenspektrometer und Bianka Kurts für die Hilfe bei V_{T-5} .

Außerdem gilt mein Dank den Mitarbeitern und Mitarbeiterinnen des IOW und aus dem SFB 261 für ihre Hilfsbereitschaft und ein gutes Arbeitsklima.

Matthias Zabel und Gerd Fischer danke ich für die Bereitstellung der Porenwasser- und Sinkstofffallendaten aus dem SW-Atlantik (M34/4) und dem STAUN für die Überlassung der Strömungsdaten vom Meßsteg Warnemünde.

Vielen Dank auch den Crews von FS „A. v. Humboldt“, FS „Prof. A. Penck“, FS „Petr Kottzov“ und FS „Meteor“ für ihre Hilfsbereitschaft an Bord.

LITERATURVERZEICHNIS

- ABELSON, P.H. & HOERING, T.C., 1961: Carbon isotope fractionation in formation of amino acids by photosynthetic organisms. - Proceedings of the National Academie of Science, **47**, 623-632.
- ALLDREDGE, A.L., PASSOW, U. & LOGAN, B.E., 1993: The abundance and significance of a class of large, transparent organic particles in the ocean. - Deep-Sea Research I, **40**, 1131-1140.
- ALLDREDGE, A.L. & SILVER, M., 1988: Characteristics, dynamics and sinificance of marine snow. - Prog. Oceanog., **20**, 41-82.
- ALTABET, M.A., 1988: Variations in nitrogen isotopic composition between sinking and suspended particles: implications for nitrogen cycling and particle transformation in the open ocean. - Deep-Sea Res., **35**, 535-554.
- ALTABET, M.A., 1996: Nitrogen and carbon isotopic tracers of the source and transformation of particles in the deep sea. In: Particle flux in the ocean. Ed. by V. Ittekkot, P. Schäfer, S. Honjo und P.J. Depetris. London: John Wiley & Sons Ltd, 155-184.
- ALTABET, M.A., DEUSER, W.G., HONJO, S. & STIENEN, C., 1991: Seasonal and depth related changes in the source of sinking particles in the North Atlantic detected using $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ ratios. - Nature, **354**, 136-139.
- ALTABET, M.A. & FRANCOIS, R., 1994: The use of nitrogen isotopic ratio for reconstruction of past changes in surface ocean nutrient utilization. In: Carbon cycling in the glacial ocean: constrains in the ocean's role in global change. Ed. by R. Zahn. Berlin Heidelberg: Springer Verlag, 281-306.
- ALTABET, M.A., FRANCOIS, R., MURRAY, D.W. & PRELL, W.L., 1995: Climate-related variations in the denitrification in the Arabian Sea from sediment $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ ratios. - Nature, **379**, 506-508.
- ALTABET, M.A. & MCCARTHY, J.J., 1986: Vertical patterns in ^{15}N natural abundance in PON from the surface waters of warm-core rings. - J. Mar. Res., **44**, 185-201.
- ALTABET, M.A., PILSKALN, C., THUNELL, R., PRIDE, C., SIGMAN, D., CHAVEZ, F. & FRANCOIS, R., 1999: The nitrogen isotope biogeochemistry of sinking particles from the margin of the Eastern North Pacific. - Deep-Sea Res., **46**, 655-679.
- ANDERSSON, A., LEE, C., AZAM, F. & HAGSTRÖM, A., 1985: Release of aminoacids and inorganic nutrients by heterotrophic marine microflagellates. - Mar. Ecol. Prog. Ser., **23**, 99-106.
- ANKARU, Y., 1980: Transport and utilization of amino acids by bacteria. In: Microorganisms and nitrogen sources. Ed. by J.W. Payne. : John Wiley & Sons Ltd., 9-31.
- AZAM, F., FENCHEL, T., FIELD, J.G., GRAY, J.S., MEYER-REIL, L.A. & THINGSTAD, T.F., 1983: The ecological role of water-column microbes in the sea. - Mar. Ecol. Prog. Ser., **10**, 257-263.
- BALZER, W., 1982: On the distribution of iron and manganese at the sediment/water interface: Thermodynamic vs kinetic control. - Geochimica et Cosmochimica Acta, **46**, 1153-1161.
- BAUERFEIND, E., 1987: Primary production and phytoplankton biomass in the equatorial region of the Atlantic at 22 degree West, In D. Halpern und R.T. Barber, eds., Vertical motion in the equatorial upper ocean and its effects upon living resources and the atmosphere, Volume HS, 6: Paris, France, p. 131-136.
- BENNER, R., BIDDANDA, B., BLACK, B. & MCCARTHY, M., 1997: Abundance, size distribution, and stable carbon and nitrogen isotopic composition of marine organic matter isolated by tangential-flow ultrafiltration. - Mar. Chem., **57**, 243-263.
- BERGER, W.H., FISCHER, K., LAI, C. & WU, G., 1987: Ocean productivity and organic carbon flux-I. Overview and maps of primary production and export production.

- BERMAN, T., NAWROCKI, M., TAYLOR, G.T. & KARL, D.M., 1987: Nutrient flux between bacteria, bacterivorous nanoplanktonic protists, and algae. - *Marine Microbial Foodwebs*, **2**, 69-82.
- BERNER, R.A., 1971: *Principles of chemical sedimentology*. New York, McGraw-Hill, 240.
- BICKERT, T., 1992: Rekonstruktion der spätquartären Bodenwasserzirkulation im östlichen Südatlantik über stabile Isotope bethischer Foraminiferen., Ph.D. thesis. Bremen: Universität Bremen.
- BIDDANDA, B.A. & POMEROY, L.R., 1988: Microbial aggregation and degradation of phytoplankton derived detritus in seawater. I. Microbial succession. - *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, **42**, 79-88.
- BLACKBURN, N., ZWEIFEL, U.L. & HAGSTRÖM, A., 1996: Cycling of marine dissolved organic matter. II. A model analysis. - *Aquat. Microb. Ecol.*, **11**, 79-90.
- BLACKBURN, T.H. & HENRIKSEN, K., 1983: Nitrogen cycling in different types of sediments from Danish waters. - *Limnol. Oceanogr.*, **28**, 477-493.
- BOUDREAU, B.P., 1997: Diffusion in pores and tortuosity. In: *Diagenetic models and their implementation modeling transport and reactions in aquatic sediments*. Ed. by . Berlin-Heidelberg: Springer Verlag.
- BRANDES, J.A. & DEVOL, A.H., 1997: Isotope fractionation of oxygen and nitrogen in coastal marine sediments. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **61**, 1793-1801.
- BRANDES, J.A., DEVOL, A.H., YOSHINARI, T., JAYAKUMAR, D.A. & NAQVI, S.W.A., 1998: Isotopic composition of nitrate in the central Arabian Sea and eastern tropical North Pacific: A tracer for mixing and nitrogen cycles. - *Limnol. Oceanogr.*, **43**, 1680-1689.
- BREMNER, J.N., 1980: Physical parameters of the diatom mud belt of South Africa. - *Marine Geology*, **34**, 67-76.
- BRETTAR, I. & RHEINHEIMER, G., 1991: Denitrification in the Central Baltic: evidence for H₂S-oxidation as motor of denitrification at the oxic-anoxic interface. - *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, **77**, 157-169.
- BRETTAR, I. & RHEINHEIMER, G., 1992: Influence of carbon availability on denitrification in the central Baltic Sea. - *Limnol. Oceanogr.*, **37**, 1146-1163.
- BRÜGMANN, L. & LANGE, D., 1990: Metal Distribution in Sediments of the Baltic Sea. - *Limnologica*, **20**, 15-28.
- CALVERT, S.E., BUSTIN, R.M. & PEDERSEN, T.F., 1992a: Lack of evidence for enhanced preservation of sedimentary organic matter in the oxygen minimum of the Gulf of California. - *Geology*, **20**, 757-760.
- CALVERT, S.E., NIELSEN, B. & FONTUGNE, M.R., 1992b: Evidence from nitrogen isotope ratios for enhanced productivity during formation of eastern Mediterranean sapropels. - *Nature*, **359**, 223-225.
- CALVERT, S.E. & PEDERSEN, T.F., 1992: Organic carbon accumulation and preservation in marine sediments: How important is anoxia? In: *Organic matter: Productivity, accumulation, and preservation in recent and ancient sediments*. Ed. by J. Whelan und Farrington. 11: Columbia University Press N. Y., 321-263.
- CALVERT, S.E. & PRICE, N.B., 1971: Uppwelling and nutrient regeneration in the Benguela Current, October, 1986. - *Deep-Sea Res.*, **18**, 505-523.
- CARACO, N.F., LAMPMAN, G., COLE, J.J., LIMBURG, K.E., PACE, M.L. & FISCHER, D., 1998: Microbial assimilation of DIN in a nitrogen rich estuary: Implications for food quality and isotope studies. - *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, **167**, 59-71.
- CARMAN, R. & RAHM, L., 1997: Early diagenesis and chemical characteristics of interstitial water and sediments in the deep deposition bottoms of the Baltic proper. - *Journal of Sea Research*, **37**, 25-47.

- CARON, D.A., 1990: Growth of two species of bacterivorous nanoflagellates in batch and continuous culture, and implications for their planktonic existence. - *Marine Microbial Food Webs*, **4**, 143-159.
- CHAPMAN, P. & SHANNON, L., 1987: Seasonality in the oxygen minimum layers at the extremities of the Benguela System. - *South African Journal of Marine Sciences*, **5**, 11-34.
- CHAVEZ, F.P. & SMITH, S.L., 1995: Biological and chemical consequences of open ocean upwelling. In: *Upwelling in the ocean: modern process and ancient records*. Ed. by C.P. Sommerhayes, K.-C. Emeis, M.V. Angel, R.L. Smith und B. Zeitschel. New York?: John Wiley & Sons Ltd.
- CHECKLEY, D.M., JR. & MILLER, C.A., 1989: Nitrogen isotope fractionation by oceanic zooplankton. - *Deep-Sea Res.*, **36**, 1449-1456.
- CIFUENTES, L.A., FOGEL, M.L., PENNOCK, J.R. & SHARP, J.H., 1989: Biogeochemical factors that influence the stable nitrogen isotope ratio of dissolved ammonium in the Delaware estuary. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **53**, 2713-2721.
- CLINE, J.D. & KAPLAN, J.R., 1975: Isotopic fractionation of dissolved nitrate during denitrification in the eastern tropical North Pacific. - *Mar. Chem.*, **3**, 271-299.
- CONKRIGHT, M.E., LEVITUS, S. & BOYER, T.P., 1994: *World Ocean Atlas 1994*. Vol. 1: Nutrients. Washington, D. C., United States Department of Commerce.
- COWIE, G.L. & HEDGES, J.I., 1992: The role of anoxia in organic matter preservation in coastal sediments: relative stabilities of the major biochemicals under oxic and anoxic depositional conditions. - *Organic Geochemistry*, **19**, 229-234.
- COWIE, G.L. & HEDGES, J.I., 1994: Biochemical indicators of diagenetic alteration in natural organic matter mixtures. - *Nature*, **369**, 304-307.
- CRAIG, H., 1953: The geochemistry of the stable carbon isotopes. - *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **3**, 53-92.
- DAMUTH, J.E., 1977: Late quaternary sedimentation in the western equatorial Atlantic. - *GSA Bulletin*, **88**, 695-710.
- DAWSON, R. & GOCKE, K., 1978: Heterotrophic activity in comparison to the free amino acid concentrations in Baltic Sea water samples. - *Oceanol. Acta*, **1**, 45-53.
- DEGENS, E.T., 1969: Biogeochemistry of stable carbon isotopes. In: *Organic Geochemistry*. Ed. by G. Eglington und M.T.J. Murphy. Berlin; Heidelberg, New York: Springer, 304-329.
- DELWICHE, C.C. & STEYN, P.L., 1970: Nitrogen isotope fractionation in soils and microbial reactions. - *Environmental Science and Technology*, **4**, 929-935.
- DEMING, J.W. & BAROSS, J.A., 1993: The Early diagenesis of organic matter: bacterial activity. In: *Organic Geochemistry*. Ed. by M.H. Engel und S.A. Macko. New York: Plenum Press, 119-144.
- DENIRO, M.J. & EPSTEIN, S., 1981: Influence of diet on the distribution of nitrogen isotopes in animals. - *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **45**, 341-351.
- DUCKLOW, H.W. & CARLSON, C.A., 1992: Oceanic bacterial production. - *Advances in Microbial Ecology*, **12**, 113-181.
- DUGDALE, R.C., WILKERSON, F.P., BARBER, R.T. & CHAVEZ, F.P., 1992: Estimating new production in the equatorial Pacific Ocean at 150° W. - *J. Geophys. Res.*, **97**, 681-686.
- EADIE, B.J. & JEFFREY, L.M., 1973: $\delta^{13}\text{C}$ analysis of oceanic particulate organic matter. - *Mar. Chem.*, **1**, 199-209.
- EMEIS, K.C., NEUMANN, T., ENDLER, R. & STRUCK, U., 1998: Geochemical records of sediments in the Eastern Gotland Basin - products of sediment dynamics in a not-so-stagnant anoxic basin? - *Applied Geochemistry*, **13**, 349-358.
- EMELYANOV, E.M., 1995: Baltic Sea: Geology, Geochemistry, Paleoceanography, Pollution: Kaliningrad, P. P. Shirhov Institute of Oceanology, p. 119.

- EMERSON, S. & HEDGES, J.I., 1988: Processes controlling the organic carbon content of open ocean sediments. - *Paleoceanography*, **3**, 621-634.
- FABIANO, M., POVERO, P. & DANOVARA, R., 1993: Distribution and composition of particulate organic matter in the Ross Sea (Antarctica). - *Polar Biol.*, **13**, 525-533.
- FAGERBAKKE, K.M., HELDAL, M. & NORLAND, S., 1996: Content of carbon, nitrogen, oxygen, sulfur and phosphorus in native aquatic and cultured bacteria. - *Aquat. Microb. Ecol.*, **10**, 15-27.
- FENCHEL, T., KRISTENSEN, L.D. & RASMUSSEN, L., 1990: Water column anoxia: Vertical zonation of planktonic protozoa. - *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, **62**, 1-10.
- FENCHEL, T. & FINLAY, B.J., 1983: Respiration rates in heterotrophic free living protozoa. - *Microb. Ecol.*, **9**, 99-122.
- FISCHER, G. & WEFER, G., 1991: Sampling, preparation and analysis of marine particulate matter. In: *Marine particles: analysis and characterization*. Ed. by D.C. Hurd und D.W. Spencer. 63:Geophysical Monograph, 391-397.
- FISCHER, G. & WEFER, G., 1995: Downward particulate matter fluxes in the eastern and western Equatorial Atlantic: a comparison., In S. Tsunogai, K. Iseki, I. Koike und T. Oba, eds., *Proceedings of the 1994 IGBP symposium on "Global fluxes of carbon and its related substances in the coastal sea-open ocean-atmosphere systems: Sapporo, Japan*, p. 317-331.
- FOGEL, M.L. & CIFUENTE, L.A., 1993: Isotope fractionation during primary production. In: *Organic Geochemistry*. Ed. by M.H. Engel und S.A. Macko. New York: Plenum Press, 73-98.
- FOWLER, S. & KNAUER, G.A., 1986: Role of Large Particles in the transport of elements and organic compounds through the oceanic water column. - *Prog. Oceanog.*, **16**, 147-194.
- FRANCOIS, R., ALTABET, M.A. & BURCKLE, C.H., 1992: Glacial to interglacial changes in surface nitrate utilization in the Indian sector of the Southern Ocean as recorded by sediment $\delta^{15}\text{N}$. - *Paleoceanography*, **7**, 589-606.
- FRANCOIS, R., ALTABET, M.A., YU, E.-F., SIGMAN, D.M., BACON, M.P., FRANK, M., BOHRMANN, G., BAREILLE, G. & LABEYRIE, L.D., 1997: Contribution of Southern Ocean surface-water stratification to low atmospheric CO_2 concentrations during the last glacial period. - *Nature*, **389**, 929-935.
- FREYER, H.D., 1991: Seasonal variation of $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ ratios in atmospheric nitrate species. - *Tellus*, **43B**, 30-44.
- FRY, B., JANNASCH, H., MOLYENAU, S.J., WIRSEN, C.O., MURAMOTO, J.A. & KING, S., 1991: Stable isotope studies of the carbon, nitrogen and sulfur cycles in the Black Sea and the Cariaco Trench. - *Deep-Sea Res.*, **38**, 1003-1019.
- FUHRMAN, J.A. & AZAM, F., 1982: Thymidine incorporation as a measure of heterotrophic bacterioplankton production in marine surface waters: evaluation and field studies. - *Mar. Biol.*, **66**, 109-120.
- GALIMOV, E.M., 1980: $\text{C}^{13}/\text{C}^{12}$ in kerogen. In: *Kerogen-insoluble organic matter from sedimentary rocks*. Ed. by D. Durand. Paris: Technip, 271-299.
- GANESHAM, R.S., PEDERSEN, T.F., CALVERT, S.E. & MURRAY, J.W., 1995: Large changes in oceanic nutrient inventories from glacial to interglacial periods. - *Nature*, **376**, 755-758.
- GOCKE, K., 1995: Mikrobielle Stoffumsetzungen. In: *Meereskunde der Ostsee*. Ed. by G. Rheinheimer. Berlin Heidelberg: Springer, 123-130.
- GOERING, J., ALEXANDER, V. & HAUBENSTOCK, N., 1990: Seasonal variability of stable carbon and nitrogen isotope ratios of organisms in a North Pacific Bay. - *Est. Coast. Shelf Sci.*, **30**, 239-260.

- GOLDMAN, J.C., CARON, D.A., ANDERSEN, O.K. & DENNET, M.R., 1985: Nutrient cycling in a microflagellate food chain: I. Nitrogen dynamics. - *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, **24**, 231-242.
- GOLDMAN, J.C. & DENNETT, M.R., 1992: Phagotrophy and NH_4^+ regeneration in a three-member microbial food loop. - *J. Plankt. Res.*, **14**, 649-663.
- GRASSHOFF, K., EHRHARDT, M. & KREMLING, K., 1983: *Methods of seawater analysis*. Weinheim, Verlag Chemie.
- HEATON, T.H.E., 1986: Isotopic studies of nitrogen pollution in the hydrosphere and atmosphere: A review. - *Chemical Geology (Isotope Geoscience Section)*, 87-102.
- HELCOM, 1997: Airborne pollution load to the Baltic Sea 1991-1995, Baltic Sea environmental proceedings No. 69.
- HENRICH, S.M., 1992: Early diagenesis of organic matter in marine sediments: progress and perplexity. - *Mar. Chem.*, **39**, 119-149.
- HOCH, M.P., FOGEL, M.L. & KIRCHMAN, D.L., 1992: Isotope fractionation associated with ammonium uptake by a marine bacterium. - *Limnol. Oceanogr.*, **37**, 1447-1459.
- HOCH, M.P. & KIRCHMAN, D.L., 1995: Ammonium uptake by heterotrophic bacteria in the Delaware estuary and adjacent coastal waters. - *Limnol. Oceanogr.*, **40**, 886-897.
- HOCH, M.P., SNYDER, R.A., CIFUENTES, L.A. & COFFIN, R.B., 1996: Stable isotope dynamics of nitrogen recycled during interactions among marine bacteria and protists. - *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, **132**, 229-239.
- HOLMES, M.E., MÜLLER, P.J., SCHNEIDER, R.R., SEGL, M., PÄTZOLD, J. & WEFER, G., 1996: Stable nitrogen isotopes in Angola Basin surface sediments. - *Marine Geology*, **134**, 1-12.
- HOLMES, M.E., MÜLLER, P.J., SCHNEIDER, R.R., SEGL, M. & WEFER, G., 1998a: Spatial variations in euphotic zone nitrate utilization based on $\delta^{15}\text{N}$ in surface sediments. - *Geo-Marine Letters*, **18**, 58-65.
- HOLMES, M.E., SCHNEIDER, R.R., MÜLLER, P.J., SEGL, M. & WEFER, G., 1997: Reconstruction of past nutrient utilization in the eastern Angola Basin based on sedimentary $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ ratios. - *Paleoceanography*, **12**, 604-614.
- HOLMES, R.M., MCCLELLAND, J.W., SIGMAN, D.M., FRY, B. & PETERSON, B.J., 1998b: Measuring $^{15}\text{N}\text{-NH}_4^+$ in marine, estuarine and fresh waters: an adaptation of the ammonia diffusion method for samples with low ammonium concentrations. - *Mar. Chem.*, **0**, 1-9.
- HORRIGAN, S.G., MONTOYA, J.P., NEVINS, J.L. & MCCARTHY, J.J., 1990: Natural isotopic composition of dissolved inorganic nitrogen in the Chesapeake Bay. - *Est. Coast. Shelf Sci.*, **31**, 393-410.
- HULTH, S., ALLER, R.C. & GILBERT, F., 1999: Coupled anoxic nitrification/manganese reduction in marine sediments. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **63**, 49-66.
- IGNATIUS, H., NIEMISTÖ, L. & VOIPIO, A., 1971: Variations of redox conditions in the recent sediments of the Gotland Deep. - *Geology (Helsinki)*, **3**, 43-46.
- IGNATIUS, R., 1958: On the rate of sedimentation in the Baltic Sea. - *Bull. Comm. Geol. Finland*, **180**, 135-145.
- ITTEKOTT, V., DEUSER, W.G. & DEGENS, E.T., 1984: Seasonality in the fluxes of sugars, amino acids, and amino sugars to the deep ocean: Sargasso Sea. - *Deep-Sea Res.*, **31**, 1057-1069.
- JAHNKE, R.A. & SHIMMIELD, G.B., 1995: Particle flux and its conversion to the sediment record: Coastal upwelling systems. In: *Upwelling in the ocean: Modern processes and ancient records*. Ed. by C.P. Summerhays, K.C. Emeis, M. Angel, R.L. Smith und B. Zeitschel. : John Wiley and Sons Ltd.

- JONES, P.G.W., 1971: The southern Benguela Current region in February, 1966: Part I. Chemical observations with particular reference to upwelling. - *Deep-Sea Research*, **18**, 193-208.
- JØRGENSEN, B.B. & REVSBECH, N.P., 1989: Oxygen uptake, bacterial distribution, and carbon-nitrogen-sulfur cycling in sediments from the Baltic Sea - North Sea transition. - *Ophelia*, **31**, 29-49.
- JØRGENSEN, K.S., 1989: Annual pattern of denitrification and nitrate ammonification in estuarine sediment. - *Appl. Environ. Microbiol.*, **55**, 1841-1847.
- JØRGENSEN, K.S. & SØRENSEN, J., 1988: Two annual maxima of nitrate reduction and denitrification in estuarine sediment (Norsminde Fjord, Denmark). - *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, **48**, 147-154.
- JØRGENSEN, N.O.G., KROER, N., COFFIN, R.B., YANG, X.-H. & LEE, C., 1993: Dissolved free amino acids, combined amino acids, and DNA as sources of carbon and nitrogen to marine bacteria. - *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, **98**, 135-148.
- JUNK, G. & SVEC, H.J., 1958: The absolute abundance of the nitrogen isotopes in the atmosphere and compressed gas from various sources. - *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **14**, 234-243.
- JÜRGENS, K., 1992: Is there plenty of food for bacterivorous flagellates in eutrophic waters? In: *Microbial ecology of pelagic environments, Proceedings of the fifth international workshop on the measurement of microbial activities in the carbon cycle in aquatic environments*. Ed. by H. Kausch und W. Lampert. 37: *Advances in limnology* Stuttgart: *Archiv für Hydrobiologie*, 195-205.
- JÜRGENS, K. & GÜDE, H., 1994: The potential importance of grazing-resistant bacteria in planctonic systems. - *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, **112**, 169-188.
- KÄHLER, P., 1990: Denitrifikation in marinen Küstensedimenten (Kieler Bucht, Ostsee): Kiel, Institut für Meereskunde an der Universität Kiel, p. 89.
- KÄHLER, P., in Vorbereitung: Towards an estimate of the magnitude of denitrification in the central Baltic Sea. - .
- KÄHLER, P., BJØRNSEN, D.K., LOCHTE, K. & ANTIA, A., 1997: Dissolved organic matter and its utilization by bacteria during spring in the southern ocean. - *Deep-Sea Research II*, **44**, 341-353.
- KAHRU, M., HORSTMANN, U. & RUD, O., 1994: Satellite detection of increased Cyanobacteria blooms in the Baltic Sea; natural fluctuation or ecosystem change? - *Ambio*, **23**.
- KEIL, R.G. & KIRCHMAN, D.L., 1991: Contribution of dissolved free amino acids and ammonium to the nitrogen requirements of heterotrophic bacterioplankton. - *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, **73**, 1-10.
- KEMP, W.M., SAMPOU, P., CAFFREY, J., MAYER, M., HENRIKSON, K. & BOYNTON, W.R., 1990: Ammonium recycling versus denitrification in Chesapeake Bay sediments. - *Limnol. Oceanogr.*, **35**, 1545-1563.
- KEPKAY, P.E., 1994: Particle aggregation and the biological reactivity of colloids. - *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, **109**, 293-304.
- KIRCHMAN, D.L., 1993: Leucine incorporation as a measure of biomass production by heterotrophic bacteria (chapter 58). In: *Handbook of methods in aquatic microbial ecology*. Ed. by F. Paul. Boca Raton: CRC Press Inc.
- KIRCHMAN, D.L., K'NEES, E. & HODSON, R., 1985: Leucine incorporation and its potential as a measure of protein synthesis by bacteria in natural waters. - *Applied Environmental Microbiology*, **49**, 599-607.
- KIRCHMAN, D.L., KEIL, R.G. & WHEELER, P.A., 1989: The effect of amino acids on ammonium utilization and regeneration by heterotrophic bacteria in the subarctic Pacific. - *Deep-Sea Res.*, **36**, 1763-1776.

- LANCELOT, C. & BILLEN, G., 1985: Carbon-nitrogen relationships in nutrient metabolism of coastal marine ecosystems. In: *Advances in Aquatic Microbiology*. Ed. by . 3 London: Academic Press Inc. Ltd., 263-321.
- LAW, B.A., 1980: Transport and utilization of Proteins by bacteria. In: *Microorganisms and nitrogen sources*. Ed. by J.W. Payne. : John Wiley & Sons Ltd., 381-409.
- LEE, C., 1992: Controls on organic carbon preservation: the use of stratified water bodies to compare intrinsic rates of decomposition in oxic and anoxic systems. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **56**, 3323-3335.
- LEE, C. & CRONIN, C., 1982: The vertical flux of particulate organic nitrogen in the sea: decomposition of amino acids in the Peru upwelling area and the equatorial Atlantik. - *J. Mar. Res.*, **40**, 227-251.
- LEE, C. & CRONIN, C., 1984: Particulate amino acids in the sea: effects of primary productivity and biological decomposition. - *J. Mar. Res.*, **42**, 1075-1097.
- LEE, C., WAKEHAM, S.G. & FARRINGTON, J.W., 1983: Variations in the composition of particulate organic matter in a time-series sediment trap. - *Mar. Chem.*, **13**, 181-194.
- LEE, S. & FUHRMAN, J.A., 1987: Relationship between biovolume and biomass of natural derived marine bacterioplankton. - *Appl. Environ. Microbiol.*, **53**, 1298.
- LEE, S.H., KANG, Y.-C. & FUHRMAN, J.A., 1995: Imperfect retention of natural bacterioplankton cells by glass fiber filters. - *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, **119**, 285-290.
- LEPPÄNEN, J.M., NIEMI, A. & RINNE, I., 1988: Nitrogen fixation in Cyanobacteria (Blue-Green Algae) and the nitrogen cycle of the Baltic Sea. - *Symbiosis*, **6**, 181-194.
- LIBES, S.M. & DEUSER, W.G., 1988: The isotope geochemistry of particulate nitrogen in the Peru upwelling area and the Gulf of Maine. - *Deep-Sea Res.*, **35**, 517-533.
- LIU, K.K., SU, M.J., HSUEH, C.R. & GONG, G.C., 1996: The nitrogen isotopic composition of nitrate in the Kuroshio water northeast of Taiwan: evidence for nitrogen fixation as a source of isotopically light nitrate. - *Mar. Chem.*, **54**, 273-292.
- LOCHTE, K., 1991: Protozoa as makers and breakers of marine aggregates. In: *Protozoa and their role in marine processes*. Ed. by P.C. Reid. G 25:NATO ASI Series Berlin Heidelberg: Springer-Verlag.
- LUNDGREEN, U., 1996: Aminosäuren im Nordatlantik: Partikelzusammensetzung und Remineralisierung. - *Berichte aus dem Institut für Meereskunde*.
- LUNDGREEN, U. & DUINKER, J.C., 1998: Seasonal variability of amino acid flux and composition of particulate matter in the Northeast Atlantic at 47°N-20°W. - *Mar. Chem.*, **62**, 307-323.
- LUTHER III, G.W., SUNDBY, B., LEWIS, B.L., BRENDDEL, P.J. & SILVERBERG, N., 1997: Interactions of manganese with the nitrogen cycle: alternative pathways to dinitrogen. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **61**, 4043-4052.
- MACKO, S.A., ENGEL, M.H. & PARKER, P.L., 1993: Early diagenesis of organic matter in sediments Assessment of mechanisms and preservation by the use of isotopic molecular approaches. In: *Organic Geochemistry*. Ed. by M.H. Engel und S.A. Macko. New York: Plenum Press, 211-224.
- MACKO, S.A., ENGEL, M.H. & QUIAN, Y., 1994: Early diagenesis and organic matter preservation-a molecular stable carbon isotope perspective. - *Chemical Geology*, **114**, 365-379.
- MACKO, S.A., ESTEP, M.L.F., HARE, P.E. & HOERING, T.C., 1987a: Stable nitrogen and carbone isotopic composition of individual amino acids isolated from cultured microorganisms. - , 404-409.
- MACKO, S.A. & FOGEL ESTEP, M.L., 1984: Microbial alteration of stable nitrogen and carbon isotopic composition of organic matter. - *Organic Geochemistry*, **6**, 787-790.

- MACKO, S.A., FOGEL ESTEP, M.L., HARE, P.E. & HOERING, T.C., 1987b: Isotopic fractionation of nitrogen and carbon in the synthesis of amino acids by microorganisms. - *Chemical Geology*, **65**, 79-92.
- MAITA, Y., MONTANI, S. & ISHII, J., 1982: Early diagenesis of amino acids in Okhotsk Sea sediments. - *Deep-Sea Res.*, **29**, 485-498.
- MAITA, Y. & YANADA, M., 1978: Particulate protein in coastal waters, with special reference to seasonal variation. - *Mar. Biol.*, **44**, 329-336.
- MARIOTTI, A., 1983: Atmospheric nitrogen is a reliable standard for natural ^{15}N abundance measurements. - *Nature*, **303**, 680-683.
- MARIOTTI, A., GERMAN, J.C., HUBERT, P., KAISER, P., LETOLLE, R., TRADIEUX, A. & TRADIEUX, P., 1981: Experimental determination of nitrogen kinetic isotope fractionation: some principles, illustration for the denitrification and nitrification processes. - *Plant and Soil*, **62**, 413-430.
- MARTIN, J.H., KNAUER, G.A., KARL, D.M. & BROENKOW, W.W., 1987: VERTEX: carbon cycling in the northeast Pacific. - *Deep-Sea Res.*, **34**, 267-285.
- MATTHÄUS, W. & LASS, H.U., 1995: The recent salt inflow into the Baltic Sea. - *Journal of Physical Oceanography*, **25**, 280-286.
- MATTHÄUS, W., NAUSCH, G., LASS, H.U. & SIEGEL, H., 1998: Hydrographisch-chemische Zustandseinschätzung der Ostsee 1997, *Meereswissenschaftliche Berichte: Warnemünde*, Institut für Ostseeforschung Warnemünde.
- MCCLELLAND, J.W. & VALIELA, I., 1998: Linking nitrogen in estuarine producers to land-derived sources. - *Limnol. Oceanogr.*, **43**, 577-585.
- MEYER-REIL, L.-A., 1993: Mikrobielle Besiedlung und Produktion. In: *Mikrobiologie des Meeresbodens*. Ed. by L.-A. Meyer-Reil und M. Köster. Jena, Stuttgart, New York: Gustav Fischer.
- MINAGAWA, M. & WADA, E., 1984: Stepwise enrichment of ^{15}N along food chains: Further evidence and the relation between $\delta^{15}\text{N}$ and animal age. - *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **48**, 1135-1140.
- MIYAKE, Y. & WADA, E., 1967: The abundance ratio of $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ in marine environments. - *Records of Oceanographic Works, Japan*, **9**, 37-53.
- MIYAKE, Y. & WADA, E., 1971: The isotope effect on the nitrogen in biochemical oxidation-reduction reactions. - *Records of Oceanographic Works in Japan*, **11**, 1-6.
- MONTOYA, J.P., 1994: Nitrogen isotope fractionation in the modern ocean: implication for the sedimentary record. In: *Carbon cycling in the Glacial Ocean: Constraints on the Ocean's Role in Global Change*. Ed. by R. Zahn, T.F. Pedersen, M.A. Kaminski und L. Labeyrie. 17: Springer Verlag, 259-280.
- MONTOYA, J.P., HERRIGAN, S.G. & MCCARTHY, J.J., 1991: Rapid, storm-induced changes in the natural abundance of ^{15}N in a planktonic ecosystem. - *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **55**, 3627-3638.
- MONTOYA, J.P. & MCCARTHY, J.J., 1995: Isotopic fractionation during nitrate uptake by phytoplankton grown in continuous culture. - *J. Plankt. Res.*, **17**, 439-464.
- MÜLLER, P.J. & SUESS, E., 1979: Productivity, sedimentation rate and sedimentary organic matter in the oceans- I. Organic carbon preservation. - *Deep-Sea Res.*, **26A**, 1347-1362.
- MÜLLER, P.J., SUESS, E. & UNGERER, C.A., 1986: Amino acids and amino sugars of surface particulate and sediment trap material from waters of the Scotia Sea. - *Deep-Sea Res.*, **33**, 819-838.
- MURRAY, J.W., DOWNS, J.N., STROM, S., WEI, C. & JANNASCH, H.W., 1989: Nutrient assimilation, export production, and ^{234}Th scavenging in the eastern equatorial Pacific. - *Deep-Sea Res.*, **36**, 1471-1489.

- NAGATA, T. & KIRCHMAN, D.L., 1991: Release of dissolved free combined amino acids by bacterivorous marine flagellates. - *Limnol. Oceanogr.*, **36**, 433-443.
- NAKATSUKA, T., HANDA, N., HARADA, N., SUGIMOTO, T. & IMAIZUMI, S., 1997: Origin and decomposition of sinking particulate organic matter in the deep water column inferred from the vertical distribution of its $\delta^{15}\text{N}$, $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{14}\text{C}$. - *Deep-Sea Res.*, **44**, 1957-1979.
- NAKATSUKA, T., WATANABE, K., HANDA, N., MATSUMOTO, E. & WADA, E., 1995: Glacial to interglacial surface nutrient variations of Bering deep basins recorded by $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ of sedimentary organic matter. - *Paleoenvironment*, **10**, 1047-1061.
- NEHRING, D., 1995a: Gase. In: *Meereskunde der Ostsee*. Ed. by G. Rheinheimer. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 91-97.
- NEHRING, D., 1995b: Nährsalze. In: *Meereskunde der Ostsee*. Ed. by G. Rheinheimer. Berlin Heidelberg: Springer, 97-103.
- NISSENBAUM, A., 1974: The organic geochemistry of marine and terrestrial humic substances: Implications of carbon and hydrogen isotope studies. In: *Advances in organic geochemistry*. Ed. by B. Tissot und F. Bienner. Paris: Technip, 39-52.
- NISSENBAUM, A., PRESTLY, B.J. & KAPLAN, I.R., 1972: Early diagenesis in a reducing fjord, Saanich Inlet, British Columbia I. Chemical and isotopic changes in major components of interstitial water. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **36**, 1007-1027.
- O'LEARY, M.H., 1978: Heavy-atom isotope effects in enzyme catalyzed reactions. In: *Transition states of biochemical processes*. Ed. by R.D. Gandour und R.L. Schowen. New York: Plenum, 285-316.
- OWENS, N.J.P., 1987: Natural Variation in ^{15}N in the Marine Environment. In: *Advances in Marine Biology*. **24**, Academic Press Inc. Ltd, London, 389-451.
- PAOPKARI, A.L., PRAKASH BABU, C. & MASKARHENAS, A., 1992: A critical evaluation of depositional parameters controlling the variability of organic carbon in Arabian Sea sediments. - *Marine Geology*, **107**, 213-226.
- PARK, R. & EPSTEIN, S., 1961: Metabolic fractionation of ^{13}C and ^{12}C in plants. - *Plant Physiology*, **36**, 133-138.
- PARSONS, T.R., MAITA, Y. & LALLI, C.M., 1989: Determination of dissolved free amino acids by flurometric analysis. In: *A manual of chemical and biological methods for seawater analysis*. Ed. by . Oxford, New York, Beijing, Frankfurt, Sao Paulo, Sydney, Tokyo, Toronto: Pergamon Press, 40-44.
- PEARL, H.W. & FOGEL, M.L., 1994: Isotopic characterization of atmospheric nitrogen inputs as sources of enhanced primary production in coastal Atlantic Ocean waters. - *Mar. Biol.*, **119**, 635-645.
- PENNOCK, J.R., VELINSKY, D.J., LUDLAM, J.M. & SHARP, J.H., 1996: Isotopic fractionation of ammonium and nitrate during uptake by *Skeletonema costatum*: Implications for $\delta^{15}\text{N}$ dynamics under bloom conditions. - *Limnol. Oceanogr.*, **41**, 451-459.
- PETRY, C., in Vorbereitung: Experimente zum mikrobiellen Abbau von partikulärem, organischem Material in der tiefen Wassersäule. - Dissertation: Universität Rostock.
- PILSON, M.E.Q., 1998: Nutrients. In: *An introduction to the chemistry of the sea*. Ed. by . New Jersey: Prentice-Hall, Inc., 156-206.
- PLOUG, H., KÜHL, M., BUCHHOLZ-CLEVEN, B. & JØRGENSEN, B.B., 1997: Anoxic aggregates - an ephemeral phenomenon in the pelagic environment? - *Aquat. Microb. Ecol.*, **13**, 285-294.
- POHL, C. & HENNINGS, U., 1999: The effect of redox processes on the partitioning of Cd, Pb, Cu, and Mn between dissolved and particulate phases in the Baltic Sea. - *Mar. Chem.*, **65**, 41-53.

- POMEROY, L.R., SHELDON, J.E., SHELDON, W.M. & PETERS, F., 1995: Limits to growth and respiration of bacterioplankton in the Gulf of Mexico. - *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, **117**, 259-268.
- PORTER, K.G. & FEIG, Y.S., 1980: The use of DAPI for identifying and counting aquatic microflora. - *Limnol. Oceanogr.*, **22**, 26-37.
- PRAKASH, A., SHELDON, R.W. & SUTCLIFFE, W.H.J., 1991: Geographic variation of ^{14}C dark uptake. - *Limnologie and Ocanographie*, **36**, 30-39.
- PRIDE, C., THUNELL, R., SIGMAN, D., KEIGWIN, L., ALTABET, M. & TAPPA, E., 1999: Nitrogen isotope variations in the Gulf of California since the last deglaciation: Response to global climate change. - *Paleoceanography*, **14**, 397-409.
- PROCTOR, L.M. & FUHRMAN, J.A., 1990: Viral mortality of marine bacteria and cyanobacteria. - *Nature*, **343**, 60-62.
- RAU, G.H., SWEENEY, R.E., KAPLAN, I.R., MEARN, A.J. & YOUNG, D.R., 1981: Differences in animal ^{13}C , ^{15}N and D abundance between a polluted and an unpolluted coastal site: Likely indicators of sewage uptake by a marine food web. - *Est. Coast. Shelf Sci.*, **13**, 701-707.
- REDFIELD, A., KETCHUM, B. & RICHARDS, F., 1963: The influence of organisms on the composition of the sea water. In: *The sea*. **2**, Ed. by M.N. Hill. New York: Wiley Intersciences, 26-77.
- REIMERS, C.E. & SUESS, E., 1983: The partitioning of organic carbon fluxes and sedimentary organic matter decomposition rates in the ocean. - *Mar. Chem.*, **13**, 141-168.
- RHEINHEIMER, G., GOCKE, K. & HOPPE, H.G., 1989: Vertical distribution of microbiological and hydrographic-chemical parameters in different areas of the Baltic Sea. - *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, **52**, 55-70.
- ROLFF, C., 1998: Seasonal variation in $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ of size-fractionated plankton organisms at a coastal station in the northern Baltic proper in: *Stable isotope studies of contaminant and material transport in baltic pelagic food webs*. Stockholm: Stockholm University.
- RÖNNER, U. & SÖRENSSON, F., 1985: Denitrification rates in the low-oxygen waters of the stratified Baltic proper. - *Appl. Environ. Microbiol.*, **50**, 801-806.
- SACHS, J.P., REPETA, D.J. & GOERICKE, R., 1999: Nitrogen and carbon isotopic ratios of chlorophyll from marine phytoplankton. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **63**, 1431-1441.
- SACKETT, W.M., 1989: Stable carbon isotope studies on organic matter in marine environment. In: *Handbook of environmental isotope geochemistry*. Ed. by A.P. Fritz und J.C. Fontes. 3Amsterdam: Elsevier Science Publishers, 139-169.
- SAINO, T. & HATTORI, A., 1980: ^{15}N natural abundance in oceanic suspended particulate matter. - *Nature*, **283**, 752-754.
- SAINO, T. & HATTORI, A., 1987: Geographical variation of the water column distribution of suspended particulate organic nitrogen and its ^{15}N natural abundance in the Pacific and its marginal seas. - *Deep-Sea Res.*, **34**, 807-827.
- SCHACHTSCHABEL, P., BLUME, H.-P., HARTGE, K.-H. & SCHERTMANN, U., 1978: Kationenaustausch. In: *Lehrbuch der Bodenkunde*. Ed. by Scheffer und Schachtschabel. : Enke Verlag, 87 ff.
- SCHULZ, H.D., DAHMKE, A., SCHINZEL, U., WALLMANN, K. & ZABEL, M., 1994: Early diagenetic processes, fluxes, and reaction rates in sediments of the South Atlantic. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, **58**, 2041-2060.
- SCHULZ, H.N., BRINKHOFF, T., FERDELMANN, T.G., HERNÁNDEZ MARINÉ, M., TESKE, A. & JØRGENSEN, B.B., 1999: Dense populations of giant sulfur bacterium in Namibian shelf sediments. - *Science*, **284**, 493-495.
- SHAFFER, G., 1987: Redfield ratios, primary production, and organic carbon burial in the Baltic Sea. - *Deep-Sea Res.*, **34**, 769-784.

- SHAFFER, G. & RÖNNER, U., 1984: Denitrification in the Baltic proper deep water. - *Deep-Sea Res.*, **31**, 197-220.
- SHANKS, A., L. & REEDER, M.L., 1993: Reducing microzones and sulfide production in marine snow. - *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, **96**, 43-47.
- SHANKS, A.L. & TRENT, J.D., 1979: Marine snow: microscale nutrient patches. - *Limnology and Oceanographie*, **24**, 850-854.
- SHANNON, L.V. & NELSON, G., 1996: The Benguela: Large scale features and processes and system variability. In: *The South Atlantic*. Ed. by G. Wefer, W.H. Berger, G. Siedler und D.J. Webb. Heidelberg: Springer Verlag, 163-210.
- SHANNON, L.V. & PILLAR, S.C., 1986: The Benguela ecosystem. Part III. Plankton. - *Oceanography and Marine Biology Annual Reviews*, **24**, 65-170.
- SHECKLETON, L.Y., 1987: A comparative study of the fish scales from 3 upwelling regions. In: *The Benguela and comparative ecosystems*. Ed. by A.I.L. Payne, J.A. Gulland und K.H. Brink. 5: *Southern African Journal of Marine Science*, 79-84.
- SIEDLER, G., MÜLLER, T.J., ONKEN, R., ARHAN, M., MERCIER, H., KING, B.A. & SAUNDERS, P.M., 1996: The zonal WOCE section in the South Atlantic. In: *The South Atlantic*. Ed. by G. Wefer, W.H. Berger, G. Siedler und D.J. Webb. Heidelberg: Springer Verlag, 83-104.
- SIGMAN, D.M., ALTABET, M.A., MICHENER, R., MCCORCLE, D.C., FRY, B. & HOLMES, R.M., 1997: Natural abundance-level measurement of the nitrogen isotopic composition of oceanic nitrate: an adaption of the ammonia diffusion method. - *Mar. Chem.*, **57**, 227-242.
- SILFER, J.A., ENGEL, M.H. & MACKO, S.A., 1992: Kinetic fractionation of stable carbon and nitrogen isotopes during peptide bond hydrolysis: experimental evidence and geochemical implications. - *Chemical Geology (Isotope Geoscience Section)*, **101**, 211-221.
- SIMON, M. & AZAM, F., 1989: Protein content and protein synthesis rates of planktonic marine bacteria. - *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, **51**, 201-213.
- SMETACEK, V.S., 1985: Role of sinking in diatom life-history cycles: ecological, evolutionary and geological significance. - *Mar. Biol.*, **84**, 239-251.
- SMITH, D.C., SIMON, M., ALLDREDGE, A.L. & AZAM, F., 1992: Intense hydrolytic enzyme activity on marine aggregates and implications for rapid particle dissolution. - *Nature*, **359**, 139-142.
- STRUCK, U., POLLEHNE, F., BAUERFEIND, E. & v. BODUNGEN, B., eingereicht: Contribution of diazotrophic nitrogen fixation to sinking particles of the Gotland Deep, Baltic Sea - Results from sediment trap studies. - *Marine Environmental Research*.
- STRYER, L., 1990: *Die Enzyme: Eine Einführung*. In: *Biochemie*. Ed. by L. Stryer. Heidelberg: Spectrum-der-Wissenschaft-Verlagsgesellschaft, 185-211.
- SUESS, E., 1980: Particulate organic carbon flux in the oceans-surface productivity and oxygen utilization. - *Nature*, **288**, 260-263.
- SUMMERHAYES, C.P., KROON, D., ROSELL-MELE, A., JORDAN, R.W., SCHRADER, H.J., HEARN, R., VILLANUEVA, J., GRIMALT, J.O. & EGLINGTON, G., 1995: Variability in the Benguela Current upwelling system over the past 70000 years. - *Prog. Oceanog.*, **35**, 207-251.
- SWEENEY, R.E., KALIL, E.K. & KAPLAN, I.R., 1980: Characterisation of domestic and industrial sewage in southern california coastal sediments using nitrogen, carbon, sulfur and uranium tracers. - *Marine Environmental Research*, **3**, 225-243.
- SWEENEY, R.E. & KAPLAN, I.R., 1980: Natural abundances of ^{15}N as a source indicator for near-shore marine sedimentary and dissolved nitrogen. - *Mar. Chem.*, **9**, 81-94.
- SWEENEY, R.E., LIU, K.K. & KAPLAN, I.R., 1978: Oceanic nitrogen isotopes and their uses in determining the source of sedimentary nitrogen. In: *Stable Isotopes in the Earth Sciences*.

- Ed. by B.W. Robinson. Wellington, NZ: Science Information Division, New Zealand Department of Scientific and Industrial Research, 9-26.
- THORNTON, S.F. & MCMANUS, J., 1994: Application of organic carbon and nitrogen stable isotope and C/N ratios as source indicators of organic matter provenance in estuarine systems: Evidence from the Tay Estuary, Scotland. - *Est. Coast. Shelf Sci.*, **38**, 219-233.
- TREMBLEY, J.-E. & LEGENDRE, L., 1994: A model for the size-fractionated biomass and production of marine phytoplankton. - *Limnol. Oceanogr.*, **39**, 2004-2014.
- TUOMINEN, L., HEINÄNEN, A., KUPARINEN, J. & NIELSEN, L.P., 1998: Spatial and temporal variability of denitrification in the sediments of the northern Baltic Proper. - *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, **172**, 13-24.
- TUPAS, L. & KOIKE, I., 1990: Amino acid and ammonium utilization by heterotrophic bacteria grown in enriched seawater. - *Limnol. Oceanogr.*, **35**, 1145-1155.
- TUPAS, L. & KOIKE, I., 1991: Simultaneous uptake and regeneration of ammonium by mixed assemblages of heterotrophic marine bacteria. - *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, **70**, 273-282.
- TURNER, G.L., BERGERSEN, F.J. & TANTALA, H., 1983: Natural enrichment of ^{15}N during decomposition of plant material in soil. - *Soil Biology and Biochemistry*, **15**, 495-497.
- UREY, H.C., 1947: The thermodynamic properties of isotopic substances. - *Journal of the Chemical Society of London*, **Part I**, 562-581.
- VAN DOVER, C.L., GRASSLE, J.F., FRY, B., GARRITT, R.H. & STARCZAK, V.R., 1992: Stable isotope evidence for entry of sewage-derived organic material into a deep-sea food web. - *Nature*, **360**, 153-156.
- VELINSKY, D.J., FOGEL, M.L., TODD, J.F. & TEBO, B.M., 1991: Isotope fractionation of dissolved ammonium at the oxygen-hydrogen sulfide interface in anoxic waters. - *Geophysical Research Letters*, **18**, 649-652.
- VELINSKY, D.J., PENNOCK, J.R., SHARP, J.H., CIFUENTES, L.A. & FOGEL, M.L., 1989: Determination of the isotopic composition of ammonium-nitrogen at the natural abundance level from estuarine waters. - *Mar. Chem.*, **26**, 351-361.
- VINOGRADOV, M.E., 1981: Ecosystems of equatorial upwellings. In: *Analysis of marine ecosystems*. Ed. by A.R. Longhurst. London: Academic Press Limited, 69-93.
- VOB, M., ALTABET, M.A. & BODUNGEN VON, B., 1996: $\delta^{15}\text{N}$ in sedimenting particles as indicator of euphotic-zone processes. - *Deep-Sea Res.*, **43**, 33-47.
- VOB, M., NAUSCH, G. & MONTOYA, J.P., 1997: Nitrogen stable isotope dynamics in the central Baltic Sea: influence of deep-water renewal on the N-cycle changes. - *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, **158**, 11-21.
- WADA, E., 1980: Nitrogen isotope fractionation and its significance in biogeochemical processes occurring in marine environments. In: *Isotope Marine Chemistry*. Ed. by E.D. Goldberg, Y. Horibe und K. Sanukashi. Tokyo: Uchida Rokakuho, 375-398.
- WADA, E. & HATTORI, A., 1978: Nitrogen isotope effect in the assimilation of inorganic nitrogenous compounds by marine diatoms. - *Geomicrobiology Journal*, **1**, 85-101.
- WADA, E., MINAGAWA, M., MIZUTANI, H., TSUJI, T., IMAIZUMI, R. & KARASAWA, K., 1987a: Biogeochemical studies on the Transport of organic matter along the Otsuchi River Watershed, Japan. - *Est. Coast. Shelf Sci.*, **25**, 321-336.
- WADA, E., TERAZAKI, M., KABAYA, Y. & NEMOTO, T., 1987b: ^{15}N and ^{13}C abundances in the Antarctic Ocean with emphasis on the biogeochemical structure of the food web. - *Deep-Sea Res.*, **34**, 829-841.
- WASER, N.A.D., HARRISON, P.J., NIELSEN, B. & CALVERT, S.E., 1998: Nitrogen isotope fractionation during the uptake and assimilation of nitrate, nitrite, ammonium and urea by a marine diatom. - *Limnol. Oceanogr.*, **43**, 215-224.
- WASMUND, N., ALHEIT, J., POLLEHNE, F., SIEGEL, H. & ZETTLER, M., 1998: Ergebnisse des Biologischen Monitorings der Ostsee im Jahre 1997 im Vergleich mit bisherigen

Untersuchungen, Meereswissenschaftliche Berichte: Warnemünde, Institut für Ostseeforschung Warnemünde.

- WEFER, G. & FISCHER, G., 1993: Seasonal patterns of vertical particle flux in equatorial and coastal upwelling areas of the eastern Atlantic. - *Deep-Sea Research I*, **40**, 1613-1645.
- WESTERHAUSEN, L., POYNTER, J., EGLINGTON, G., ERLLENKEUSER, H. & SARNTHEIN, M., 1993: Marine and terrigenous origin of organic matter in modern sediments of the equatorial East Atlantic: the $\delta^{13}\text{C}$ and molecular record. - *Deep-Sea Res.*, **40**, 1087-1121.
- WHEELER, P.A. & KIRCHMAN, D.L., 1986: Utilization of inorganic nitrogen by bacteria in marine systems. - *Limnol. Oceanogr.*, **31**, 998-1009.
- WHELAN, K., 1977: Amino acids in a surface sediment core of the Atlantic abyssal plain. - *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **41**, 803-810.
- WU, J., CALVERT, S.E. & WONG, C.S., 1997: Nitrogen isotope variations in the subarctic northeast Pacific: relationships to nitrate utilization and trophic structure. - *Deep-Sea Res.*, **44**, 287-314.
- WU, J., CALVERT, S.E., WONG, C.S. & WHITNEY, F.A., 1999: Carbon and nitrogen isotopic composition of sedimenting particulate material at Station Papa in the subarctic northeast Pacific. - *Deep-Sea Research II*, **46**, 2793-2832.
- ZIEMAN, J.C., MACKO, S.A. & MILLS, A.L., 1984: Role of seagrasses and mangroves in estuarine food webs: temporal and spatial changes in stable isotope composition and amino acid content during decomposition. - *Bull. Mar. Sci.*, **35**, 380-392.
- ZWEIFEL, U.L., BLACKBURN, N. & HAGSTRÖM, Å., 1996: Cycling of marine dissolved organic matter. I. An experimental system. - *Aquat. Microb. Ecol.*, **11**, 65-77.

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:
Ultraplankton 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 Trübezzone der Mecklenburger Bucht unter besonderer Betrachtung der Stoffdynamik bei Schwermetallen
- 21 (1997) Züllicke, 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
- 28 (1998) Leipe, Thomas; Eidam, Jürgen; Lampe, Reinhard; Meyer, Hinrich; Neumann, Thomas; Osadczuk, Andrzej; Janke, Wolfgang; Puff, Thomas; Blanz, Thomas; Gingele, Franz Xaver; Dannenberger, Dirk; Witt, Gesine:
Das Oderhaff. Beiträge zur Rekonstruktion der holozänen geologischen Entwicklung und anthropogenen Beeinflussung des Oder-Ästuars.
- 29 (1998) Matthäus, Wolfgang; Nausch, Günther; Lass, Hans Ulrich; Nagel, Klaus; Siegel, Herbert:
Hydrographisch-chemische Zustandseinschätzung der Ostsee 1997
- 30 (1998) Fennel, Katja:
Ein gekoppeltes, dreidimensionales Modell der Nährstoff- und Plankton-

- dynamik für die westliche Ostsee
- 31 (1998) Lemke, Wolfram:
Sedimentation und paläogeographische Entwicklung im westlichen Ostseeraum (Mecklenburger Bucht bis Arkonabecken) vom Ende der Weichselvereisung bis zur Litorinatransgression
- 32 (1998) Wasmund, Norbert; Alheit, Jürgen; Pollehne, Falk; Siegel, Herbert; Zettler, Michael L.:
Ergebnisse des Biologischen Monitorings der Ostsee im Jahre 1997 im Vergleich mit bisherigen Untersuchungen
- 33 (1998) Mohrholz, Volker:
Transport- und Vermischungsprozesse in der Pommerschen Bucht
- 34 (1998) Emeis, Kay-Christian; Struck, Ulrich (Editors):
Gotland Basin Experiment (GOBEX) - Status Report on Investigations concerning Benthic Processes, Sediment Formation and Accumulation
- 35 (1999) Matthäus, Wolfgang; Nausch, Günther; Lass, Hans Ulrich; Nagel, Klaus; Siegel, Herbert:
Hydrographisch-chemische Zustandseinschätzung der Ostsee 1998
- 36 (1999) Schernewski, Gerald:
Der Stoffhaushalt von Seen: Bedeutung zeitlicher Variabilität und räumlicher Heterogenität von Prozessen sowie des Betrachtungsmaßstabs - eine Analyse am Beispiel eines eutrophen, geschichteten Sees im Einzugsgebiet der Ostsee (Belauer See, Schleswig-Holstein)
- 37 (1999) Wasmund, Norbert; Alheit, Jürgen; Pollehne, Falk; Siegel, Herbert; Zettler, Michael L.:
Der biologische Zustand der Ostsee im Jahre 1998 auf der Basis von Phytoplankton-, Zooplankton- und Zoobenthosuntersuchungen
- 38 (2000) Wasmund, Norbert; Nausch, Günther; Postel, Lutz; Witek, Zbigniew; Zalewski, Mariusz; Gromisz, Sławomira; Łysiak-Pastuszak, Elżbieta; Olenina, Irina; Kavolyte, Rima; Jasinskaite, Aldona; Müller-Karulis, Bärbel; Ikauniece, Anda; Andrushaitis, Andris; Ojaveer, Henn; Kallaste, Kalle; Jaanus, Andres:
Trophic status of coastal and open areas of the south-eastern Baltic Sea based on nutrient and phytoplankton data from 1993 - 1997
- 39 (2000) Matthäus, Wolfgang; Nausch, Günther; Lass, Hans Ulrich; Nagel, Klaus; Siegel, Herbert:
Hydrographisch-chemische Zustandseinschätzung der Ostsee 1999
- 40 (2000) Schmidt, Martin; Mohrholz, Volker; Schmidt, Thomas; John, H.-Christian; Weinreben, Stefan; Diesterheft, Henry; Iita, Aina; Filipe, Vianda; Sangolay, Bomba-Bazik; Kreiner, Anja; Hashoongo, Victor; da Silva Neto, Domingos:
Data report of R/V "Poseidon" cruise 250 ANDEX'1999
- 41 (2000) v. Bodungen, Bodo; Dannowski, Ralf; Erbguth, Wilfried; Humborg, Christoph; Mahlburg, Stefan; Müller, Chris; Quast, Joachim; Rudolph, K.-U.; Schernewski, Gerald; Steidl, Jörg; Wallbaum, Volker:
Oder Basin - Baltic Sea Interactions (OBBSI): Endbericht
- 42 (2000) Zettler, Michael L.; Bönsch, Regine; Gosselck, Fritz:
Verbreitung des Makrozoobenthos in der Mecklenburger Bucht (südliche Ostsee) - rezent und im historischen Vergleich
- 43 (2000) Wasmund, Norbert; Alheit, Jürgen; Pollehne, Falk; Siegel, Herbert:
Der biologische Zustand der Ostsee im Jahre 1999 auf der Basis von Phytoplankton- und Zooplanktonuntersuchungen
- 44 (2001) Eichner, Christiane:
Mikrobielle Modifikation der Isotopensignatur des Stickstoffs in marinem partikulärem Material