

DIPLOMARBEIT

Mikrobielle Umsatzraten und
biogeochemische Prozesse in
Küstensedimenten der Ostsee

HANNAH SOPHIA WEBER

angefertigt am:

IFM-GEOMAR

Leibniz-Institut für Meereswissenschaften
an der Universität Kiel

FEBRUAR 2010

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	1
Abstract	1
1 Einleitung	3
1.1 Lebensraum Sediment - Biogeochemie von Küstenbenthos	3
1.2 Gliederung des Sediments - geochemisch und mikrobiell	4
1.2.1 Abbauewege von organischem Material	4
1.2.2 Tiefenzonierung der Oxidanten	5
1.3 Sulfatreduktion - dominant in organikreichen Habitaten	9
1.4 Methan - Produktion und Konsum	10
1.4.1 Methanogenese	10
1.4.2 Aerobe Oxidation von Methan	11
1.4.3 Anaerobe Oxidation von Methan	12
1.5 Elementkreisläufe - Beispiele benthischer Kopplung	14
1.5.1 Eisen	14
1.5.2 Benthische Stickstofffixierung	15
1.6 Ökosystem Marina Wendtorf - Fragestellungen	16
2 Material & Methoden	17
2.1 Charakterisierung des Untersuchungsgebiets	17
2.2 Probennahmen	18
2.3 Mikroprofilierungen	20
2.4 Extraktion und Analyse bio(geo)chemischer Parameter	22
2.4.1 Biochemie des Wasserkörpers	22
2.4.2 Biogeochemie der Festphasenparameter	23

2.4.3	Biogeochemie der Porenwasserparameter	27
2.5	Prozessraten	29
2.5.1	Sulfatreduktion	29
2.5.2	Anerobe Oxidation von Methan	30
2.5.3	<i>in vitro</i> Methanogenese	32
2.5.4	Benthische Stickstofffixierung	33
3	Ergebnisse	34
3.1	Hydrographische Bedingungen und Witterung	34
3.2	Sedimentmorphologie	35
3.3	Mikroprofilierungen	37
3.3.1	Sauerstoff	37
3.3.2	pH-Wert	38
3.3.3	Redox-Potential.	39
3.3.4	Schwefelwasserstoff.	41
3.4	Biogeochemie des Wasserkörpers und des Sediments	42
3.4.1	Partikulärer organischer Kohlenstoff und Stickstoff (Wasserkörper), organischer Kohlenstoff (Sediment)	42
3.4.2	Chlorophyll <i>a</i> und Chlorin-Index.	42
3.4.3	Gesamtkohlenstoff, Stickstoff, Schwefel	43
3.4.4	Eisen.	45
3.4.5	Ammonium, Nitrat, Nitrit, Phosphat und Silikat.	46
3.4.6	Gesamtalkalinität	49
3.4.7	Methan und Sulfat	50
3.5	Prozessraten	51
3.5.1	potentielle Methanogenese	51
3.5.2	Sulfatreduktion	54
3.5.3	Anaerobe Oxidation von Methan	55
3.5.4	Benthische Stickstofffixierung	57

4 Diskussion	58
4.1 Oxidiertes Oberflächensediment	58
4.1.1 Sauerstoff	59
4.1.2 pH-Wert und Redox-Potential	60
4.2 Eintrag von organischem Material, Stickstoff und Schwefel	61
4.2.1 Organischer Kohlenstoff, Chlorophyll <i>a</i> und Chlorin-Index.	61
4.2.2 Gesamtkohlenstoff, Stickstoff und Schwefel	62
4.3 Methanproduktion und -konsum, Sulfatreduktion	63
4.3.1 Methan, Sulfat und Sulfid	63
4.3.2 Methanogenese - potentielle Methanproduktion	64
4.3.3 Sulfatreduktion	66
4.3.4 Anaerobe Oxidation von Methan	68
4.4 Eisen im Benthos	69
4.5 Nährstoffe im Porenwasser	70
4.5.1 Stickstoff im System - Quellen und Senken	70
4.5.2 Phosphat - Kontrolleur des Eisen- und Schwefelkreislaufs	73
4.5.3 Silikat - ein Steuerfaktor der Primärproduktion	74
5 Ausblick	75
Literaturverzeichnis	79
Anhang	I
Danksagung	I
Erklärung	II

Abbildungsverzeichnis

1.1	Tiefenzonierung von Mineralisierungsprozessen in marinem Sediment . . .	6
2.1	Probenort Marina Wendtorf, Karte	18
3.1	Profilmorphologie des beprobten Sediments, Mitte Mai bis Anfang Oktober	36
3.2	Tiefenprofile von Porosität und Dichte, Permeabilität und Korngröße, Mitte Mai und Ende Juli	37
3.3	<i>Ex situ</i> Mikroprofile von Sauerstoff, Anfang Juni, Anfang und Ende Juli .	38
3.4	<i>Ex situ</i> Mikroprofile von pH-Wert, Anfang Juni, Anfang und Ende Juli . .	39
3.5	<i>Ex situ</i> Mikroprofile von Redox-Potential, Anfang Juni und Ende Juli . .	40
3.6	<i>Ex situ</i> Mikroprofil von Sulfid, Ende Juli	41
3.7	Tiefenprofile von Chlorophyll <i>a</i> , C _{org} (Festphase), Chlorin-Index und C/N-Verhältnis, Mitte Mai und Ende Juli	44
3.8	Tiefenprofile von gesamtem (organisch + anorganisch) Kohlenstoff, Stickstoff, Schwefel und Chlorophyll <i>a</i> (Festphase); Mitte Mai und Ende Juli .	45
3.9	Tiefenprofile von Eisen (Festphase), Mitte September	46
3.10	Tiefenprofile von gelöstem Ammonium, Nitrat, Nitrit, Phosphat und Silikat (Porenwasser), Mitte Mai und Ende Juli	48
3.11	Gesamter anorganischer Kohlenstoff (Festphase), Totale Alkalinität (Porenwasser)	49
3.12	Tiefenprofile von Methan (aus Festphase) und Sulfat (Porenwasser) . . .	51
3.13	potentielle Methanogenese ± Sulfat	53
3.14	Tiefenprofile von Sulfatreduktionsraten, Mitte Mai und Ende Juli	54
3.15	Tiefenprofile von Raten der anaeroben Oxidation von Methan	55

3.16 Tiefenprofile von Raten der Sulfatreduktion und anaeroben Oxidation von Methan.	56
3.17 Tiefenprofil der Ethylenproduktion nach Zugabe von Acetylen zu <i>in vitro</i> Ansätzen, Anfang Oktober	57

Tabellenverzeichnis

1.1 Benthische aerobe/anerobe Atmungsprozesse: Reaktion, Stochiometrie, freie Energie	8
2.1 Probennahmen und untersuchte Parameter, chronologisch	19
2.2 Rezeptur zur photometrischen Nährstoffbestimmung	28
3.1 Wassertiefe, Wassertemp., Sedimenttemp., Salinität an den Proben Tagen .	34
3.2 Potentielle Methanogeneseraten, Sediment von Mitte Mai und Ende Juli .	52
3.3 SR-, AOM- und MG- Raten, C _{org} und Chl <i>a</i> ; integriert über 0 - 20 cm . .	57

Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
ARA	Acetylenreduktion (A cetylene R eduction A ssay)
ATP	Adenosintriphosphat
AOM	Anaerobe Oxidation von Methan
bar	Einheit für Druck, 1bar = 10^5 Pa (Pascal)
bsf	unterhalb der Sedimentoberfläche (b eneath s ea f loor)
bzw.	beziehungsweise
c	centi- (10^{-2})
C	Kohlenstoff (C arbon)
ca.	circa
cardFISH	C atalyzed r eporter d eposition F luorescence I n S itu H ybridization
Chl <i>a</i>	Chlorophyll <i>a</i>
C _{org}	Organischer Kohlenstoff
°C	Grad Celsius
d.h.	das heißt
DNA	Desoxyribonukleinsäure
ΔG°	Änderung der freien Energie unter Standardbedingungen
δ	delta
$\varnothing_{I, S, P}$	Durchmesser; I = Innen, S = Spitze, P = Pore
EM	Emission
<i>et al.</i>	und andere (lat. et alii)
EX	Erregung
g	gramm
h	Stunde(n)
J	Joule
k	kilo
KL	Kernlänge
l	Liter
L	Länge
m	Meter, milli- (10^{-3})
M	Molarität, molar-
MG	Methanogenese
min	Minute
MilliQ	über Ionenaustauscher gereinigtes, filtriertes, destilliertes Wasser

μ	mikro- (10 ⁻⁶)
n	nano- (10 ⁻⁹)
N	Stickstoff (N itrogen)
pers. Kom.	persönliches K ommentar
pH	negativer dekadischer Logarithmus der Protonenkonzentration
POC	Partikulärer organischer Kohlenstoff (P articular O rganic C arbon)
PON	Partikulärer organischer Stickstoff (P articular O rganic N itrogen)
RNA	Ribonukleinsäure
RT	Raumtemperatur
S	Schwefel (S ulfur)
S.	Seite
<i>sp.</i>	Spezies
SR	Sulfatreduktion
Tab.	Tabelle
TC	Gesamtkohlenstoff (T otal C arbon)
TG	Trockengewicht
TIC	Gesamter anorganischer Kohlenstoff (T otal I norganic C arbon)
u.A.	unter A nderem
V	Volt
w/w	Masse/Masse (w eight/ w eight)
z.B.	zum B eispiel

Zusammenfassung

Küstensediment der westlichen Ostsee (Marina Wendtorf) wurde zwischen Mai und Oktober 2009 beprobt. Parameter aus Festphase und Porenwasser wurden mittels Methoden aus der Mikrosensorik, geochemischen und gaschromatographischen Analytik quantitativ erfasst. Umsatzraten der Sulfatreduktion (SR) und anaeroben Oxidation von Methan (AOM) wurden mit Radioisotopen untersucht, Methanogeneseraten durch *in vitro* Experimente bestimmt. Durch den fließenden Übergang zum terrestrischen Sediment war das Untersuchungsgebiet durch einen geringen und dynamischen Wasserstand sowie einen hohen Anteil an organischem Material (bis 5,7 %) charakterisiert. Die Hauptquelle war photoautotrophe frische Biomasse, deren Transport von der Oberfläche bis ca. 18 cmbsf durch Bioturbation und -irrigation unterstützt wurde. Das System wurde durch anaerobe Atmungsprozesse dominiert: Sauerstoffpenetrationstiefen lagen im mm-Bereich und ermöglichten hohe Aktivitäten von Sulfatreduktion (SR) sowie anaerobe Oxidation von Methan (AOM) bereits im Oberflächensediment. SR-Raten lagen zwischen 61 und 1881 $\text{nmol} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{Tag}^{-1}$ und zeigten in der Sedimenttiefe von 4 - 8 cmbsf eine signifikante Aktivitätsänderung im saisonalen Kontext (Mitte Mai - Ende Juli). Im gleichen Zeitraum sanken AOM-Raten signifikant im Tiefenprofil von 0 - 16 cmbsf mit Raten zwischen 0,1 und 4,3 $\text{nmol} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{Tag}^{-1}$ (Mitte Mai) und bis max. 0,4 $\text{nmol} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{Tag}^{-1}$ (Ende Juli). Eisenextraktionen aus der Festphase deuteten auf eine geringe oder keine mikrobielle Eisenatmung hin. Nährstoffprofilierungen (Ammonium, Nitrat, Nitrit, Phosphat, Silikat) bestätigten die Aktivität der benthisch-mikrobiellen Schleife und suggerierten eine Kopplung mit dem Wasserkörper: eine Wachstumssteigerung von Phytoplankton bzw. -benthos durch die benthische Nährstoffversorgung könnte möglich gewesen sein (witterungsbedingter Filtrationsmechanismus bzw. Infauna). Benthische Stickstofffixierung (gemessen per Acetylenreduktion, ARA) zeigte ein sehr geringes Potential.

Abstract

Coastal sediment of the western Baltic Sea (Marina Wendtorf) was sampled between May and October 2009. Solid phase and porewater parameters were quantitatively investigated using microsensors, geochemical and gaschromatographical procedures. Turnover rates of sulfate reduction (SR) and anaerobic oxidation of methane (AOM) were measured with radiotracer methods, methanogenesis was determined via *in vitro* experiments. The investigated area was a transition zone between the terrestrial and marine environment and characterized through a shallow but dynamically changing water body and a high input of organic material (up to 5,7 %). The main source was fresh phototrophic biomass. Bioturbation and -irrigation seemed to support material transfer from the surface to appr. 18 cmbsf. Anaerobic respiration processes dominated the sediment system. With penetration depths of oxygen in a range of mm, high activities of SR and AOM were supported even in surface sediment layers. SR rates ranged between 61 and 1881 $\text{nmol} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{day}^{-1}$ and showed significant changes at 4 - 8 cmbsf within a seasonal context (mid of May - end of July). In the same time period, AOM rates decreased significantly at 0 - 16 cmbsf with rates between 0,1 and 4,3 $\text{nmol} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{day}^{-1}$ (mid of May) and were up to 0,4 $\text{nmol} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{day}^{-1}$ (end of July). Solid phase extraction of iron suggested a low microbial iron respiration or none. A profiling of nutrients (ammonia, nitrate, nitrite, phosphate and silica) confirmed an activity of the benthic-microbial loop and proposed a coupling with the water body: an enhancement of phytoplankton and -benthos activity due to benthic nutrient supply was possible (filtration mechanism via infauna and/or weather conditions). Benthic nitrogen fixation measured via acetylene reduction assay (ARA) seemed to play a minor role.

1 Einleitung

„THROUGH THE TWO BILLION YEARS THE EARTH WAS INHIBITED EXCLUSIVELY BY PROKARYOTIC MICROORGANISMS, THE MAIN ELEMENT CYCLES AND BIOGEOCHEMICAL PROCESSES KNOWN TODAY EVOLVED.“

JØRGENSEN, 2006

1.1 Lebensraum Sediment - Biogeochemie von Küstenbenthos

Die treibende Kraft biogeochemischer Prozesse in geologisch jungen Sedimenten ist der mikrobielle Abbau von organischem Material. Dieses wird vor allem in der euphotischen Zone durch photosynthetische Energiegewinnung produziert und durch Sedimentation zum Meeresboden exportiert. Durch hohe Nährstoffkonzentrationen sind Küstengebiete für bis zu 30 % der globalen Primärproduktion verantwortlich [130], [136]. Von der Produktivität des Gebietes, aber auch vom heterotrophen Konsum im Wasserkörper abhängig, wird ein Teil des organischen Materials in die benthisch-mikrobielle Schleife eingeschleust. In Küstengebieten wird bis zu 50 % des organischen Materials im Sediment umgebaut und remineralisiert [58], [61]. In der Tiefsee erreicht nur ca. 1 % durch Primärproduktion entstandenes Material überhaupt den Meeresboden [110]. So nimmt die metabolische Verwertung von organischem Material in Küstensedimenten einen gewichtigen Stellenwert im marinen Kohlenstoffkreislauf ein.

Küstensedimente sind Übergangszonen zwischen der marinen und terrestrischen Umwelt. Sie sind einer Reihe physikalischer, chemischer und biologischer Prozesse ausgeliefert, welche eine hoch dynamische mikrobielle und biogeochemische Reaktion bewirken. Hohe Schwankungen im Anteil an organischem Material, Temperatur, Lichtintensität, Wasserdruck oder der Einfluss von (partikelgeladenem) Süßwasser sowie saisonal bedingte

Witterungserscheinungen resultieren in komplexen und ebenso dynamischen Interaktionen zwischen biogeochemischen Elementkreisläufen [?].

1.2 Gliederung des Sediments - geochemisch und mikrobiell

Grundsätzlich wird Sediment in eine *oxische*, *suboxische* und *reduzierte* Zone eingeteilt (Abb. 1.1, S. 6). Die oxische Zone der Oberfläche ist hellbraun gefärbt und verfügt über Sauerstoff, während die ebenfalls hellbraune suboxische Zone durch hohe Konzentrationen an oxidierten inorganischen Komponenten wie Nitrat, Manganoxiden und Eisenoxyhydroxiden charakterisiert ist [61]. Die daran anschließende reduzierte Zone wird meist durch das Vorkommen von Sulfiden als Ergebnis bakterieller Sulfatreduktion dominiert, entweder in gelöster Form als freies Sulfid oder in Form von Eisensulfiden ausfällt [27]. Letzteres bedingt eine schwarze Färbung des Sediments.

Die Ausmaße der einzelnen Zonen werden durch den mikrobiellen Metabolismus bestimmt, sind also eine Funktion von Angebot bzw. Reaktivität organischen Materials, der mikrobiellen Gemeinschaft und entsprechenden Elektronenakzeptoren. Ein vereinfachtes Modell zur Beschreibung der Sedimentzonierung anhand dominierender Elektronentransferprozessen (Reduktion-Oxidation) wurde 1979 von Froelich *et al.* [37] entwickelt.

1.2.1 Abbauwege von organischem Material

Sedimentäres organisches Material besteht aus makromolekularen Komplexen (polymere Kohlenhydrate, Proteine und Nukleinsäuren), welche von Bakterien nicht aufgenommen werden können¹. Der Abbau von organischem Material unterliegt einer Abfolge von Mineralisierungsschritten und beginnt mit einer extrazellulären Hydrolyse durch Exoenzyme. Diese werden entweder exkretiert oder sind in der bakteriellen Zellwand verankert. Depolymerisierte Moleküle können von den Bakterien aufgenommen und zur Energiegewinnung genutzt werden. Monomere Komponenten und die Produkte weiteren bakteriellen Abbaus akkumulieren nicht im Sediment, d.h. der Schritt der Depolymerisation ist raten-

¹Prokaryoten nehmen nur Stoffe < ca. 600 Dalton auf [132]

limitierend [13].

1.2.2 Tiefenzonierung der Oxidanten

Im Sediment wird Kohlenstoff durch eine stufenartige Abfolge von Atmungsprozessen (Reduktion-Oxidations-Reaktionen) mit der Tiefe und mittels verschiedener (anorganischer) Elektronenakzeptoren vollständig oxidiert [37]. Grundsätzlich entspricht die Sequenz der Oxidanten einer Abnahme der freien Energie (ΔG° , Tab. 1.1, S. 8), welche durch die Atmung mit den verschiedenen Elektronenakzeptoren verfügbar wird. Das Zonierungsmodell (Abb. 1.1, S. 6) basiert auf der Abfolge abnehmenden Reduktions-Oxidations-Potentials: Sauerstoff (O_2) \rightarrow Nitrat (NO_3^-) \rightarrow Mangan (Mn (IV)) \rightarrow Eisen (Fe(III)) \rightarrow Sulfat (SO_4^{2-}) \rightarrow Kohlendioxid (CO_2). Elektronenakzeptoren mit einem höherem Energieertrag werden stärker genutzt als andere [10], [28], [77], ferner führt die Limitation von Elektronenakzeptoren zu der vertikalen Zonierung der Atmungsprozesse im Sediment [62]. Atmungsprozesse können abhängig von der Substratverfügbarkeit bzw. -reaktivität aber auch räumlich parallel ablaufen [23], [116]. Stets wird auch eine kleine Fraktion von organischem Material im Sediment konserviert und somit von einer weiteren Teilnahme am Kohlenstoffzyklus ausgeschlossen.

Aerobe Atmer und Nitratreduzierer sind in der Lage, Kohlenstoffmoleküle vollständig zu oxidieren. Metall- und Sulfatreduzierer sowie Methanogene sind von der Aktivität von Gärern abhängig. Diese degradieren hochmolekulare Substrate zu flüchtige Fettsäuren (z.B. Formiat, Acetat, Lactat, Propionat, Butyrat, Isobutytrat), Wasserstoff und Kohlendioxid und machen diese für weitere Prozesse verfügbar [59]. Wasserstoff nimmt eine zentrale Rolle in der thermodynamischen Kontrolle ein: als starker Elektronendonator versorgt er vielerlei Atmungsprozesse. Wegen seines schnellen Verbrauchs existiert er in der Umwelt stets in geringen Konzentrationen, ein vertikaler Wasserstoff-Gradient ist schwer aufbaubar [24].

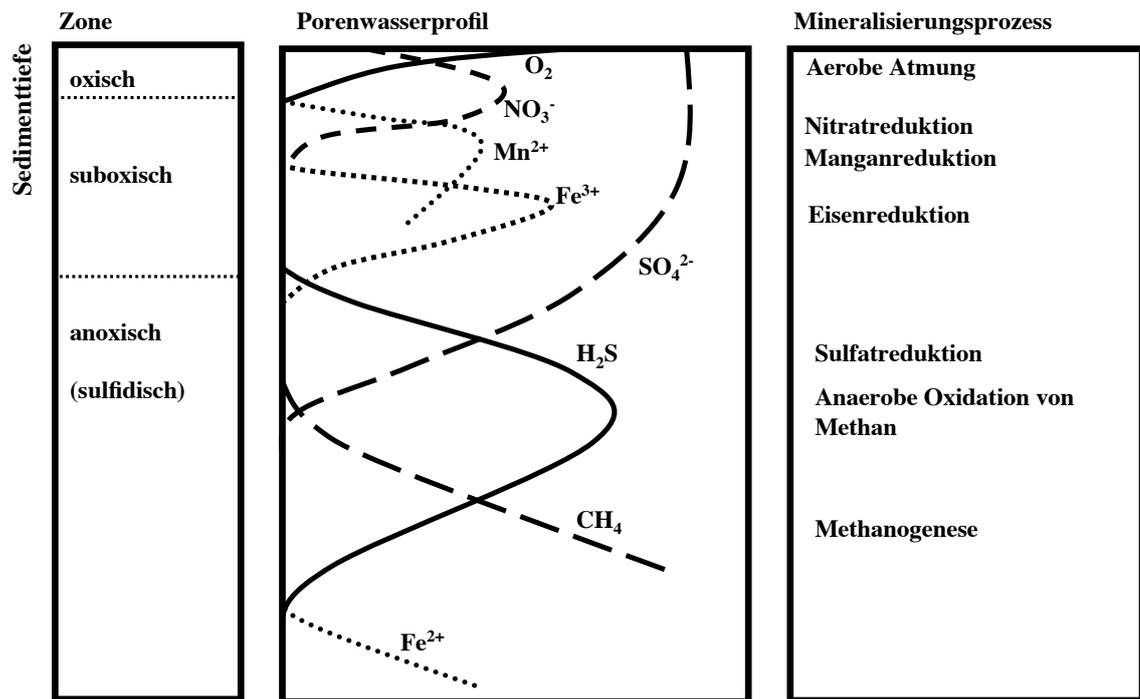


Abb. 1.1: Schematische biogeochemische Profile/Tiefenzonierung dominanter Mineralisierungsprozesse in marinem Sediment. *Links*: Gliederung des Sediments; die Tiefenzonierung variiert stark mit dem Habitat; *Mitte*: Porenwasserparameter zeigen relevante Ionen; die Konzentrations- und Scheitelmaßstäbe sind beliebig; *Rechts*: Mineralisierungsprozesse; O_2 = Sauerstoff, NO_3^- = Nitrat, Mn^{2+} = reduziertes Mangan, Fe^{3+} = oxidiertes Eisen, SO_4^{2-} , H_2S = Sulfid, CH_4 = Methan, Fe^{2+} = reduziertes Eisen; nach [37].

Aerobe Atmung. Die aerobe Atmung produziert von allen Prozessen den größten Gewinn freier Energie ($\Delta G^\circ = -479 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, Tab. 1.1, S. 8) und findet in der Oberflächenschicht des Sediments statt. In organikreichen Sedimenten (z.B. in Küstengebieten) erreicht die oxische Zone Schichtdicken im mm- bis cm- Bereich, bei Sedimenten von weniger produktiven Ökosystemen (z.B. in der Tiefsee) penetriert Sauerstoff in größere Tiefen (cm- bis dm- Bereich). Die Ursache dieses Phänomens liegt in der verstärkten (biotischen und/oder abiotischen) Reoxidation anorganischer Reduktanten wie z.B. Eisen(II), Mangan(II) und Sulfide, welche in tieferen Schichten reduziert wurden und bis zur oxisch/anoxischen Grenzschicht diffundieren. Dort wirkt Sauerstoff als terminaler Elektronenakzeptor und bedingt einen Ort intensivster mikrobieller Aktivität [24].

Nitratatmung. Die anaerobe Atmung von Nitrat erzielt einen Gewinn freier Energie ($\Delta G^\circ = -453 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, Tab. 1.1, S. 8), der fast so hoch ist wie der der aeroben Atmung. Dennoch ist seine Signifikanz in marinen Sedimenten gering ($\leq 4\%$ der totalen Kohlenstoffoxidation; [22], [61], [42], [101], [74]). Räumlich ist der Prozess direkt unter der Sauerstoff-abgereicherten Zone anzusiedeln (Abb. 1.1, S. 6). Mit Nitrit als Intermediat wird Nitrat mit verschiedenen Elektronendonatoren reduziert, es werden drei verschiedene Wege definiert [17], [114]: 1. Reduktion zu den Gasen N_2O oder N_2 (*Denitrifikation*) 2. Reduktion zu NH_4 (*Nitratammonifikation* oder *dissimilatorische Nitratreduktion*) und 3. Reduktion zu N_2 mit gleichzeitiger Oxidation von Ammonium (ANAMMOX = ANaerobe AMMonium OXidation).

Metall (Mangan(IV) und Eisen(III))- Atmung. Die Zone der Manganreduktion grenzt an die Zone, in welcher Nitrat verschwindet [84]. Trotz relativ hohem Gewinn freier Energie ($\Delta G^\circ = -349 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, Tab. 1.1, S. 8) ist die mikrobielle Mn(IV)-Reduktion global zu vernachlässigen [116]. Die Ursache liegt in einem generell geringen Mangan-Vorkommen im Sediment (50 Mal geringer als Eisen, allerdings konzentriert in bestimmten Gebieten). Im Tiefenzonierungsmodell folgt auf die Manganreduktion die dissimilatorische Eisenreduktion ($\Delta G^\circ = -114 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). Der Prozess kann global durchschnittlich 17 % des totalen Kohlenstoffabbaus ausmachen [116] bzw. in nicht-sulfidischen Sedimenten bis zu 70 % [22], [116]. In Gebieten mit hoher Aktivität der Sulfatreduktion fällt Eisen als Eisensulfid aus [125]; [131], [135]. Bioturbation² und -irrigation³ (und andere Durchmischungsprozesse) korrelieren positiv mit hohen mikrobiellen Metallumsatzraten.

Sulfatreduktion und Methanogenese. Die Sulfatreduktion ist der wichtigste Abbauprozess von organischem Material in anoxischen marinen Sedimenten [58]. Die Ursache für diese Dominanz liegt in der Konzentration von Sulfat, welche ca. 50 Mal höher ist, als die akkumulierte Konzentration der Elektronenakzeptoren Sauerstoff, Nitrat, Mangan und Eisen. Denn im Vergleich der durch den Prozess produzierten Energieerträge, liegt Sulfat ($\Delta G^\circ = -41$ bis $-152 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, Tab. 1.1, S. 8) hinter diesen [34].

²**Bioturbation:** räumliche Umstrukturierung der Festphase durch (temporär im Sediment lebende) Makrofauna und -flora.

³**Bioirrigation:** Prozess, bei dem lebende Organismen aktiv Wasser durch ihr Habitat transportieren.

Die Methanogenese als Methanquelle ist ein wichtiger Regelfaktor im globalen Methankreislauf. Eine Kopplung der Sulfatreduktion mit dem Methankreislauf stellt die Anaerobe Oxidation von Methan (AOM) dar. Sie ist in marinen Sedimenten die wichtigste globale Methansenke. Alle drei Prozesse (Sulfatreduktion, Methanogenese und Anaerobe Oxidation von Methan) nehmen in den Elementkreisläufen einen besonderen Stellenwert ein (vgl. 1.3 Sulfatreduktion - dominant in organkreichen Habitaten und 1.4 Methan - Produktion und Konsum, S. 9 - 13).

Reduzierte Produkte der Atmungsprozesse (z.B. Mangan und Eisen, Sulfid und Methan), sowie Nährstoffe werden auf diffusiven oder advektiven Weg, durch Bioturbation und -irrigation wieder in Oberflächenschichten des Sediments transportiert und dort chemisch oder durch Mikroorganismen katalysiert, reoxidiert. Die Produkte dieser Reaktion werden erneut in den benthischen Elementkreislauf eingespeist [24].

Tab. 1.1: Benthische aerobe/anerobe Atmungsprozesse: Reaktion, Stochiometrie, freie Energie (ΔG°) unter Standardbedingungen (pH 7); $[\text{CH}_2\text{O}]$ = organisches Material O_2 = Sauerstoff, CO_2 = Kohlendioxid, H_2O = Wasser, NO_3^- = Nitrat, N_2 = Distickstoff, HCO_3^- = Hydrogenkarbonat, MnO_2 = Manganoxid, Mn^{2+} = reduziertes Mangan, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ = Eisenhydroxid, SO_4^{2-} = Sulfat, H_2S = Sulfid, H_2 = Wasserstoff, H^+ = Proton, CH_4 = Methan, CH_3COO^- = Acetat; [117], [30], [35]

Wege und Stöchiometrie der Reaktion	ΔG° [kJ · mol ⁻¹]
Aerobe Atmung	
$[\text{CH}_2\text{O}] + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	- 479
Denitrifizierung	
$5 [\text{CH}_2\text{O}] + 4 \text{NO}_3^- \rightarrow 2 \text{N}_2 + 4 \text{HCO}_3^- + \text{CO}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$	- 453
Mn(IV) Reduktion	
$[\text{CH}_2\text{O}] + 3 \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{MnO}_2 \rightarrow 2 \text{Mn}^{2+} + 4 \text{HCO}_3^-$	- 349
Fe(III) Reduktion	
$[\text{CH}_2\text{O}] + 7 \text{CO}_2 + 4 \text{Fe}(\text{OH})_3 \rightarrow 4 \text{Fe}^{2+} + 8 \text{HCO}_3^- + 3 \text{H}_2\text{O}$	- 114
Sulfatreduktion	
$2 [\text{CH}_2\text{O}] + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{S} + 2 \text{HCO}_3^-$	- 77
$4 \text{H}_2 + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{HS}^- + 4 \text{H}_2\text{O}$	- 152
$\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{SO}_4^{2-} + 2 \text{H}^+ \rightarrow 2 \text{CO}_2 + \text{HS}^- + 2 \text{H}_2\text{O}$	- 41
Methanproduktion	
$4 \text{H}_2 + \text{HCO}_3^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_4 + 3 \text{H}_2\text{O}$	- 136
$\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2$	- 28

1.3 Sulfatreduktion - dominant in organikreichen Habitaten

In organikreichen Sedimenten setzt sich die dissimilatorische Sulfatreduktion gegenüber anderen anaeroben Atmungsprozessen durch [43], [58], [69], [113]. In einigen Schelfsedimenten ist der Prozess für ca. 25 - 50 % der gesamten Mineralisierung verantwortlich [58], in Tiefseesedimenten hat der Prozess eine relative Wichtigkeit von < 1 %. Estuarien und flachen Meerwasserökosystemen zeigten Stoffwechselraten, die ca. 20 bis 40 % der globalen Sulfatreduktion ausmachen [104].

Dissimilatorische Sulfatreduzierer nutzen Sulfat als terminalen Elektronenakzeptor und eine Vielzahl von Gärungsprodukten (v.a. kurzkettige Fettsäuren wie Acetat, Formiat, Propionat, Butyrat und/oder Wasserstoff) als Energie- und Kohlenstoffquelle. Sie gehören fast ausschließlich der Gruppe der δ -Proteobakterien an [79] und haben bereits ab einer Sulfatkonzentration von ca. 1 μ M einen aktiven Metabolismus [24]. Vielfach wurden chemoautolithotrophe Metabolismen mit Wasserstoff als Elektronendonator, Sulfat als Elektronenakzeptor und Kohlendioxid als einzige Kohlenstoffquelle (v. a. *Desulfosarcina*, *Desulfonema*, *Desulfococcus* nachgewiesen (Tab. 1.1, S. 8).

Als eine wichtige Voraussetzung für hohe Aktivitäten und die Etablierung von sulfatreduzierenden Populationen gelten anoxische Bedingungen. Mehrfach wurden allerdings schon sulfatreduzierende Stämme nachgewiesen, die in der Lage sind, unter mikrooxygenen Bedingungen Wasserstoff, Sulfide, Sulfite und Thiosulfate zu oxidieren [75], [39] oder organische Komponenten mit Sauerstoff zu oxidieren. Sulfatreduktionsraten korrelieren stark mit (saisonalen) Temperaturänderungen: eine Verdopplung bis Vervierfachung der metabolischen Rate bei einer Temperatur-Zunahme von 10 °C (Q_{10} -Antwort) wurde beobachtet [24]. So sind die höchsten saisonalen Schwankungen in der Aktivität von Sulfatreduzierern in oberflächennahem Sediment zu erwarten (als Funktion der Temperatur und der Verfügbarkeit von organischem Material [18]; [33]).

Der Prozess kann methanotroph wirken: mit Sulfat als Elektronenakzeptor kann Methan in anoxischen Habitaten oxidiert werden, der Prozess wird als Anaerobe Oxidation von Methan (AOM) bezeichnet [2]. Dies führt zu einer verstärkten Kopplung zwischen Kohlenstoff- und Schwefelkreislauf.

1.4 Methan - Produktion und Konsum

Der Kohlenwasserstoff Methan (CH_4) ist verantwortlich für 20 % der postindustriellen globalen Erwärmung. Seine Entstehung basiert auf thermochemischem bzw. abiotischem Abbau von organischem Material oder biologischen Prozessen. In der globalen Bilanz können ca. 85 % der jährlichen Produktion und ca. 60 % seines Konsums durch mikrobielle Prozesse erklärt werden [5]. Der globale Methantransfer wird durch drei funktionelle Gruppen kontrolliert: 1. aerobe methanotrophe Bakterien, 2. methanogene Archaea und 3. anaerobe methanotrophe Archaea [5].

Die Methanogenese ist der wichtigste Methanproduzent und findet als finale Stufe in Gärungsprozessen von organischem Material vor allem in Reisfeldern, Eingeweiden von Tieren, terrestrischen Böden, Feuchtgebieten, Mülldeponien und marinen Sedimenten statt. Der Prozess ist verantwortlich für den Abbau von ca. 10 - 20 % des reaktiven organischen Materials in Böden und Sedimenten. Für marines Sediment wird eine globale Methanogeneserate von ca. 85 bis 300 Tg $\text{CH}_4 \cdot \text{Jahr}^{-1}$ [5] angenommen, ca. 20 bis 100 Tg $\text{CH}_4 \cdot \text{Jahr}^{-1}$ gehen aus den Ozeanen in die Atmosphäre [48]. Über 80 % des jährlich in anoxyischen, marinen Sedimenten produzierten Methans erreicht die Atmosphäre nicht (REF! [? ?]). Es wird durch die aerobe und anaerobe Oxidation von Methan konsumiert. Die anaerobe Oxidation von Methan (AOM) ist die bedeutsamste marine Methansenke.

1.4.1 Methanogenese

Methan entsteht als Stoffwechselprodukt methanogener Archaea. Als Substrate nutzen sie Wasserstoff/Kohlendioxid, Acetat, Formiat, Methanol, Methylamine und Kohlenmonoxid [32], [46], [140], am häufigsten findet eine mikrobielle Methanbildung unter Verwertung von Wasserstoff/Kohlendioxid statt. Methanogene sind nicht in der Lage, polymere organische Substanzen zu konsumieren und müssen so fakultative oder obligate syntrophische Beziehungen eingehen [79]. Sie werden in fünf Ordnungen zusammengefasst (*Methanobacteriales*, *Methanococcales*, *Methanomicrobiales*, *Methanosarcinales*, *Methanopyrinales*), sind weit verbreitet und werden in allen anaeroben Habitaten mit verfügbarem orga-

nischem Material gefunden [24].

Bedingt durch eine sehr geringe Energieausbeute im Vergleich zu anderen anaeroben metabolischen Prozessen, haben Methanogene schwierige Ausgangsbedingungen im Wettbewerb um Elektronendonatoren wie Wasserstoff und/oder Acetat, solange energetisch begünstigtere mikrobielle Gemeinschaften aktiv sind. Eine Ausnahme fanden [50]: eine starke Methanproduktion wurde in der oberen anoxischen Schicht einer sulfatreichen (ca. 80 mM) mikrobiellen Matte detektiert; durch Stickstofffixierung wurde tageszeitabhängig eine hohe Wasserstoffzulieferung gewährleistet, die für eine Versorgung der Methanogenen sorgte. Grundsätzlich aber dominieren Methanogene eine anaerobe Umwelt/Sedimentzone, in der Elektronenakzeptoren wie Nitrat, Metalloxide und Sulfat erschöpft sind oder wenn nicht-kompetitive Substrate (z.B. Methanol, Methylamin, Methylsulfid) genutzt werden können. Unterhalb der Sulfatzone sorgen Methanogene für eine Akkumulation von Methan als Endprodukt des organischen Materialabbaus [59]. Die Methanogenese ist in marinen Systemen für ca. 5 - 10 % des Kohlenstoffabbaus verantwortlich, welchen die Sulfatreduktion leistet (2 - 5 % des Gesamtkohlenstoffabbaus; [22]).

1.4.2 Aerobe Oxidation von Methan

Aerobe Methanotrophe sind Prokaryoten mit der Fähigkeit Methan mit Sauerstoff zu oxidieren und dabei Energie zu gewinnen. Agierende gehören zu einer Gruppe von Methylotrophen (α - und γ - Proteobakterien; [79]), welche in oxischen Habitaten sehr weit verbreitet sind [46], [71], [96]. Sie leben aerob, sind gram-negativ, sowie meist obligat⁴ methylotroph und als Stickstoffquelle nutzen sie Ammonium, welches sie cooxidieren können (sowie Kohlenstoffmonoxid, Dimethylether und andere organische Komponenten) [46]. Da sie Methan auch in sehr geringen Sauerstoffkonzentrationen nutzen können (bis zu $6,3 \cdot 10^{-3}$ mM) [46], ist ein Leben an der oxisch-anoxischen Grenzschicht im Sediment möglich. Ferner sind sie dazu fähig, Dauerstadien zu bilden, um lange Sauerstoff- oder Methan- erschöpfte Perioden zu überbrücken. King zeigte, dass die anthropogene Ammoniumdüngung einen Anstieg von Methan in der Atmosphäre verursacht [3]. Das Schlüs-

⁴Methan und Methylgruppen sind die einzigen Kohlenstoffquellen

selenzym Methanmonooxygenase hat eine hohe Affinität zu Ammonium und wird durch dieses beschädigt.

1.4.3 Anaerobe Oxidation von Methan

Die anaerobe Oxidation von Methan (AOM) ist ein Prozess, bei dem Methan in anoxischen Habitaten biologisch oxidiert und Sulfat als Elektronenakzeptor genutzt wird [2]. Dieser Prozess wird durch ein syntrophisches Konsortium zwischen methanotrophen Archaeen und Sulfatreduzieren ermöglicht [15], [49], [141], welche vom gegenseitigen Transfer extrazellulärer Intermediate profitieren. Um welche Substanzen es sich hierbei handelt, ist derzeit noch hypothetisch, thermodynamische Berechnungen schließen Wasserstoff/Kohlendioxid, Acetat, Methanol, Formiat und Methylamin [49], [85], [106], [124] in die nähere Diskussion mit ein. Die Netto-Reaktion stellt sich wie folgt dar:



mit CH_4 = Methan, SO_4^{2-} = Sulfat, HCO_3^- = Bicarbonat, HS^- = Schwefelwasserstoffion und H_2O = Wasser.

AOM findet in der Sulfat-Methan-Übergangszone (SMTZ = Sulfate Methane Transition Zone), eine Reaktionszone, in welcher Sulfat und Methan koexistieren. Vor allem der Wasserkörper versorgt das Sediment mit Sulfat. Im Sediment diffundiert Methan aus sulfatfreien Schichten in Richtung Oberfläche, bis es die sulfatarme Zone erreicht und dort mikrobiell oxidiert wird. Hier werden Methan sowie Sulfat vollständig konsumiert. Die Tiefe der SMTZ wird vor allem durch Methan als limitierenden Faktor festgelegt. Dessen Zufuhr wird maßgeblich durch die Methanogeneserate, physikalische Faktoren (hydrostatischer Druck, Temperatur und Salinität), sowie Methanfluss und -geschwindigkeiten bestimmt [139]. Ferner sind der Gehalt an reaktivem organischem Material, die Tiefe der Methanproduktion sowie Transportgeschwindigkeiten von Sulfat entscheidend und die Konsumraten von Methan und Sulfat ausschlaggebend. Studien ergaben äußerst variable Tiefen im Bereich mm bis > 200 m unter dem Meeresboden. So bewirkt AOM in rein dif-

fusiven Systemen eine vollständigen Rückhaltung vom Methan im Meeresboden, wobei advektiv charakterisierte Sedimente eine Quelle für Methanemissionen darstellen (gelöst und als aufsteigende Gasblasen). Diffusive Systeme sind bekannt z.B. in Küstengebieten [54], [119] und Kontinentalrändern [36], [88], [66]. Exemplarisch für ein advektives System ist die Eckernförder Bucht (Ostsee): Mit organikreichem Sediment war sie charakterisiert durch aufsteigende Gasblasen [123], die Methankonzentration überstieg ihre Sättigungsgrenze (6 - 7 mM, [9]). Jahreszeitliche Schwankungen veränderten die Temperatur, die Eindringtiefe von Sauerstoff, Sulfat sowie die Aktivitätszone mikrobieller Methanogenese. Im Spätsommer und Herbst reichte die SMTZ bis zur Sediment-Wasser-Grenze, im Winter war sie weiter in die Tiefe verschoben. Weitere bekannte Gebiete hoher AOM-Aktivität sind u. A. Schlammvulkane, Hydrothermalquellen, Gasaustritte und anoxisches Wasser (z.B. Schwarzes Meer).

Die Möglichkeit der AOM mit Mangan bzw. Eisen als Elektronenakzeptor wurde nachgewiesen, allerdings mit weit geringeren Raten als in Abhängigkeit von Sulfat. Eine mögliche Ursache könnte eine im Vergleich zu Sulfat geringere Bioverfügbarkeit von Mangan und Eisen sein: Die Metalle liegen vor allem in der Festphase vor. Trotzdem ist es möglich, dass diese beiden Prozesse eine wichtige Rolle im Methankreislauf einnehmen [14]. AOM verursacht einen starken Anstieg von anorganischem Kohlenstoff bzw. Alkalinität mit dem Ergebnis, dass Kalziumionen ausgefällt werden. Häufig sind AOM dominierte Habitate deshalb durch massive Ablagerungen von (schornsteinartigen) Karbonatstrukturen charakterisiert.

1.5 Elementkreisläufe - Beispiele benthischer Kopplung

1.5.1 Eisen

Eisen ist Teil eines Redoxsystems und Bindeglied zwischen elementaren Kreisläufen, wie dem Kohlenstoff-, Schwefel- und Phosphatsystem. Im lebenden Organismus ist Eisen ein Spurenelement, [70], [138], als Bestandteil elementarer Biomoleküle (z.B. für Elektronentransport) limitiert seine Verfügbarkeit Leben und beeinflusst damit den globalen Kreislauf an organischem Material [94]; [121].

In der Kontinentalkruste hat das Element einen hohen Anteil (4,3% der Masse) und liegt sowohl in oxidierter (Fe^{3+}) als auch reduzierter (Fe^{2+}) Form in der Festphase gebunden vor. Unter oxidierenden Bedingungen (oxische Sedimentschicht) und neutralem pH-Wert ist dreiwertiges Eisen nur gering löslich, es bilden sich Minerale (u. A. Eisen(III)hydroxid, Fe(III)-Oxide, Ferrihydrit, Goethit, Hämatit, Eisen(III)phosphat) oder Komplexe mit organischen⁵ Komponenten. Oxidierte Eisenverbindungen können auch durch Sulfid [92], Huminsäure [112] und durch photochemische Reaktionen im Licht reduziert werden [127]. Reduziertes Eisen dominiert in anoxischen Sedimentschichten. Generell hat es eine höhere Löslichkeit (im Porenwasser im mmolar-Bereich) und bindet primär an Sulfide, Karbonate und Phosphate (u.A. Eisen(II)hydroxid, Eisen(II)sulfid und Pyrit, Siderit und Vivianit; [23], [72], [83], [99]). Demzufolge ist Eisen eine Senke für reduzierte Ionen bzw. kontrolliert die Bioverfügbarkeit von Metallen und anderen Komponenten (z.B. Nährstoffen) mit enormer Wichtigkeit. Eine Zone erhöhten Eisenumsatzes ist die oxisch-anoxische Grenzschicht. In marinen Oberflächensedimenten wird Fe^{2+} durch Mn^{3+} , Nitrat oder Sauerstoff oxidiert [12], [22], in der anoxischen Zone kann Eisen im Wettbewerb mit abiotischen Reduktionen durch mikrobielle Atmung (dissimilatorische Eisenreduktion) mobilisiert werden (s. o. ; [115]). In organikreichen Küstensedimenten mit hohen Sulfatreduktionsraten wird die Eisenausfällung mit Sulfiden unterstützt, die mikrobielle Eisenatmung verliert dann an Wichtigkeit.

⁵Komplexbildung mit organischem Material bewahrt die Löslichkeit bis zu einer Konzentration von max. 1 μM .

1.5.2 Benthische Stickstofffixierung

In suboxischen und anoxischen Systemen verursachen mikrobielle Prozesse wie die heterotrophen Denitrifizierung und/oder ANAMMOX einen Stickstoffverlust an die Atmosphäre [?]. Da die Bioverfügbarkeit dieses Nährstoffs ein limitierender Faktor für Primärproduzenten darstellt, deuten hochproduktive Ökosysteme auf eine starke Quelle fixierten Stickstoffs hin. Die mikrobielle Stickstofffixierung ist ein Prozess, bei dem atmosphärischer Distickstoff (N_2) in biologisch verfügbares Ammonium (NH_4^+) transformiert wird [107]. In gezeitenbeeinflussten und eutrophen Systemen kann der Prozess bis zu 80 % des Stickstoffinputs ausmachen [52]. Der Vorgang ist sehr energieaufwendig (16 ATP pro Molekül fixiertes N_2 , [55]) und ist deswegen bei freilebenden Heterotrophen durch die Verfügbarkeit von abbaubarem organischem Material begrenzt [45], [86]. Stickstofffixierer (Diazotrophe) sind aus beiden prokaryotischen Domänen (Bakterien und Archaea) bekannt und nutzen zur Energiegewinnung verschiedene Metabolismen, wie z.B. oxygene/anoxygene Photosynthese, Methanogenese, Sulfatreduktion und Chemolithotrophie. Aufgrund der irreversiblen Schädigung des Schlüsselenzyms Nitrogenase durch Sauerstoff haben die Organismen eine Vielzahl von Schutzmechanismen entwickelt [80]. Sulfatreduzierer leisten einen gewichtigen Beitrag zur Stickstofffixierung in Seegraswiesen, Salzmarschen und Bakterienmatten und stellen in heißen Quellen und Gasaustritten der Tiefsee ein Potential dar [25]. Der Erfassung benthischer Stickstofffixierung wurde im Vergleich zur pelagischen wenig Beachtung zuteil, die Bedeutung dieses Prozesses in hochproduktiven Küstensystemen ist unklar.

1.6 Ökosystem Marina Wendtorf - Fragestellungen

Das in Marina Wendtorf (Ostsee, Kieler Außenförde) gelegene Untersuchungsgebiet repräsentiert ein hochproduktives Ökosystem. Dominante anaerobe Stoffwechselprozesse werden hier durch hoch dynamischen Grenzbedingungen dirigiert, welche sowohl witterungsabhängig sind als auch in einem saisonalen Zusammenhang stehen. Starke Änderungen in z.B. Primärproduktion, Sauerstoffpenetration, Lichtintensität, Temperatur, Wellenbewegung/Wasserdruck und starke Störungen durch Bioturbation und -irrigation können Reaktionen in der Aktivität der vorherrschenden Stoffwechselprozesse bewirken. Marina Wendtorfer Sediment wurde erstmalig in der vorliegenden Arbeit mittels Methoden aus der Mikrosensorik, geochemischen Analytik und Gaschromatographie, mit Radioisotopen und *in vitro* Experimenten untersucht. Das Hauptziel dieser Arbeit bestand in einer Erstcharakterisierung des Systems sowie einer Evaluation, ob dieses - durch seine geographisch günstige Lage zum Leibniz-Institut für Meereswissenschaften (IFM-GEOMAR), Kiel begünstigt - Modell stehen kann für die Grundlagenforschung an stark sauerstofflimitiertem Sediment. Folgende Fragen wurden geklärt:

1. Wie tief penetrierte Sauerstoff in das Sediment?
2. Wieviel organisches Material befand sich im System, welchen Ursprung hatte es?
3. Fand Methanogenese, Sulfatreduktion und Anaerobe Oxidation von Methan statt und wie standen die Prozessraten im saisonalen Kontext ?
4. Welches Tiefenprofil zeigte reduziertes und oxidiertes Eisen und welche Bedeutung hatte dies für die mikrobielle Eisenatmung ?
5. Wurde molekularer Stickstoff durch benthische Stickstofffixierung aus der Atmosphäre in das Sedimentsystem eingetragen?
6. Wieviel löslicher/s Stickstoff (Ammonium, Nitrit, Nitrat), Phosphat und Silikat befand sich im System und welche Bedeutung hatten diese Nährstoffe für die Kopplung der Elementkreisläufe? Wie wurde ihr Vorkommen saisonal beeinflusst?

2 Material & Methoden

2.1 Charakterisierung des Untersuchungsgebiets

Das an der Kieler Außenförde gelegene Untersuchungsgebiet (Ostsee, Marina Wendtorf; 54 °25.120 N; 10 °16.585 E; Abb. 2.1, S. 18) zeichnet sich aus durch seinen fließenden Übergang zu einem terrestrischen Ökosystem und dadurch bedingt durch eine geringe, aber dynamische Wassertiefe (6 - 27 cm, vermessen an 7 Tagen im Zeitraum Mitte Mai bis Mitte Oktober 2009). Wie bei den Probennahmen beobachtet, erfährt es bei witterungsabhängigem Niedrigwasserstand eine (oberflächliche) haffartige Abschnürung vom Ostseewasserkörper, bei Hochwasserstand findet ein Austausch der Wassermassen statt. Wasserspiegeländerungen scheinen nicht gezeiten- sondern witterungsabhängig zu sein. Im saisonalen Kontext stehen auch Klimatelemente wie solare Einstrahlung, Niederschlag und Verdunstung sowie vorherrschende Windverhältnisse usw. und diktieren maßgeblich die hydrogeographischen Bedingungen und nehmen demzufolge Einfluss auf die Biogeochemie des Sedimentes. Eine Einwirkung durch Grundwasser oder zwischensedimentäre Strömungen sind möglich, wurden bisher aber nicht nachgewiesen. Das Untersuchungsgebiet ist weitläufig von Makrophyten (Schilfgras) gesäumt, fleckenartiger Algenbewuchs auf der Sedimentoberfläche wurde bei den Probennahmen visuell erfasst, wie bioturbierende und -irrigierende Organismen. Als von Fauna genutztes Habitat ist mit Störungen des Oberflächensediments und mit Koteintrag zu rechnen.

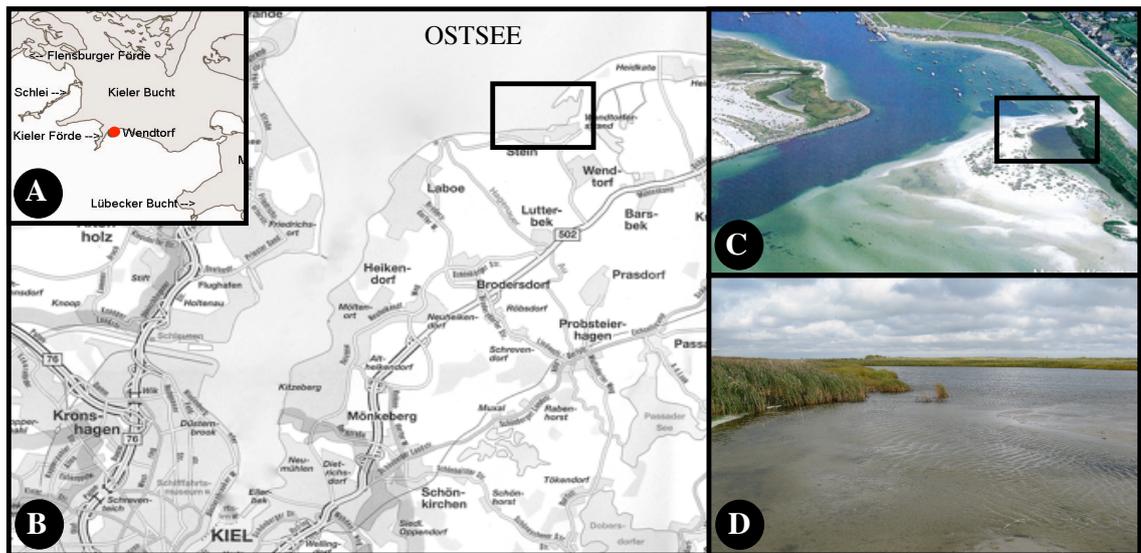


Abb. 2.1: Probenort Marina Wendtorf: **A** Übersicht südwestliche Ostsee [int], **B** Kieler Förde/Außenförde [KG], **C** Luftaufnahme aus dem Jahr [], **D** Probenort, Aufnahme durch H.S.Weber, Juli 09.

2.2 Probennahmen

Das Untersuchungsgebiet wurde an sieben Tagen im Zeitraum von Mitte Mai bis Mitte Oktober 2009 (13. 05.; 08. 06., 07. 07., 28. 07., 30. 07., 14. 09., 09.10.) im Hinblick auf verschiedene zu untersuchende Parameter beprobt.

Beprobung des Wasserkörpers. Bei allen Probennahmen wurde die *in situ* Temperatur des Wasserkörpers (ama-digit, ad15th), der Salzgehalt (Master Refractometer ATAGO), sowie die Wassertiefe (Zollstock) bestimmt. Mitte Mai (13.05.) und Ende Juli (30.07.) wurde der Wasserkörper für die Parameter *Chlorophyll a* (*Chl a*) und *Chlorin-Index*, *Partikulärer organischer Kohlenstoff* und *Stickstoff* beprobt (Tab. 2.1, S. 19). Die dazu benötigten Volumina wurden in Polyethylenflaschen gekühlt und abgedunkelt zwischengelagert und maximal 1 h nach der Probennahme verarbeitet.

Beprobung des Sediments. Begünstigt durch die geringe Wassertiefe erfolgte die Beprobung ohne Einsatz technischer Hilfsmittel: Probennahmerohre aus Plexiglas ([a] für Sedimentparameter und Porenwasserextraktion: $\varnothing_I = 10 \text{ cm}$; $L = 60 \text{ cm}$ bzw. [b] für Pro-

zessraten; $\varnothing_1 = 2,6$ cm; L = 30 cm) wurden an einer augenscheinlich ungestörten Stelle mit Muskelkraft jeweils in einem Gebiet von maximal $0,25 \text{ m}^2$ vertikal in das Sediment gepresst. Noch vorhandener Luftraum in den Plexiglasrohren wurde konusbildend durch Freiwasser ersetzt und der Kern mit Butylstopfen luftblasenfrei abgedichtet. Die erreichten Kernlängen lagen zwischen 29 - 50 cm [a] bzw. 16 - 21 cm [b]. Sämtliche Extraktionen bzw. Analysen fanden im Technik- und Logistikzentrum bzw. im Labor (IFM-GEOMAR) statt; der Transport bzw. teilweise kurzfristige Lagerung erfolgte stets im Dunkeln und soweit wie möglich bei *in situ* Temperatur.

Tab. 2.1: Untersuchte Parameter der Probennahmen, chronologisch. Temp. = Temperatur; Sal. = Salinität; WT = Wassertiefe; Chl *a* = Chlorophyll *a*; CI = Chlorin-Index, POC/PON = Partikulärer organischer Kohlenstoff/ Stickstoff, O₂ = Sauerstoff; H₂S = Schwefelwasserstoff, C = Kohlenstoff; N = Stickstoff, S = Schwefel, C_{org} = gesamter organischer Kohlenstoff, KG = Korngrößen, TA = Gesamtalkalinität, SR = Sulfatreduktion, AOM = Anaerobe Oxidation von Methan.

Parameter	Datum						
	13.05.	08.06.	07.07.	28.07.	30.07.	14.09.	09.10.
Wasserkörper							
Temp., Sal., WT	X	X	X	X	X	X	X
Chl <i>a</i> / CI	X	-	-	-	X	-	-
POC/PON	X	-	-	-	X	-	-
Mikroprofile							
O ₂	-	X	X	X	-	-	-
pH	-	X	X	X	-	-	-
Redox	-	X	X	X	-	-	-
H ₂ S	-	-	-	X	-	-	-
Festphase							
Methan	X	-	-	-	X	-	-
CNS/ C _{org}	X	-	-	-	X	-	-
Chl <i>a</i>	X	-	-	-	X	-	-
Eisen	-	-	-	-	-	X	-
Porosität/ Dichte	X	-	-	-	X	-	-
KG/Permeabilität	-	-	-	-	X	-	-
Porenwasser							
Nährstoffe	X	-	-	-	X	-	-
Sulfat	X	-	-	-	X	-	-
TA	X	-	-	-	X	-	-
Prozessraten							
SR	X	-	-	-	X	-	-
AOM	X	-	-	-	X	-	-
<i>in vitro</i> Methanogenese	X	-	-	-	X	-	-
N-Fixierung	-	-	-	-	-	-	X

2.3 Mikroprofilierungen

Sedimentmikroprofilierungen der Parameter Sauerstoff (O_2), pH, Redox und Schwefelwasserstoff (H_2S) wurden Anfang Juni (08.06), Anfang Juli (07.07.) und Ende Juli (28.07.) durchgeführt (Tab. 2.1, S.19): an den ersten beiden Tagen wurde nur die oberflächennahste Schicht des Sediments (max. bis 4 cmbsf) profiliert, am letzten wurde der Kern zusätzlich immer in 5 cm Schritten sektioniert und die Parameter H_2S und pH über ca. 38 cm Sediment gemessen. Verursacht durch die Distanz zwischen Probennahmestelle und Labor fand die jeweils erste Profilierung stets ca. 30 min nach der Probennahme statt. Erst unmittelbar vor der Messung wurde der Butylstopfen und der Großteil des Überstandswassers (bis ca. 3 cm über der Sedimentoberfläche) vorsichtig entfernt. Der Sensor wurde senkrecht unter feinskalierter Kontrolle (Mikromanipulator, Unisense) in das Sediment gefahren, der entstehende Reduktionsstrom repräsentativ umgesetzt (bei O_2 und H_2S : Picoammeter PA2000 mit angleichbarer Polarisierung, A/D Konverter ADC-216 bzw. bei pH-Wert und Redox-Potential: pH/mV-Meter; Unisense). Die Daten wurden mit der Software PROFIX (Unisense) aufgezeichnet.

Sauerstoff. Der Sauerstoff(O_2)-Mikrosensor (OX100, Unisense) entsprach einer miniaturisierten Clark-Elektrode inklusive Guard-Kathode und interner Referenz (\varnothing_s ca. 100 μm). *Polarisation & Kalibrierung:* Die Elektrode wurde ca. 24 h lang bei -0,8 V gegen die interne Referenz polarisiert (Anschluss an Picoammeter): Angetrieben durch den externen Partialdruck von O_2 penetrierte dieser aus der Umgebung durch die Spitzenmembran des Sensors und wurde an der Goldoberfläche der Kathode reduziert. Gleichzeitig und nach dem selben Prinzip wurde die Guard-Elektrode polarisiert und damit die Elektrolytflüssigkeit von O_2 befreit [98]. Unmittelbar vor der ersten Profilierung wurde der Sensor mit luftgesättigtem (100 % O_2) bzw. stickstoffgesättigtem Wasser (0 % O_2) 2-Punkt-kalibriert (Bereitstellung der Kalibrierflüssigkeiten durch ca. 10 min maximal-intensive Begasung mit Luft bzw. Stickstoff). *Messeinstellungen:* Die Messungen wurden bei Beleuchtung (Schwanenhalslampe; Lichtintensität = 18,6 μmol Photonen $\cdot s^{-1} \cdot m^{-2}$) durchgeführt, die räumliche Auflösung lag bei 100 μm , die Messdauer pro Messpunkt bei 1 s. *Berechnung*

der Diffusiven Sauerstoffaufnahme (*Diffusive Oxygen Uptake; DOU*): DOU wurde unter Vorlage von Fick's Erstem Gesetz der Diffusion berechnet:

$$DOU = D_0 \left(\frac{dC}{dZ} \right) \quad (2.1)$$

mit D_0 = molekularer Diffusionskoeffizient von Sauerstoff bei *in situ* Temperatur und Salzgehalt und C = O_2 -Konzentration der Tiefe Z innerhalb der diffusiven Grenzschicht [65].

pH-Wert. Bei dem pH-Sensor (pH500, Unisense) handelte es sich um eine miniaturisierte Elektrode (\varnothing_S ca. 500 μm), welche den Säuregrad der Lösung reflektierte. Er wurde mit einer externen Referenzelektrode geschaltet (offen endende Ag-AgCl-Elektrode; Kopp- lung über Kontakt der beiden mit dem gleichen Medium). *Polarisation & Kalibrierung:* Die Elektrode wurde ca. 20 min polarisiert (Anschluss an den Millivoltmeter) und mit Standardpuffern pH 4, 7 und 10 (Hanna instruments) 3-Punkt-kalibriert. *Messeinstellungen:* Die räumliche Auflösung lag bei 500 μm , die Messdauer pro Messpunkt bei 1 s.

Redox-Potential. Der Redox-Sensor (RD500; Unisense) war eine miniaturisierte Platin- Elektrode (\varnothing_S ca. 500 μm) und reflektierte die Tendenz der Lösung, Elektronen aufzu- nehmen bzw. abzugeben. *Polarisation & Kalibrierung:* Die Elektrode wurde ca. 20 min polarisiert (Anschluss an Millivoltmeter) und über Quinhydrin-Puffer (pH 4 und 7, siehe Anhang) 2-Punkt-kalibriert. *Messeinstellungen:* Wie der pH-Sensor musste dieser über ein wässriges Medium mit einer externen Referenz gekoppelt werden. Die räumliche Auf- lösung lag bei 500 μm und die Messdauer pro Messpunkt bei 1 s.

Schwefelwasserstoff. Bei dem Schwefelwasserstoff(H_2S)-Sensor (H_2S500 ; Unisense) handelte sich um einen miniaturisierten amperometrischen Sensor inklusive Guard- Elektrode und interner Referenz (\varnothing_S ca. 500 μm). *Polarisation & Kalibrierung:* Der Sen- sor wurde 24 h lang bei +0,08 V gegen die interne Referenz polarisiert (Anschluss an Pi- coammeter). Dabei penetrierte H_2S durch den externen Partialdruck mobilisiert durch die

Sensorspitzenmembran in ein alkalisches Elektrolyt ein, wo die sich bildenden HS⁻-Ionen sofort durch Ferricyanid ([Fe(CN)₆]³⁻) oxidiert wurden; dabei wurde elementarer Schwefel (S⁰) und Ferrocyanid ([Fe(CN)₆]⁴⁻) produziert. Die interne Referenz wurde ebenso polarisiert; die Elektrode wurde von H₂S befreit und ein konstantes Verhältnis zwischen Ferri- und Ferrocyanid gewährleistet. Bei folgenden Messungen wurde das Signal durch Reoxidation von Ferrocyanid in der Sensorsitze der Anode produziert [?]. Unmittelbar vor Nutzung des Sensors wurde dieser 5-Punkt-kalibriert. *Messeinstellungen*: Die räumliche Auflösung lag bei 500 µm und die Messdauer pro Messpunkt bei 1 s. *Berechnung der totalen Sulfid-Konzentration* [S_{tot}²⁻]: Da das Sulfid - Equilibrium-System eine Funktion des pH - Wertes darstellt und die Elektrode nur den Partialdruck von H₂S detektiert, wird die totale Sulfid-Konzentration [S_{tot}²⁻] nach [57] für pH < 9 definiert als:

$$[S_{\text{tot}}^{2-}] = [H_2S] \cdot \left[\left(1 + \frac{K_1}{[H_3O^+]} \right) \right]^{-1} \quad (2.2)$$

mit $[H_3O^+] = [H^+] = 10^{-\text{pH}}$ und $K_1 = 10^{-\text{pK}_1}$. Der Diffusionskoeffizient pK_1 ist abhängig von der Temperatur (in Kelvin) und der Salinität und nach Millero *et al.* [?] definiert: $\text{pK}_1 = -98,08 + (5765,4 \cdot T^{-1}) + 15,04555 \cdot e^T + (-0,157 \cdot (S^{0,5})) + 0,0135 \cdot S$.

2.4 Extraktion und Analyse bio(geo)chemischer Parameter

2.4.1 Biochemie des Wasserkörpers

Chlorophyll *a* und Chlorin-Index. Pro Probennahme wurden dreimal 0,2l Wasser aus je einer mehrfach invertierten Polyethylenflasche entnommen und mittels eines Filtrationsgestells und wasserabführender Vakuumpumpe über je einen Glasfaser Filter (GF/F Whatman, $\varnothing_p = 0,8 \mu\text{m}$) filtriert. Nach jedem Durchlauf wurde je 2 mal mit ca. 5 ml filtriertem Seewasser ¹ gespült; die Filtrationsdauer betrug maximal 15 min und das angelegte Vakuum maximal 0,3 bar. Die nachfolgende Chlorophyll *a* (Chl *a*)-Pigment-Extraktion und fluorometrische Analyse erfolgte nach Welschmeyer, 1994 (detaillierte Beschreibung unter 1.4.2: *Chlorophyll a und Chlorin-Index*, [133]). Im Zeitraum zwischen Filtration und

¹Standleitung IFM-GEOMAR, Filtration über $\varnothing_p = 0,2 \mu\text{m}$; Salinität = 18

Extraktion/Analyse wurden die Filter dunkel bei -20 °C in PP Testtubes (Cellstar) gelagert.

Partikulärer organischer Kohlenstoff und Stickstoff. Pro Probennahme wurden dreimal 0,2l Wasser wie unter *Chlorophyll a und Chlorin-Index* beschrieben, filtriert. Die Glasfaserfilter wurden hierbei zuvor 12 h lang (550 °C) vorgeglüht. Unmittelbar vor der Analyse wurden die Proben 13 h bei (60 °C) getrocknet und in Zinnkartuschen eingerollt. Die Determinierung der Konzentrationen von Partikulärem organischen Kohlenstoff (POC = **P**articular **O**rganic **C**arbon) und Stickstoff (PON = **P**articular **O**rganic **N**itrogen) erfolgte nach dem Prinzip der vollständigen Verbrennung/Oxidation (Quarzsäule, 1020 °C) nach Sauerstoffzugabe, anschließender chromatographischer Auftrennung (95 °C) und Detektion über einen Wärmeleitdetektor (Euro EA Elemental Analyser,

Als Trägergas diente Helium, als Standards Acetanilid (N 10,36 %, C 71,09 %) und zertifizierter Bodenstandard (BSTD1, N 0,216 %, C 3,5 %). Im Zeitraum zwischen Filtration und Analyse wurden die Filter dunkel bei -20 °C gelagert.

2.4.2 Biogeochemie der Festphasenparameter

Die Sedimentkerne [a] wurden innerhalb von 2 h nach der Entnahme und direkt vor dessen Beprobung geöffnet und Überstandswasser abgesaugt. Wenn nicht anders erwähnt, wurden sie mittels eines Schlachtstempels, -blechs und -rings in 1 cm-Schritten (0 - 5 cmbsf) bzw. 2 cm-Schritten (ab 5 cmbsf) sektioniert und mit abgeschnittenen und abgerundeten 2 ml-Spritzen (SGE Analytical Science) bzw. Spatel beprobt. Probennahmen für die Parameter *Methankonzentration zum Zeitpunkt $t = 0$, Chlorophyll a und Chlorin-Index, Kohlenstoff, Stickstoff, Schwefel und gesamter organischer Kohlenstoff, Porosität und Dichte, Korngrößen und Permeabilität* waren Mitte Mai (13.05.) und Ende Juli (30.07.), die Probennahme für den Parameter *Eisen* fand Mitte September (14.09.) statt.

Methankonzentration zum Zeitpunkt $t = 0$. Pro Tiefenabschnitt wurde mit abgeschnittenen Spritzen je 2 cm³ gewonnen und in 10 ml Serumflaschen transferiert, welche mit je 5 ml Natronlauge (2,5 % w/w) befüllt waren. Sofort wurden die Gefäße mit Butylstopfen

verschlossen und mit Aluminiumcrimps versiegelt. Um in Porenwasser gelöstes Methan mit dem Headspace zu equilibrieren, wurden die Proben sorgfältig geschüttelt. Bis zur Quantifizierung des Methangehaltes wurden die Proben bei 4 °C im Dunkeln gekühlt. Determiniert wurden die Methankonzentrationen durch Injektion von je 100 µl Gasvolumen in einen Gaschromatographen (HP 5890), ausgestattet mit einer 6 FT Poropak Q (19001A-Q 00)-Säule und einem Flamenionendetektor (FID). Die Trägergase waren Helium (UN1046, verdichtet; 30 ml · min⁻¹), synthetische Luft (5,0; KW-frei; 20,5 % O₂ in N₂; 300 ml · min⁻¹) und Wasserstoff (H₂-Generator PG H₂ 100; Schmidlin-DBS AG; 30 ml · min⁻¹), die Säulentemperatur lag bei 50 °C (Detektor: 200 °C, Injektor: 150 °C). Standards waren 100 ppm und 200 ppm (Scotty analyzed gases; Sulpeco; analytische Genauigkeit: ± 2 %) bzw. 1000 ppm und 2000 ppm (Air Products).

Chlorophyll *a* und Chlorin-Index. Je Tiefenabschnitt wurden mit abgeschnittenen 2 ml - Spritzen ca. 2 cm³ gewonnen und in vorgewogene 10 ml PE Zentrifugenröhrchen gegeben. Bis zur Weiterverarbeitung wurden die Proben im Dunkeln bei -20 °C konserviert. Jede Probe wurde gewogen und nachfolgend einer dreimaligen Extraktion mit Aceton unterzogen: im ersten Extraktionsschritt wurden je ca. 1 cm³ Glasperlen (∅ = 0,8 - 1 mm) und 8 ml Aceton (100 %) auf die Probe gegeben und diese 3 min in der Zelmühle aufgeschlossen. Anschließend wurden die Proben zentrifugiert (Eppendorf Zentrifuge 5804 R, 40000 U · min⁻¹, 10 min, 0 °C) und von dem Überstand je 2 ml in ein 10 ml PE Zentrifugenröhrchen überführt. Die zweite und dritte Extraktion erfolgte jeweils mit 8 ml Aceton (90 %) nach dem gleichen Schema; der Überstand wurde zusammengeführt. Währenddessen wurden, um einen Pigmentzerfall zu vermeiden, die Proben bei 0 °C gekühlt und eine Lichtexposition minimiert, bis zur Analyse wurde der Extrakt dunkel bei -20 °C gelagert. Die Quantifizierung des Chl *a*-Gehalts erfolgte fluorometrisch (Turner-Fluorometer TD-700, EM 680 nm, EX 436 nm) in einer 1:6-Verdünnung mit Aceton (90 %). Da labile Komponenten schnell durch Behandlung mit einer Säure abgebaut werden, wurde jede Probe mit HCL (250 µl, 1 N) gesäuert und nochmals fluorometrisch vermessen. Als Standard diente Chl *a* (Sigma-Aldrich GmbH), dessen exakte Konzentrationen mittels ei-

ner 4-Punkt-Eichreihe zuvor photometrisch (UV-mini-1240 UV-VIS Spectrophotometer Shimadzu) bestimmt wurden. Die Rate der Fluoreszenz-Intensitäten (FI) zwischen des säurebehandelten (b) und unbehandelten (a) Pigmentextrakts liefert ein Maß für die Abbaubarkeit der Pigmente. Das Verhältnis wird definiert als der Chlorin-Index (CI, [103]):

$$CI = \frac{FI_b}{FI_a} \quad (2.3)$$

Kohlenstoff, Stickstoff, Schwefel und gesamter organischer Kohlenstoff. Pro Tiefenabschnitt wurde ca. 1,5 cm³ Sediment in je 2 ml Eppendorfgläser gespatelt und bis zur Analyse bei -20 °C dunkel gelagert.

Vor der Analyse wurden die Proben gefriergetrocknet und per Hand in einem Achatmörser homogenisiert. Anschließend wurden in Doppelbestimmung je 8 - 10 mg der Probe für Gesamtkohlenstoff (TC = Total Carbon), Schwefel (S) und Stickstoff (N) in Zinn-, gesamter organischer Kohlenstoff (C_{org})- Messungen in Silberkartuschen eingewogen. In die Einwaagen für die Schwefelmessungen wurde zusätzlich je 8 - 10 mg Vanadiumpentoxid zugefügt, die C_{org}-Proben wurden vor den Messungen mit je 0,25 N HCL entkarbonatisiert. Die CNS/C_{org}-Determinierung erfolgte unter Sauerstoffzugabe durch eine vollständige Oxidation/Verbrennung der Elemente, einer daran anschließenden chromatographischen Auftrennung der Oxidationsgase und Detektion über einen Wärmeleitdetektor (Carlo Erba Proteinanalyser, NA1500). Als Trägergas diente Helium (UN1046, verdichtet, 95 ml · min⁻¹).

Für die C/N-Determinierung wurde mit Acetanilid (N 10,36 %, C 71,09 %) und mit zertifiziertem Bodenstandard (BSTD1, N 0,216 %, C 3,5 %) kalibriert, die Eichung für Schwefel fand mit 2,5-Bis(5tert-butyl-2-benzo-oxazol-2-yl)thiophen (C 72,52 %, N 6,51 %, S 7,44 %) statt. Der gesamte inorganischer Kohlenstoff (TIC = Total Inorganic Carbon) wurde aus TC - C_{org} berechnet.

Eisen. Eine Eisenextraktion aus der Festphase des Sediments fand Mitte September (14.09.) statt. In 1 cm (0 - 10 cmbsf) bzw. 2 cm (10 - 20 cmbsf)-Schritten wurden in Dreiflikaten und unter Begasung mit N₂ (5.0 reinst.) ca. je 1 - 2 g Sediment in HCL (je 30 ml, 1 N, in vorgewogenen PP-Tubes) gespaltet. Die Proben wurden im Dunkeln 24 h lang bei Raumtemperatur mit 130 U · min⁻¹ geschüttelt (KS-501 digital IKA-Weihe) und nach der Inkubationszeit 10 min lang bei 4500 U · min⁻¹ zentrifugiert (Eppendorf Zentrifuge 5804 R), der Überstand wurde filtriert (Whatman PuradiscTM 25 mm, Ø_p = 0,2 µm PES Filter Media). Zur Bestimmung der reduzierten Eisenverbindungen (Fe²⁺) wurde je 50 µl auf 1950 µl Ferrozinlösung (0,1 % (w/v) Na₂-3-(2-pyridyl)-5,6-bis(4-phenylsulfonsäure)-1,2,3-Triazin in 50 mM HEPES-Puffer auf MilliQ) gegeben. Zur Bestimmung des Gesamteisengehaltes (Fe_{ges}) wurde je 50 µl auf 1950 µl Reduktionslösung (0,1 % (w/v) Na₂-3-(2-pyridyl)-5,6-bis(4-phenylsulfonsäure)-1,2,3-Triazin in 50 mM HEPES-Puffer auf MilliQ + 1 % (w/v) Hydroxylammoniumchlorid) gegeben. Die Reaktion der gelösten reduzierten Eisenverbindungen mit Ferrozin führte zur Lilafärbung der Testlösung, deren Absorption nach 20 min photospektrometrisch (UV mini-1240 UV-VIS Spectrophotometer Shimadzu) bei 562 nm bestimmt wurde [109]. Die Eichung erfolgte durch Bestimmung von reduziertem Eisen (Eisen(II)chlorid, FeCl₂) in Ferrozinlösung. Der Gehalt oxidierter Eisenverbindungen (Fe³⁺) wurde aus Fe_{ges} - Fe²⁺ berechnet. Anschließend wurden die Proben zur Trockengewichtsbestimmung getrocknet (70 °C, 1 Woche) und gewogen.

Porosität und Dichte. Je Tiefenabschnitt wurden ca. 8 - 10 cm³ Sediment in je ein Plastikzentrifugenröhrchen (vorgewogen, mit Volumenmessskala) gespaltet. Bis zur Weiterverarbeitung wurden die Proben bei 4 °C gekühlt. Dann wurden die Gefäße zentrifugiert (Eppendorf Zentrifuge 5804 R, 3000 U · min⁻¹, 10 min), gewogen, mit Wasser auf ein definiertes Volumen aufgefüllt, nochmals gewogen, getrocknet (7 Tage, bei 70 °C) und ein weiteres Mal gewogen. Die Dichte wurde berechnet durch die Division des Sedimentnassgewichtes durch das -volumen (Sedimentvolumen plus zugefügtes Wasser minus das Volumen des zugefügten Wassers). Die Porosität wurde berechnet durch Division des Porenwasservolumens (Nassgewicht minus Trockengewicht) durch das Sedimentvolumen.

Korngrößen und Permeabilität. Sediment, welches zur Bestimmung von *Porosität und Dichte* genutzt wurde, wurde wiederholt getrocknet (35 °C, 1 Woche) und zur Korngrößenbestimmung genutzt. Korngrößen wurden in einem Messbereich von 0,01 - 1000 µm über einen Laser Particle Sizer (Analysette 22 Nanotec 2000, Fritsch) erfasst. Die verwendete Dispergiereinheit war NanoTec-Version, der Zellabstand 20/374 mm und die Anzahl der Scans war 200. Zwischen den einzelnen Proben wurde mehrfach gespült, zur Datenaufzeichnung wurde die Software ANALYSETTE 22, 32 BIT FRISCH GMBH 2000 verwendet. Prozentuale Häufigkeiten der Korngrößen dienen zur Berechnung der nominalen Permeabilitäten (Phi 95, Phi 5, Phi 16, Phi 50, Phi 84, [?]).

2.4.3 Biogeochemie der Porenwasserparameter

Zur Porenwasserextraktion verwendete Probennahmerohre [a] wurden vor der Probennahme seitlich gegenüber mit 1 cm- Schritt-Lochreihen ($\varnothing = 3,7$ mm) versehen und diese mit Silikon abgedichtet. Zur Extraktion des Porenwassers wurden Rhizone ($\varnothing = 2,5$ mm; L = 50 mm, $\varnothing_p = 0,1$ µm) je in 2 cm- Abständen, alternierend horizontal durch die Löcher gepresst. Zur Erzeugung des Vakuums bzw. als Auffanggefäß für Porenwasser wurden 10 ml Luer-Lock-Spritzen verwendet (SGE Analytical Science), welche zuvor mit N₂ (5,0 reinst.) gespült worden waren; als Spritzenklemmen wurden Holzdübel benutzt.

Sulfatkonzentration zum Zeitpunkt t = 0. Nach der Porenwasserextraktion wurden sofort je 1 ml Porenwasser direkt mit je 100 µl 20 % Zinkacetat versetzt und bis zur Analyse im Dunkeln bei 4 °C gelagert, direkt davor mit MilliQ 1:30 verdünnt. Die Determinierung der Sulfatkonzentration war ionenchromatographisch (METROHM 761 Compact IC-System mit integriertem Leitfähigkeitsdetektor und Suppressoreinheit; UV-Detektor Lambda 1010; Säule: Metrosep A Supp 5 100/4,0; 788 IC Filtration Sample Processor (Autosampler); WL = 230 nm Software: IC-NET), das Eluent 3,2 mM NaCO₃/1 mM NaHCO₃ mit einer Durchflussrate von 0,7 ml · min⁻¹, das Injektionsvolumen war 10 µl. Kalibriert wurde das System mit verschiedenen Konzentrationen von Meerwasserstandard (IAPSO).

Nährstoffe: Ammonium, Nitrat, Nitrit, Phosphat und Silikat. Porenwasser wurde nach der Extraktion sofort in 20 ml Scintivials überführt und bis zur Analyse bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ dunkel gelagert. Die Quantifizierungen der Nährstoffe Ammonium (NH_4^+), Nitrit (NO_2^-), Phosphat (PO_4^{2-}) und Silikat (SiO_2^-) erfolgten photometrisch (...). Die Vorgehensweise ist in Tab. 2.2 (S. 28) beschrieben.

Tab. 2.2: Rezeptur zur photometrischen Nährstoffbestimmung: Ammonium, Nitrit, Phosphat und Silikat; RZ = Reaktionszeit, WL = Wellenlänge; detaillierte Beschreibung der Reagenzien im Anhang

Ammonium		Nitrit	
	4 ml MilliQ		4 ml MilliQ
+	1 ml Porenwasser	+	1 ml Porenwasser
+	0,2 ml Phenol	+	0,1 ml Sulfanilamid
RZ	2 min	+	0,1 ml NED
+	0,1 ml Citratpuffer	RZ	60 min
+	0,2 DTT		
RZ	210 min, 37 °C		
WL	630 nm	WL	540 nm

Phosphat		Silikat	
	4 ml MilliQ		4,5 ml MilliQ
+	1 ml Porenwasser	+	1 ml Porenwasser
+	0,1 ml Ascorbinsäure	+	0,2 ml Heptamolybdat
+	0,1 ml Hebtamolybdat	RZ	30 min
RZ	10 min	+	0,2 ml Oxalsäure
		+	0,2 ml Ascorbinsäure
		RZ	30 min
WL	880 nm	WL	810 nm

Porenwasser zur Nitrat (NO_3^-)-Bestimmung wurde nach dem Auftauen 1:6 mit MilliQ verdünnt und die Konzentrationen ionenchromatographisch (IC-System 881 Compact IC pro mit UV-Detektor Lambda 1010 und Säule Metrosep A Supp 5/ 250 mm) bestimmt. Das Injektionsvolumen betrug $20\text{ }\mu\text{l}$, das Eluent war Natriumchlorid (NaCl , $10\text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$), die Durchflussrate $0,7\text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ und die Wellenlänge 210 nm .

Gesamtalkalinität. Je $0,5\text{ ml}$ Porenwasser wurde direkt nach dessen Extraktion in ein Galina Pavlova Titrationsgefäß überführt und unter Begasung mit N_2 (4,0) mit $20\text{ }\mu\text{l}$ Indikatorlösung (siehe Anhang) versetzt. Mit Salzsäure (HCL , $0,02\text{ M}$) wurde bis zu einer

stabilen Rosafärbung titriert (775 Dosimat Metrohm). Als Standard wurde zertifizierter Meerwasserstandard (IAPSO) benutzt.

2.5 Prozessraten

2.5.1 Sulfatreduktion

Mitte Mai (13.05.) und Ende Juli (30.07.) wurden je 3 Sedimentkerne [b] nach der *whole-injection-method* [60] bearbeitet: durch die mit Silikon verschlossenen Einstechlöcher wurde in 1 cm-Abständen radioaktives Sulfat ($^{35}\text{SO}_4$, gelöst in MilliQ) gleichmäßig über den ganzen Horizontdurchmesser injiziert. Das Injektionsvolumen betrug 15 μl (Mitte Mai) bzw. 1 μl (Ende Juli), die Aktivität 100 kBq. Die Kerne wurden bei Raumtemperatur (18,6 °C Mitte Mai bzw. 24,9 °C Ende Juli) im Dunkeln für 13,5 h (Mitte Mai) bzw. 16,5 h (Ende Juli) inkubiert. Dann wurden die Kerne in 1 cm-Abschnitten sektioniert und in 50 ml Plastikzentrifugenröhrchen transferiert, welche mit Zinkacetat (20 % (w/w), 20 ml) befüllt waren. Ein Kontrollkern wurde ebenfalls sektioniert, fixiert und dann mit der selben Menge Tracer versetzt. Sulfatreduktionsraten wurden mit der Methode der kalten Chromdestillation erhoben [68].

Kalte Chromdestillation. In Rundkolben wurden die Proben mit Dimethylformamid (DMF, ..., 20 ml, zwecks Aktivitätserhöhung reduzierter Schwefelarten) mechanisch aufgeschlossen. Unter anaeroben Bedingungen (Begasung mit N_2) wurden sie anschließend zuerst mit HCL (8 ml, 6 N) und dann mit Chrom(III)-chlorid (CrCl_2 , 1 M, 16 ml, siehe Anhang) versetzt. Über impermeable nichtreaktive Poly-Ether-Ether-Keton(PEEK)-Schläuche wurde die Gasphase 2 h lang begast (ca. 5 Blasen $\cdot \text{s}^{-1}$) und in zwei aufeinander folgende Fallen geleitet: die erste Falle (Citrat, 7 ml, 0,1 M) diente der Filterung von Aerosolen, die zweite (ZnAC, 9 ml, 5 % (w/v)) konzentrierte durch die Destillation entstandene Sulfide als Zinksulfide. Durch Zugabe von Scintillationcocktail (10 ml, Ultima Gold XR, Packard) wurde die Aktivität der Zinksulfide durch Scintillationzählung quantifiziert (TRI-CARB 2100 TR Liquid Scintillation Analyser, Packard A Canberra Company).

Berechnung von SR. SR Raten wurden nach folgender Gleichung berechnet:

$$\text{SRR} = [\text{SO}_4^{2-}] \cdot P_{\text{SED}} \cdot \frac{a_{\text{TRIS}}}{a_{\text{TOT}}} \cdot \frac{1}{t} \cdot 1,06 \quad (2.4)$$

wobei $[\text{SO}_4^{2-}]$ die Sulfatkonzentration im Porenwasser und P_{SED} die Porosität bezeichnet, a_{TRIS} die Radioaktivität von TRIS (**T**otal **R**educed **I**norganic **S**ulfur: gesamter reduzierter inorganischer Schwefel (in [cpm] = counts per minute, Zählungen pro Minute) und a_{TOT} die totale Radioaktivität definiert und t der Inkubationszeit und 1,06 der Korrekturfaktor für die erwartete Isotopenfraktionierung ([64]) entspricht.

Statistische Auswertung: SR-Raten wurden in Tiefenintervalle (0 - 4; 4 - 8; 8 - 12; 12 - 16 cmbsf eingeteilt und die Mittelwerte der jeweiligen Sedimentabschnitte auf signifikante Unterschiede zwischen Mitte Mai und Ende Juli untersucht (T-Test, unabhängig, zweiseitig, 22 Freiheitsgrade, $\alpha = 0,05$).

2.5.2 Anerobe Oxidation von Methan

Mitte Mai (13.05.) und Ende Juli (30.07.) wurden je 3 Sedimentkerne [b] nach der *whole-injection-method* ([60]) bearbeitet: durch die mit Silikon verschlossenen Einstechlöcher wurde in 1 cm-Abständen gereinigtes radioaktives Methan ($^{14}\text{CH}_4$, in anaerobem Wasser gelöst) gleichmäßig über den ganzen Horizontdurchmesser injiziert. Das Injektionsvolumen betrug 10 μl (Mitte Mai) bzw. 15 μl (Ende Juli), die Aktivität 1 kBq. Die Kerne bei Raumtemperatur (18,6 °C Mitte Mai bzw. 24,9 °C Ende Juli im Dunkeln für 13,5 h (Mitte Mai) bzw. 16,5 h (Ende Juli) inkubiert. Anschließend wurden die Kerne in 1 cm-Abschnitten sektioniert und in Glasgefäße (44 ml, Wheaton) transferiert. Bakterielle Aktivität wurde durch vorgelegte Natronlauge (NaOH, 20 ml, 2,5 % (w/w)) gestoppt. Die Gefäße wurden sofort mit Butylstopfen verschlossen und sorgfältig geschüttelt, um das Porenwassermethan zwischen der Gas- und der Flüssigphase zu equilibrieren. Ein bis dato un behandelter Kontrollkern wurde mit der gleichen Vorgehensweise portioniert, konserviert und danach mit dem jeweils gleichen Injektionsvolumen von $^{14}\text{CH}_4$ versetzt und

abgedichtet. Bis zur Weiterverarbeitung wurden die Proben bei RT gelagert.

Messung des Gesamtmethangehalts. Die Methankonzentration wurde wie in *Methankonzentration zum Zeitpunkt $t = 0$* beschrieben, bestimmt.

Messung des Gesamtgehalts an radioaktivem Methan. Das gesamte Gasvolumen jeder Probe wurde nach [122] durch einen langsamen Fluss ($25 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$) synthetischer Luft (5,0 KW-frei; 20,5 % O_2 in N_2) durch geheizte Quarzröhren (850 °C; 21100 Tube Furnance BI Barnsted Thermolyne) geleitet, welche mit Cu(II) - Oxid befüllt waren. In den Röhren wurde $^{14}\text{CH}_4$ zu $^{14}\text{CO}_2$ oxidiert, welches in 2 aufeinanderfolgenden durch PEEK-Schläuche verbundenen Scintivials (20 ml) aufgefangen wurde. Die Scintivials waren gefüllt mit 8,75 ml Ethylenglycolmonomethylether und 1,25 ml Phenylethylamin. Nach der Zugabe von 10 ml Scintillationcocktail (Ultima Gold XR, Packard) wurde die Aktivität durch Scintillationzählung quantifiziert (TRI-CARB 2100 TR Liquid Scintillation Analyser, Packard A Canberra Company).

Messung von mikrobiell produziertem radioaktivem Kohlendioxid. Es wurde die modifizierte Schüttelmethode nach [67] angewandt: die Sedimentproben wurden gewogen, mittels eines Spatels aufgewühlt und in Erlenmeyerkolben transferiert. Es wurde je 2 mal mit 1 ml Natronlauge (NaOH , 2,5 % (w/w), 5 ml) gespült und alles in den Kolben übergeben. Über eine mit einem Butylstopfen verbundene Drahtkonstruktion wurde je ein Scintivial mit dem Inhalt Phenylethylamin (1 ml) und NaOH (1 ml) so in dem Glas platziert, dass kein Austausch mit der Flüssigphase möglich werden konnte. Sehr zügig wurde Salzsäure (HCL , 6 Mml, 6 M) in das Sediment- NaOH -Gemisch gespritzt und der Gummipropfen sofort mit einer Klammer verschlossen. Die Erlenmeyerkolben wurden 4 h lang ($100 \text{ U} \cdot \text{min}^{-1}$, KS-501 digital IKA- Weihe) geschüttelt. Anschließend wurde der Inhalt der Scintivials mit je 3 ml Scintillation Cocktail versetzt und dessen Aktivität in einem Scinticounter (TRI-CARB 2100 TR Liquid Scintillation Analyser, Packard A Canberra Company) determiniert.

Berechnung von AOM. AOM-Raten wurden nach folgender Gleichung berechnet:

$$\text{AOM} = \frac{\text{CH}_4 \cdot {}^{14}\text{CO}_2}{{}^{14}\text{CH}_4 \cdot t} \quad (2.5)$$

wobei CH_4 die Gesamtkonzentration von Methan in der Probe darstellt, ${}^{14}\text{CO}_2$ die Aktivität des produzierten Kohlendioxids und ${}^{14}\text{CH}_4$ die Aktivität des radioaktiven Methans ist und t der Inkubationszeit entspricht. Diese Berechnung basiert auf der Annahme, dass mögliche Verluste von CH_4 während der Inkubationszeit im gleichen Verhältnis für ${}^{14}\text{CH}_4$ und ${}^{12}\text{CH}_4$ stattfanden. *Statistische Auswertung:* AOM-Raten wurden in Tiefenintervalle (0 - 4; 4 - 8; 8 - 12; 12 - 16 cmbsf) eingeteilt und die Mittelwerte der jeweiligen Sedimentabschnitte auf signifikante Unterschiede zwischen Mitte Mai und Ende Juli untersucht (T-Test, unabhängig, zweiseitig, 22 Freiheitsgrade, $\alpha = 0,05$).

2.5.3 *in vitro* Methanogenese

Sedimentkerne [a] von Mitte Mai und Ende Juli wurden jeweils in 4 Tiefenabschnitte sektioniert (Mitte Mai : 0 - 3, 4 - 7, 8 - 11 und 29 - 32 cmbsf; Ende Juli: 0 - 3, 4 - 11, 26 - 32, 34 - 41 cmbsf) und je 1:1 mit sulfatfreiem Medium bzw. sulfathaltigem Medium (siehe Anhang) anaerob (unter Begasung mit N_2 , 5.0 reinst) versetzt (Stamm-Slurries). Im Anschluss wurde in Triplikaten pro Stamm - Slurry je eine weitere 1:1 Verdünnung anaerob in Serumvials (100 ml) durchgeführt, die Proben mit Butylstopfen und Aluminiumcrimps versiegelt. Methankonzentrationen wurden in definierten Zeitabständen über einen Zeitraum von 129 Tagen (Mitte Mai) und 51 Tagen (Ende Juli) wie in *Methankonzentration zum Zeitpunkt $t = 0$* beschrieben, bestimmt. Die Lagerung erfolgte liegend im Dunkeln. Am Tag 82 des Ansatzes von Mitte Mai wurde in alle Proben mit sulfathaltigem Medium das nicht-kompetitive Substrat Methanol (je 500 μl , 10 mM) eingespritzt [89].

2.5.4 Benthische Stickstofffixierung

Die Bestimmung benthischer Stickstofffixierungsraten geschah über Acetylen-Reduktion (ARA = Acetylen Reduktion Assay). Das die Stickstofffixierung katalysierende Enzym Nitrogenase hat eine geringe Spezifität für Distickstoff und ist so in der Lage, andere dreifach gebundene kleine Moleküle zu binden. Acetylen wird gegenüber Distickstoff präferenziert und Ethylen gebildet [44], [108]. Ein Sedimentkern [a] von Anfang Oktober (09.10.) wurde in 6 Tiefenabschnitten (0 - 2; 2 - 5; 5 - 10; 10 - 15; 15 - 20; 20 - 30 cmbsf) sektioniert und anaerob (Begasung mit N₂ reinst.) in Triplikaten (+ je eine Kontrolle) je 10 ml mit abgeschnittenen Spritzen in 30 ml Serumflaschen (vorgewaschen HCL, 7 %) transferiert, mit Butylstopfen abgedichtet und mit Aluminiumdeckel versiegelt. Nach erfolgter Begasung (Überdruck, ca. 0,1 mbar) wurde über den Butylstopfen je 2 ml Acetylen (Rezeptur im Anhang) eingespritzt, die Kontrollen blieben unbehandelt. Dann wurden in definierten Zeitabschnitten je 1 ml Gasphase entnommen und bis zur Analyse in 2 ml Vacutainer (BD, + je 1 ml (N₂ reinst.) dunkel bei 4 °C aufbewahrt. Bestimmt wurde das biotisch produzierte Ethylen durch Injektion von je 100 µl Gasvolumen in einen Gaschromatographen (Shimadzu GC-14A) bestückt mit einer Q-Plot-Säule (L = 30 m, Ø_I = 0,25 mm). Die Trägergase waren Helium (UN1046, verdichtet; 30 ml · min⁻¹), synthetische Luft (5,0; KW-frei; 20,5 % O₂ in (N₂; 300 ml · min⁻¹) und Wasserstoff (H₂-Generator PG H₂ 100; Schmidlin - DBS AG; 30 ml · min⁻¹), die Säulentemperatur lag bei 100 °C. Standards waren 25 ppm, 50 ppm und 100 ppm.

3 Ergebnisse

3.1 Hydrographische Bedingungen und Witterung

Die Wassertiefe schwankte zwischen den Messtagen in einem Bereich von 6 bis 27 cm, tendenziell zunehmend mit dem Jahresfortschritt. Die Wasserspiegelschwankungen veränderten sich mit vorherrschenden Witterungsbedingungen. So korrelierte vermutlich ein geringer Wasserstand am Messtag Mitte Mai mit Südwestwind (Landwind), höhere Wasserstände wie z.B. Anfang und Ende Juli entstanden mit Westwinden (Seewind). Zwischen den beiden Messtagen Ende Juli (28.07. und 30.07) drehte der Wind von West auf Südost, der hydrographische Druck minimierte den Wasserstand um 6 cm (Quelle Wetterdaten: Messstation Leuchtturm, IFM-GEOMAR, Kiel). Grundsätzlich wurden die höchsten Salinitäten an den Tagen mit dem geringsten Wasserstand determiniert (13.05. und 08.06.). Im September und Oktober korrelierten hohe Wasserstände und geringe Salinitäten mit verstärktem Niederschlag. Der Temperaturverlauf des Wasserkörpers sowie des Oberflächensediments zeigt hier einen jahreszeitlichen Verlauf mit den niedrigsten Temperaturen im Frühling und Herbst, den höchsten im Sommer (Tab. 3.1, S. 34).

Tab. 3.1: Wassertiefe, Wassertemperatur, Sedimenttemperatur und Salinität (Wasser) an den Probestagen.

Datum		13.05.	08.06.	07.07.	28.07.	30.07.	14.09.	09.10.
Wassertiefe	[cm]	6	11	18	18	12	23	27
Wassertemp.	[°C]	12,4	13,2	21,0	17,9	17,3	12,4	9,0
Sedimenttemp.	[°C]	12,2	13,6	20,4	18,1	17,3	12,1	9,0
Salinität		21	23	-	17	18	16	16

3.2 Sedimentmorphologie

Mitte Mai ($KL = 40\text{ cm}$; Abb. 3.1, A, S. 36 und Abb. 3.2, A, S. 37). Das Sediment war bis 2 cmbsf hellbraun-grünlich gefärbt und hatte eine Porosität von maximal $0,85\text{ WV} \cdot \text{SV}^{-1}$ bzw. eine Dichte von max. $1,43\text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Eine rein schwarze, stark nach Sulfid riechende Schicht folgte bis 23 cmbsf, welche darunter sukzessive stärker werdend mit grauen Flecken durchsetzt war; bis zum tiefsten beprobten Horizont nahm die Porosität kontinuierlich ab auf $0,40\text{ WV} \cdot \text{SV}^{-1}$ bzw. die Dichte zu auf $1,96\text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Sedimenthabitate von Fauna (z.B. Wurmgänge) waren hellbraun ummantelt und wurden bis in eine Tiefe von ca. 11 cm festgestellt. Gesichtet wurden v. a. Polychaeten (*Nereis sp.*) und Mollusken z.B. (*Mya sp.*).

Anfang Juni ($KL = 43\text{ cm}$; Abb. 3.1, B, S. 36). Die hellbraun-grünliche Färbung war bis 1,5 cmbsf zu sehen, es folgte zuerst eine graue Schicht mit schwarzen vertikalen Schlieren (ca. 1,5 - 6,5 cmbsf) und dann eine schwarze, stark nach Sulfid riechende Schicht mit vereinzelt und inhomogen verteilten grauen Flecken. Störungen durch Fauna waren sichtbar bis ca. 5,5 cmbsf.

Anfang Juli ($KL = 44\text{ cm}$; Abb. 3.1, C, S. 36) . Viele Wurmlöcher durchsetzten die hellbraun-grünliche Schicht (ca. 0 - 4 cmbsf), dennoch wurden faunistische Gänge nur bis ca. 6 cmbsf gesehen. Ab 4 cmbsf war das Sediment schwarz mit vereinzelt kleinen grauen Inhomogenitäten, die sich ab ca. 23 cmbsf verstärkten. Der Kern roch stark nach Sulfid.

Ende Juli (28.07.: $KL = 47\text{ cm}$ und 30.07.: $KL = 50\text{ cm}$; Abb. 3.1, D + E, S. 36 und Abb. 3.2, B, S. 37). Die Kerne zeigten eine hellbraun - grünliche Schicht zwischen 0,3 - 2 cmbsf bzw. 0,5 - 3,5 cmbsf mit einer dünnen schwarzen Auflage (0,3 bzw. 0,5 cm dick). Letztere könnte ein Artefakt durch die Probennahme darstellen. Ab 2 bzw. 3,5 hatte das Sediment eine stark inhomogen schwarz-graue Färbung, wobei der Abschnitt zwischen 20 und 34 cmbsf verstärkt mit schwarzen Schlieren durchwachsen war. Beide Kerne rochen

stark nach Sulfid. Die Porosität lag an der Oberfläche bei $0,87 \text{ WV} \cdot \text{SV}^{-1}$ und nahm bis zur maximalen Kernlänge um über die Hälfte ($0,35 \text{ VW} \cdot \text{SV}^{-1}$) ab; die Dichte stieg von $1,19 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ (Oberfläche) auf $1,90 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ (maximale Kernlänge) an. Die Korngrößen (Median) lagen in einem Bereich von $0,13$ bis $1,47 \mu\text{m}$ mit Höchstwerten zwischen 10 und 18 cmbsf . Aus Korngrößen berechnete Permeabilitäten lagen zwischen $6,0 \cdot 10^{-20}$ und $2,8 \cdot 10^{-16} \cdot \text{m}^2$, ebenso mit einem starken Anstieg zwischen 10 und 18 cmbsf .

Mitte September ($KL = 41 \text{ cm}$; Abb. 3.1, F, S. 36). Die oberen 3 cm waren hellbraun. Es folgte ein schwarz-grau melierter (+ horizontale Schlieren) Abschnitt, der stark nach Sulfid roch. Wurmgangartige Sedimentstörungen wurden bis 21 cmbsf erfasst; diese wurden von der Oberfläche ausgehend bis ca. 5 cmbsf hellbraun ummantelt.

Anfang Oktober ($KL = 29 \text{ cm}$; Abb. 3.1, G, S. 36). Eine ca. 4 cm dicke hellbraune Schicht hatte eine ca. $0,3 \text{ cm}$ dicke schwarze Auflage und war inhomogen verteilt von einzelnen schwarzen vertikalen Schlieren durchzogen. Darunter folgte ein schwarzer Abschnitt mit vereinzelt grauen Flecken. Der Kern roch stark nach Sulfid.

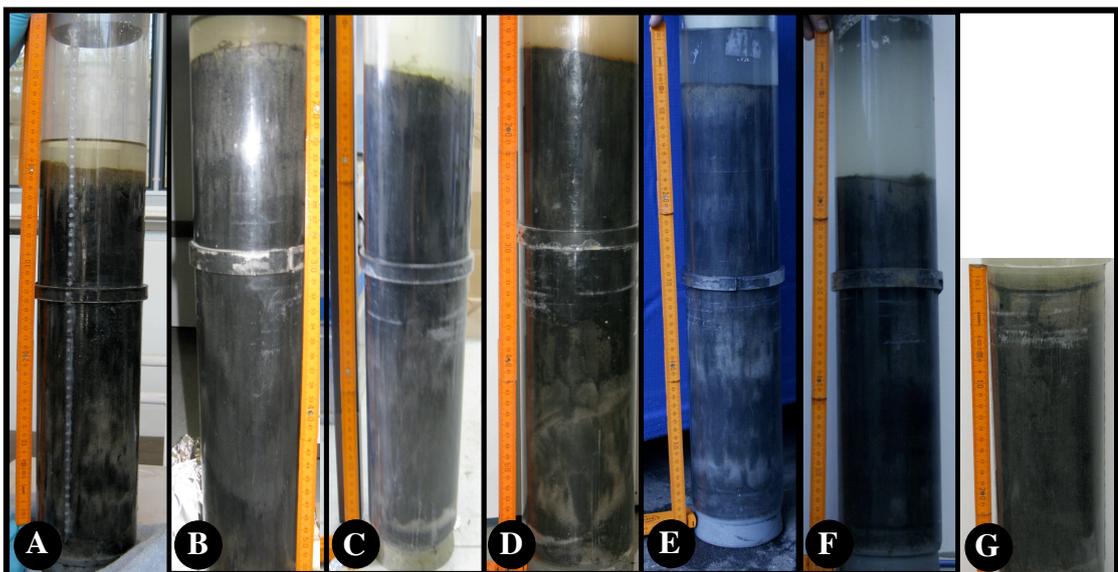


Abb. 3.1: Profilmorphologie des beprobten Sediments: **A** Mitte Mai ($KL = 40 \text{ cm}$), **B** Anfang Juni ($KL = 43 \text{ cm}$), **C** Anfang Juli ($KL = 44 \text{ cm}$), **D** Ende Juli (28.07.; $KL = 47 \text{ cm}$), **E** Ende Juli (30.07.; $KL = 50 \text{ cm}$), **F** Mitte September ($KL = 41 \text{ cm}$), **G** Anfang Oktober ($KL = 29 \text{ cm}$); Kerne [a] + Butylstopfen; Aufnahmen max. 1 h nach Probennahme (H. S. Weber).

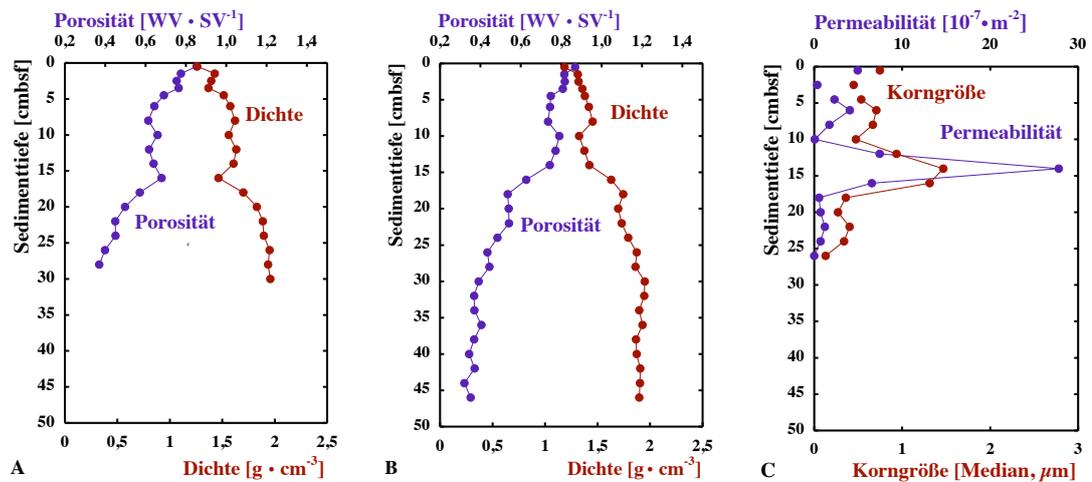


Abb. 3.2: Tiefenprofile von Porosität und Dichte: **A** Mitte Mai und **B** Ende Juli; Tiefenprofil von Permeabilität und Korngröße (Median): **C** Ende Juli; WV = Wasservolumen, SV = Sedimentvolumen.

3.3 Mikroprofilierungen

3.3.1 Sauerstoff

Anfang Juni (Abb.3.3, A, S. 38). Die Sauerstoffkonzentrationen der Sedimentoberfläche lagen zum Zeitpunkt der ersten beiden Messungen (*ex situ*, ca. 30 min und 45 min nach Probennahme, RT = 22 °C) bei 126 und 138 μM (ca. 51 bzw. 56 % Sättigung). Innerhalb des Sediments nahm der Sauerstoffgehalt beim ersten Profil zuerst leicht zu auf 132 μM (bei 3,1 mmbsf) und dann stark ab; er erreichte seine Penetrationstiefe bei 7,8 mmbsf. Das zweite Profil erfuhr einen leichten Anstieg auf 140 μM (1,1 mmbsf), seine Penetrationstiefe lag bei 6,0 mmbsf.

Anfang Juli (Abb.: 3.3, B, S. 38). Zwei Messungen an der Oberfläche ergaben Konzentrationen von 12 und 15 μM bzw. eine Sättigung von 5 und 7 % (*ex situ*, ca. 30 und 45 min nach Probennahme, RT = 21 °C). Die Konzentration des ersten Profils sank mit der Tiefe zuerst ab (0,4 μM bei 2,8 mmbsf), stieg dann rapide an (auf 32 μM bei 3,9 mmbsf), sank wieder (0,2 μM bei 5,4 mmbsf), um dann wieder langsam seine Konzentration zu erhöhen (5,7 μM bei 16,8 mmbsf). Bei der maximalen Messtiefe von 30 mm wurde eine Sauerstoffkonzentration von 3,1 μM detektiert. Das zweite Profil vernahm einen ähnlichen Verlauf:

einem anfänglichem Sinken seiner Konzentration folgte ein rapider Anstieg (auf $67,7 \mu\text{M}$ bei $3,2 \text{ mmbsf}$), dann ein Fallen und relativ konstante Werte ab $4,9 \text{ mmbsf}$ (Werte zwischen 0 und $2 \mu\text{M}$). Die vermeindliche Penetrationstiefe lag bei $16,2 \text{ mmbsf}$; allerdings waren zwischen $35,8$ und 40 mmbsf Sauerstoffkonzentrationen bis ca. $1,2 \mu\text{M}$ messbar.

Ende Juli (Abb.: 3.3, C, S. 38). Die höchste Konzentration des Überstandswassers lag bei $174 \mu\text{M}$ (ca. 71% Sättigung). Die Konzentrationen des Oberflächensediments der beiden bei Beleuchtung gemessenen Profile lagen bei ca. 143 und $93 \mu\text{M}$ (59 und 38% Sättigung). Die Konzentrationsverläufe zeigten schnelle Abnahmen mit der Tiefe, Penetrationstiefen lagen bei $1,5$ bzw. $1,4 \text{ mmbsf}$. Die diffusiven Sauerstoffaufnahmen (DOU) der diffusiven Grenzschicht (ca. $0,5 \text{ mm}$ dick) waren $593 \mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{Tag}^{-1}$ und $949 \mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{Tag}^{-1}$. Die diffusive Grenzschicht wurde während der Messungen gestört, nur die erste Messung lieferte eine Annäherung an *in situ* - Bedingungen.

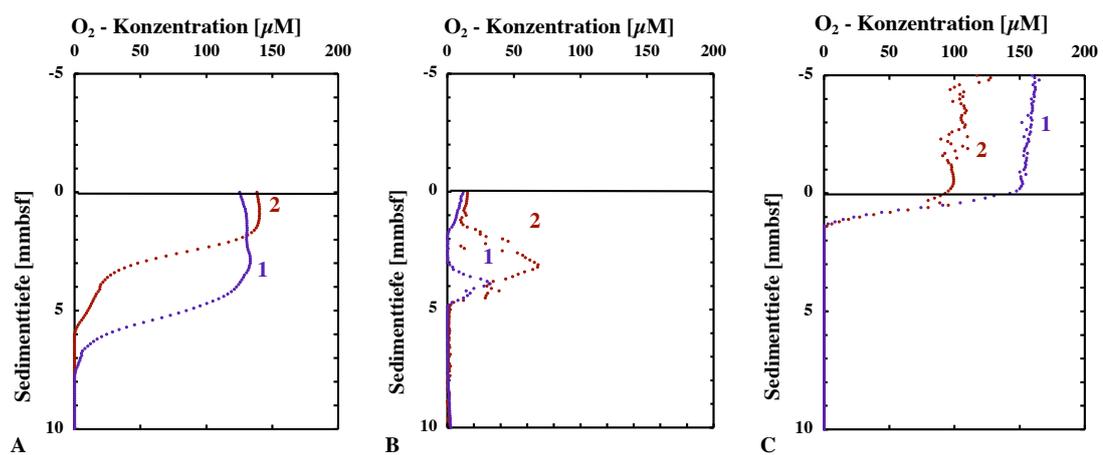


Abb. 3.3: *Ex situ* Mikroprofile von Sauerstoff: **A** Anfang Juni, **B** Anfang Juli und **C** Ende Juli; 1, 2 = n Messung; ca. $30 - 45 \text{ min}$ nach Probennahme.

3.3.2 pH-Wert

Anfang Juni (Abb. 3.4, A, S. 39). Zwei Profile zeigten Oberflächenwerte von $7,88$ und $7,95$. Dem gleichen Trend folgend, nahmen die Werte erst ab ($7,67$ bei $5,1 \text{ mmbsf}$ bzw. $7,7$ bei $4,1 \text{ mmbsf}$), dann zu ($7,75$ bei $8,8 \text{ mmbsf}$ und $7,75$ bei $6,7 \text{ mmbsf}$), ab ($7,72$ bei $13,5 \text{ mmbsf}$ und $7,67$ bei $11,5 \text{ mmbsf}$) und wieder zu ($7,80$ bzw. und $7,76$ bei 20 mmbsf).

Anfang Juli (Abb. 3.4, B, S. 39). Die beiden pH - Profile unterschieden sich in ihrem Verlauf voneinander und in ihrem Bereich von denen von Mitte Juni. Ihre Oberflächenwerte lagen bei 7,09 und 6,99. Das erste Profil zeigte zuerst eine Zunahme auf 7,19 bei 2,8 mmbsf, wurde durch eine Abnahme auf 7,07 bei 6,1 mmbsf abgelöst, stieg dann wieder auf 7,28 bei 13,1 mmbsf und nahm dann stetig ab auf 7,06 bei 30 mmbsf. Das zweite Profil zeigte zuerst eine zarte Netto - Abnahme auf 6,95 bei 14,6 mmbsf, gefolgt von einer rapiden Abnahme auf 6,46 bei 30 mmbsf.

Ende Juli (Abb. 3.4, C, S. 39). Die Profilierung ergab keinen klaren Verlauf, aber in der Tendenz eine Zunahme mit der Tiefe. In den oberen 4 cm des Sediments wurde ein Maximum von 8,10 und ein Minimum von 7,38 (bei 1 mmbsf) erreicht.

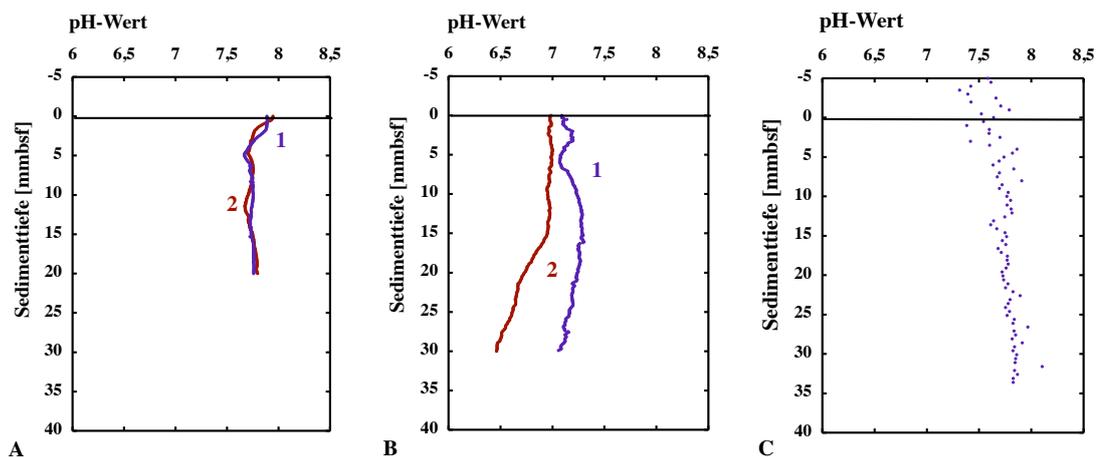


Abb. 3.4: *Ex situ* Mikroprofile von pH-Wert: **A** Anfang Juni, **B** Anfang Juli und **C** Ende Juli; 1,2 = n Messung.

3.3.3 Redox-Potential.

Anfang Juni (Abb. 3.5, A, S. 40). Das höchste Redox-Potential war an der Oberfläche (ca. 360 mV). Es nahm steil ab auf -26,4 mV bei 16,3 mmbsf. Der Null-Punkt lag zwischen 16,2 und 16,3 mmbsf, wo ein Sprung von ca. $69 \text{ mV} \cdot 100 \mu\text{m}^{-1}$ zu verzeichnen war. Zunächst folgte ein erneuter geringer Anstieg mit einem sich an Null annähernden Potential (bei 17,1 mmbsf) und wurde schließlich durch einen sprunghaften Fall auf -104,4 mV bei

17,6 mmbsf abgelöst. In 19,6 mm Tiefe (Profilende) wurde ein Wert von ca. -34 mV gemessen.

Ende Juli (Abb. 3.5, B, S. 40). Zwei Profilierungen ergaben Oberflächenspannungen von ca. 179 bzw. ca. 140 mV. Beide Profile zeigten einen starken Abfall auf den Tiefpunkt von ca. 81 mV bei 6,9 mmbsf bzw. ca. 76 mV bei 11,2 mmbsf. Nach einem wiederholten Anstieg auf ca. 99 mV bei 12,4 mmbsf bzw. 95 mV bei 16,9 mm Tiefe verloren sich die Profile in einem unklaren Verlauf; beide verließen im Messbereich von 0 bis 40 mm nicht den positiven Redox-Potential-Bereich.

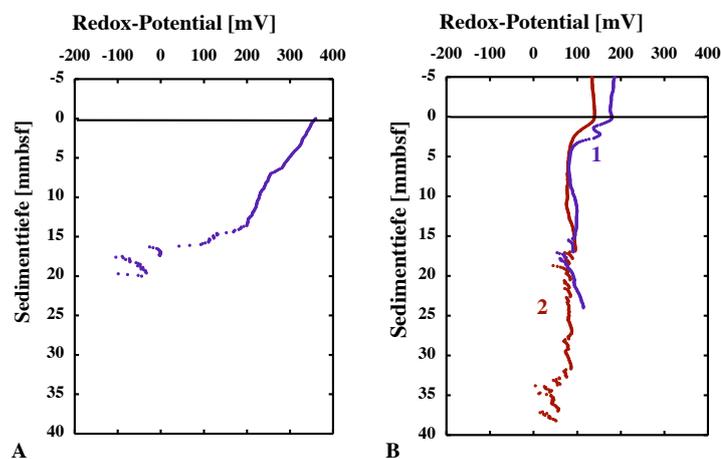


Abb. 3.5: *Ex situ* Mikroprofile von Redox-Potential: **A** Anfang Juni und **B** Ende Juli; 1,2 = n Messung

3.3.4 Schwefelwasserstoff.

Ende Juli (Abb. 3.6, S. 41). Die oberen 15 cm zeigen konstant Werte zwischen ca. 63 und 97 μM . Folgend stiegen die Werte stark an und erreichten ihren Höhepunkt von 2489 μM in ca. 35,8 cmbsf, ohne danach insgesamt abzufallen (Messlänge ca. 43 cm).

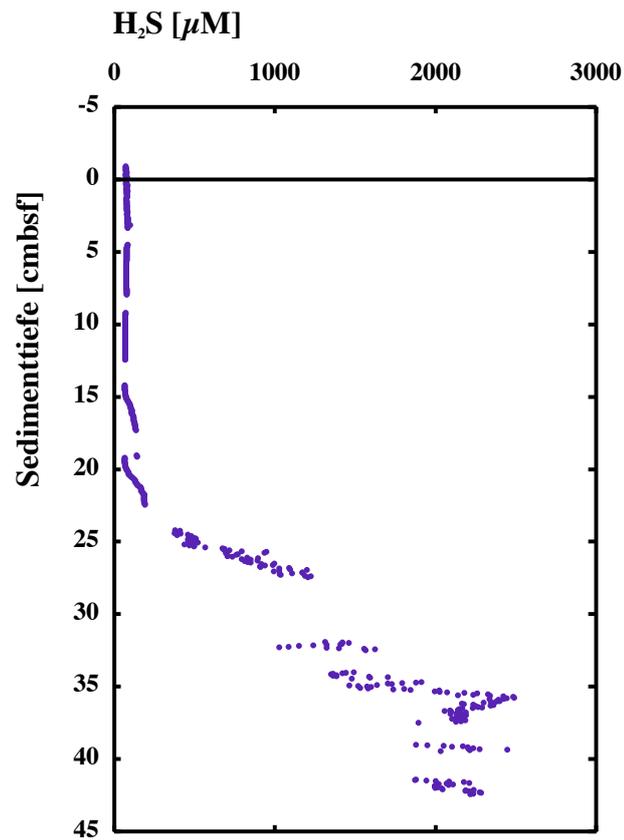


Abb. 3.6: *Ex situ* Mikroprofil von Sulfid, Ende Juli.

3.4 Biogeochemie des Wasserkörpers und des Sediments

3.4.1 Partikulärer organischer Kohlenstoff und Stickstoff (Wasserkörper), organischer Kohlenstoff (Sediment)

Wasserkörper: Partikulärer organischer Kohlenstoff und Stickstoff. Mitte Mai hatte der Wasserkörper eine Konzentration an partikulärem organischem Kohlenstoff (POC) von $8,51 (\pm 0,33) \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ und Stickstoff (PON) von $0,68 (\pm 0,09) \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$. Die POC-Konzentrationen lagen Ende Juli bei $8,66 (\pm 1,58) \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ und PON bei $1,31 (\pm 0,13) \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$. Mitte Mai war das Verhältnis von POC zu PON 12,5, Ende Juli lag es bei 6,6.

Sediment: Organischer Kohlenstoff (*Abb. 3.7, A + B, S. 44 und Abb. 3.8, A, S. 45*). Mitte Mai lag der Anteil organischen Kohlenstoffs (C_{org}) im Sediment bei 0,05 - 3,01 % ($0,24 - 19,27 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$).

Die Tendenz war insgesamt mit der Tiefe abnehmend, allerdings mit Spitzen bei je 2,5 cmbsf ($2,56 \%$; $18,35 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$) und bei 10 cmbsf ($3,01 \%$; $19,27 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$). Die Quantifizierungen von C_{org} von Ende Juli zeigten zunächst einen Anstieg mit der Tiefe gefolgt von einer rapiden Abnahme. Der Maximalwert befand sich bei 8 cmbsf mit einem Anteil von $5,73 \%$ ($39,42 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$), der Minimalwert lag mit $0,35 \%$ ($1,79 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$) bei 30 cmbsf). Über eine Tiefe von 0 - 20 cmbsf integriert, hatte das Sediment von Mitte Mai eine C_{org} -Konzentration von $2463,4 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2}$, Ende Juli waren es $3602,0 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2}$.

3.4.2 Chlorophyll *a* und Chlorin-Index.

Die Chlorophyll *a* (Chl *a*)-Konzentration des Wasserkörpers lag Mitte Mai bei $92,93 (\pm 35,42) \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$, die Konzentration des Oberflächensedimentes (0 - 1 cmbsf) war bei $30,08 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Chl *a*-Extraktionen von Ende Juli ergaben die Konzentration im Wasserkörper von $68,23 (\pm 6,09) \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ und einen Oberflächenwert des Sediments von $28,24 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Sedimentäre Chl *a*-Konzentrationen bieten ein anerkanntes Maß für die Ablagerung von Algenmasse. Im weiteren Verlauf entsprachen sich die Profile der beiden Messtage: unterhalb der Oberfläche nahmen die Konzentrationen mit der Tiefe rapide ab auf Minimalwerte

von 2,36 bzw. 1,87 $\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ (Mitte Mai bzw. Ende Juli), zeigten aber jeweils eine zweite Chl *a*-Spitze in einer Tiefe von 18 - 22 cm (maximal 16,44 bzw. 20,42 $\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$). Der Chlorin-Index als Maß für die Frische des organischen Materials zeigte im Vergleich zum Chl *a* - Profil ein inverses Verhalten und war insgesamt Mitte Mai bzw. Ende Juli sehr gering (max. 0,43 bzw. 0,45). Das organische Material war sehr frisch und zwar durch die gesamte Sedimentsäule hindurch. Am geringsten waren die Indizes im Wasserkörper (0,16 bzw. 0,15), gefolgt von den Oberflächenschichten (0 - 1 cmbsf: 0,22 an beiden Tagen) und der zweiten Chl *a* - Spitze (18 - 22 cmbsf: ca. 0,28 bzw. ca. 0,25) (*Abb. 3.7, A + B + C + D, S. 44*). Eine Integration über das Tiefenintervall 0 - 20 cmbsf ergab eine Chl *a* - Konzentration von 2672,4 $\text{mg} \cdot \text{m}^{-2}$ für Mitte Mai und 2531,6 $\text{mg} \cdot \text{m}^{-2}$ für Ende Juli.

3.4.3 Gesamtkohlenstoff, Stickstoff, Schwefel

Mitte Mai lag der Anteil des Gesamtkohlenstoffs (TC) am Sediment zwischen 0,29 und 3,24 % (1,50 - 23,23 $\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$). Stickstoff (N) hatte Anteile zwischen 0,04 und 0,35 % (0,2 - 2,55 $\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$), Schwefel (S) wurde im Bereich von 0,08 und 0,75 % (0,41 und 5,29 $\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$) gemessen. Die Tendenz war bei allen 3 Kenngrößen mit der Tiefe abnehmend, mit mehr (TC) oder weniger (N, S) großen Schwankungsbereichen. An beiden Messtagen war ein Teil des gebundenen TC anorganisch, ab ca. 17 cmbsf entsprach an beiden Messtagen der C_{org} -Gehalt in etwa dem TC-Gehalt (*Abb. 3.8, A + B, S. 45*).

Ende Juli hatte das Sediment einen TC-Gehalt von 0,19 - 7,32 % (1,04 - 50,39 $\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$). Der Anteil von N lag bei 0,04 - 0,59 % (0,21 - 4,50 $\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$) und der von S im Bereich von 0,07 und 1,35 % (0,36 - 9,28 $\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$). Der Verlauf zeigte wie bei C_{org} auch bei TC und N stark ausgeprägt, bei S angedeutet jeweils eine Spitze bei 8 cmbsf, die von der Sedimentoberfläche aus aufgebaut wurde und bis in eine Tiefe von 16 cmbsf bereits gänzlich abgeflacht war und dann konstant bleibende Werte bis in die Messtiefe verzeichnete. (*Abb. 3.8, B, S. 45*). Das Verhältnis von C/N als Maß für den Degradationsfortschritt organischen Materials zeigt an beiden Messtagen keinen klaren Trend. Die Mittelwerte waren Mitte Mai ca. 9 und Ende Juli ca. 10 (*Abb. 3.11, A + B, S.49*).

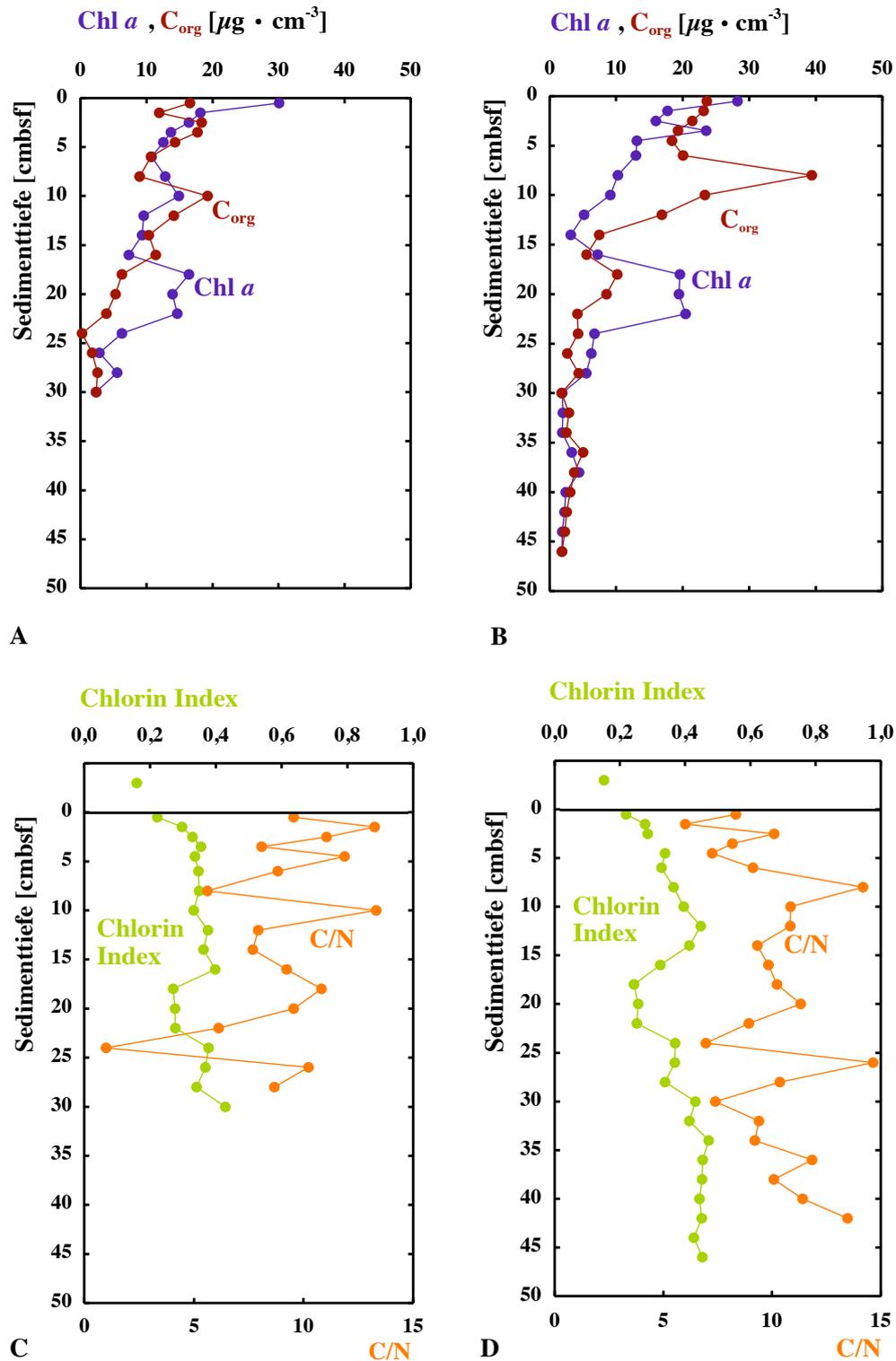


Abb. 3.7: Tiefenprofile von Chl *a*, C_{org} (Festphase): **A** Mitte Mai, **B** Ende Juli; Chlorin-Index und C/N-Verhältnis (Festphase): **C** Mitte Mai, **D** Ende Juli; Chl *a* = Chlorophyll *a*, C_{org} = Organisches Material, C = Kohlenstoff, N = Stickstoff.

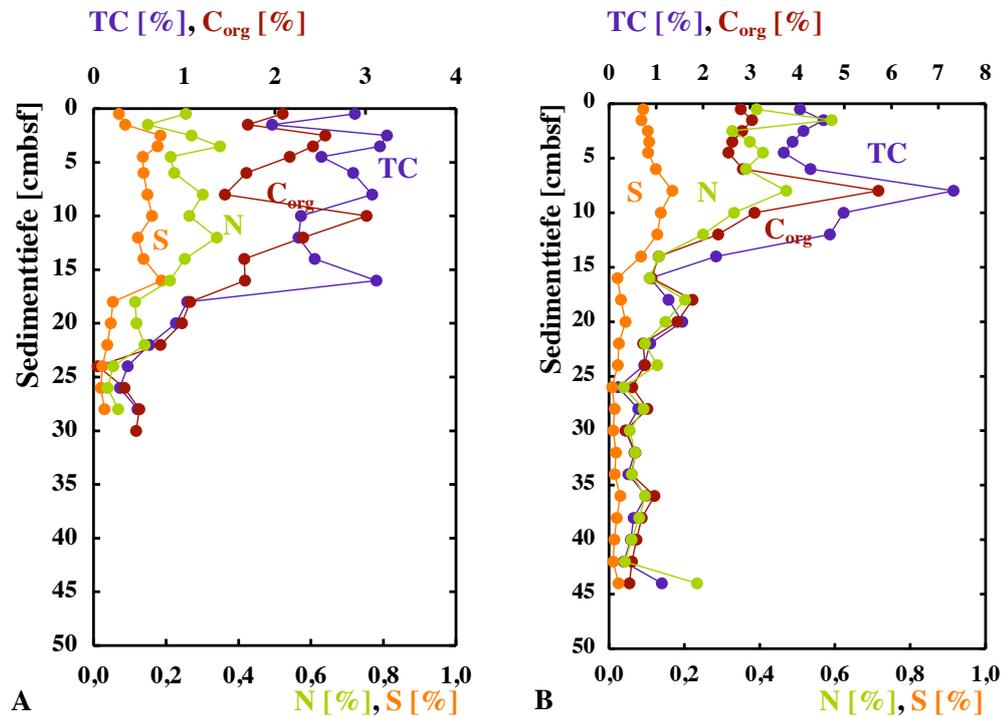


Abb. 3.8: Tiefenprofile von gesamtem (anorganischem + organischem) Kohlenstoff, Stickstoff, Schwefel (Festphase): **A** Mitte Mai, **B** Ende Juli; Tiefenprofile von Chl *a* und C_{org} (Festphase): **C** Mitte Mai, **D** Ende Juli; TC = Gesamtkohlenstoff, C_{org} = Organisches Material, N = Stickstoff, S = Schwefel.

3.4.4 Eisen.

Mit Konzentrationen zwischen $6,7 \mu\text{M} \cdot \text{g TG}^{-1}$ und $200,7 \mu\text{M} \cdot \text{g TG}^{-1}$ für Gesamteisen (Fe_{ges}), war das Sediment als stark eisenhaltig zu betrachten (Salzsäureextraktion). Die geringsten Konzentrationen im Tiefenprofil waren bei ca. 0 - 7 cmbsf, gefolgt von einem enormen Anstieg und zwei Extremwerten von max. $159,3 \mu\text{M} \cdot \text{g TG}^{-1}$ (9 - 10 cm) bzw. $200,7 \mu\text{M} \cdot \text{g TG}^{-1}$ (14 - 16 cmbsf). Zwischen 84 und 98 % lag als reduziertes Eisen (Fe^{2+}) vor, mit den geringsten Anteilen nahe der Oberfläche und den höchsten in der Tiefe. Oxidiertes Eisen (Fe^{3+}) hatte einen Konzentrationbereich von 0 - $3,4 \mu\text{M} \cdot \text{g TG}^{-1}$. Seine höchsten Werte lagen nahe der Oberfläche, die Tendenz mit der Tiefe war abnehmend bis ca. 9 cmbsf. Ein folgender Anstieg der Konzentrationen gipfelte bei 14 - 16 cmbsf ($1,9 \mu\text{M} \cdot \text{g TG}^{-1}$) (Abb. 3.9, A + B, S.46).

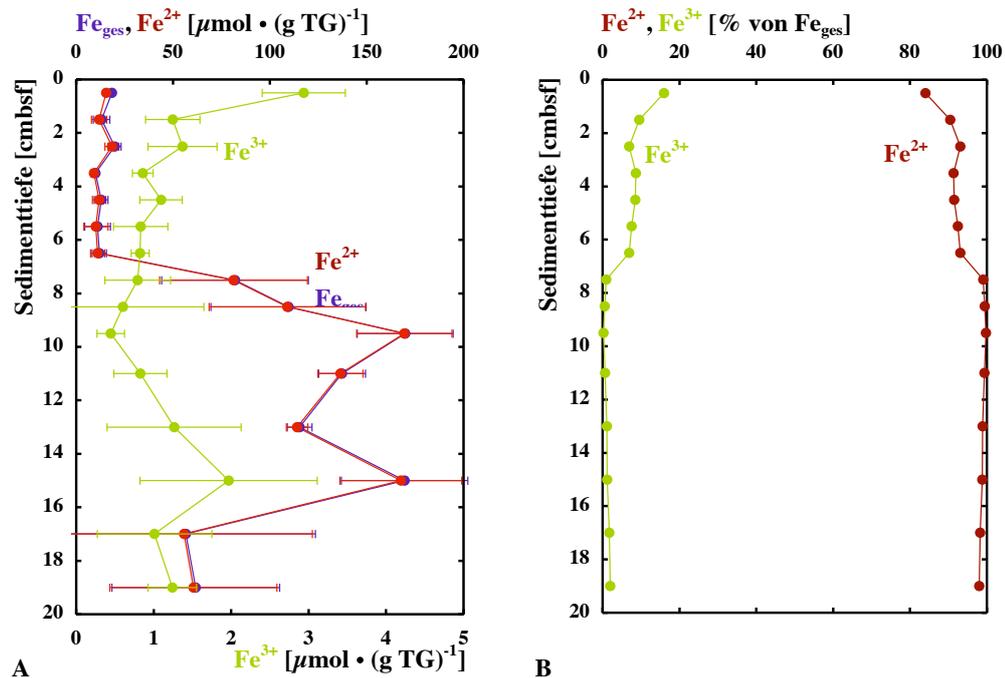


Abb. 3.9: Tiefenprofile von Eisen (Festphase, Salzsäureextraktion): **A** Konzentration von Fe_{ges} , Fe^{2+} , Fe^{3+} ; **B** Prozentualer Anteil von Fe^{2+} und Fe^{3+} an Fe_{ges} , Mitte September; Fe_{ges} = Gesamteisen, Fe^{2+} = reduziert Eisen, Fe^{3+} = oxidiertes Eisen.

3.4.5 Ammonium, Nitrat, Nitrit, Phosphat und Silikat.

Gelöstes Ammonium, Nitrit und Nitrat (Abb. 3.10, A + B, 48). Im Wasserkörper lagen die Konzentrationen von Ammonium (NH_4^+) bei $8,94 \mu M$ (Mitte Mai) und $5,74 \mu M$ (Ende Juli). An beiden Messtagen zeigten sie einen ähnlichen Verlauf über die Tiefe, waren aber quantitativ versetzt mit höheren Werten am Messtag Mitte Mai. Die geringsten Konzentrationen befanden sich nahe der pelagisch-benthischen Grenze mit $46,67 \mu M$ (Mitte Mai) bzw. $14,94 \mu M$ (Ende Juli). Ein kontinuierlicher Anstieg bis in eine Tiefe von 15 cm (Mitte Mai: $265,87 \mu M$; Ende Juli: $230,59 \mu M$) wurde gefolgt von einem rapiden Abfall auf $229,06 \mu M$ (bei 21 cmbsf; Mitte Mai) bzw. $158,19 \mu M$ (bei 19 cmbsf, Ende Juli). Ein weiterer leichter Anstieg bis 31 cmbsf (Mitte Mai: $258,65 \mu M$; Ende Juli: $313,20 \mu M$) verlief sich darunter in geringeren Konzentrationen.

Nitrit(NO_2^-)-Konzentrationen lagen im Wasserkörper bei $1,17 \mu M$ (Mitte Mai) und $0,99 \mu M$ (Ende Juli) und in der Oberflächenschicht des Sediments bei $2,24 \mu M$ (Mitte

Mai) bzw. $1,09 \mu\text{M}$ (Ende Juli). Die Sedimentprofile der beiden Messtage ähneln sich in den oberen 25 cm stark durch eine steigende Tendenz mit der Tiefe, aber mit geringfügig höheren Konzentrationen im Profil von Ende Juli. Das Profil von Mitte Mai erreichte bei 25 cmbsf seinen Maximalwert ($5,20 \mu\text{M}$) und wies darunter einen sinkenden Konzentrationsverlauf auf. Demgegenüber folgt das Profil von Ende Juli dem angelegten Trend und erreichte in der maximalen Sedimenttiefe (41 cmbsf) einen Wert von $7,42 \mu\text{M}$ (der Maximalwert wurde mit $8,49 \mu\text{M}$ bei 29 cmbsf erreicht).

Bedingt durch eine gerätespezifische systematische Messstörung liefert die Nitrat(NO_3^-)-Bestimmung keinen quantitativ auswertbaren Datensatz. Dennoch kann vermutet werden, dass die Konzentrationen von Ende Juli insgesamt über die Sedimentsäule hinweg leicht höher lagen als Mitte Mai.

Gelöstes Phosphat (*Abb.3.10, C + D, S.48*). Die geringsten Phosphat(PO_4^{2-})-Konzentrationen befanden sich im Wasserkörper (Mitte Mai: $3,43 \mu\text{M}$; Ende Juli: $17,71 \mu\text{M}$). An beiden Messtagen stiegen die Konzentrationen mit der Tiefe auf Maximalwerte bei 23 cmbsf (Mitte Mai: $92,41 \mu\text{M}$; Ende Juli: $218,93 \mu\text{M}$), es folgte wiederum eine Abnahme. Ende Juli waren die Konzentrationen erhöht und der Tiefengradient deutlich verstärkt.

Gelöstes Silikat (*Abb. 3.10, C + D, S.48*). Die jeweils geringsten Silikat(SiO_2^-)-Konzentrationen hatte der Wasserkörper (Mitte Mai: $22,71 \mu\text{M}$ bzw. Ende Juli: $64,07 \mu\text{M}$). Die Werte beider Messtage zeigen eine stetige Zunahme in den oberen 15 cm und entsprechen sich fast vollständig in den quantitativen Aussagen. Im weiteren Verlauf pendeln Profilwerte von Mitte Mai zwischen $379,34 \mu\text{M}$ und $64,18 \mu\text{M}$, während das Profil von Ende Juli einen zuerst klar abnehmenden Trend bis 31 cmbsf ($208,10 \mu\text{M}$) hatte, und dann insgesamt wieder eine leichte Zunahme mit der Tiefe zeigte.

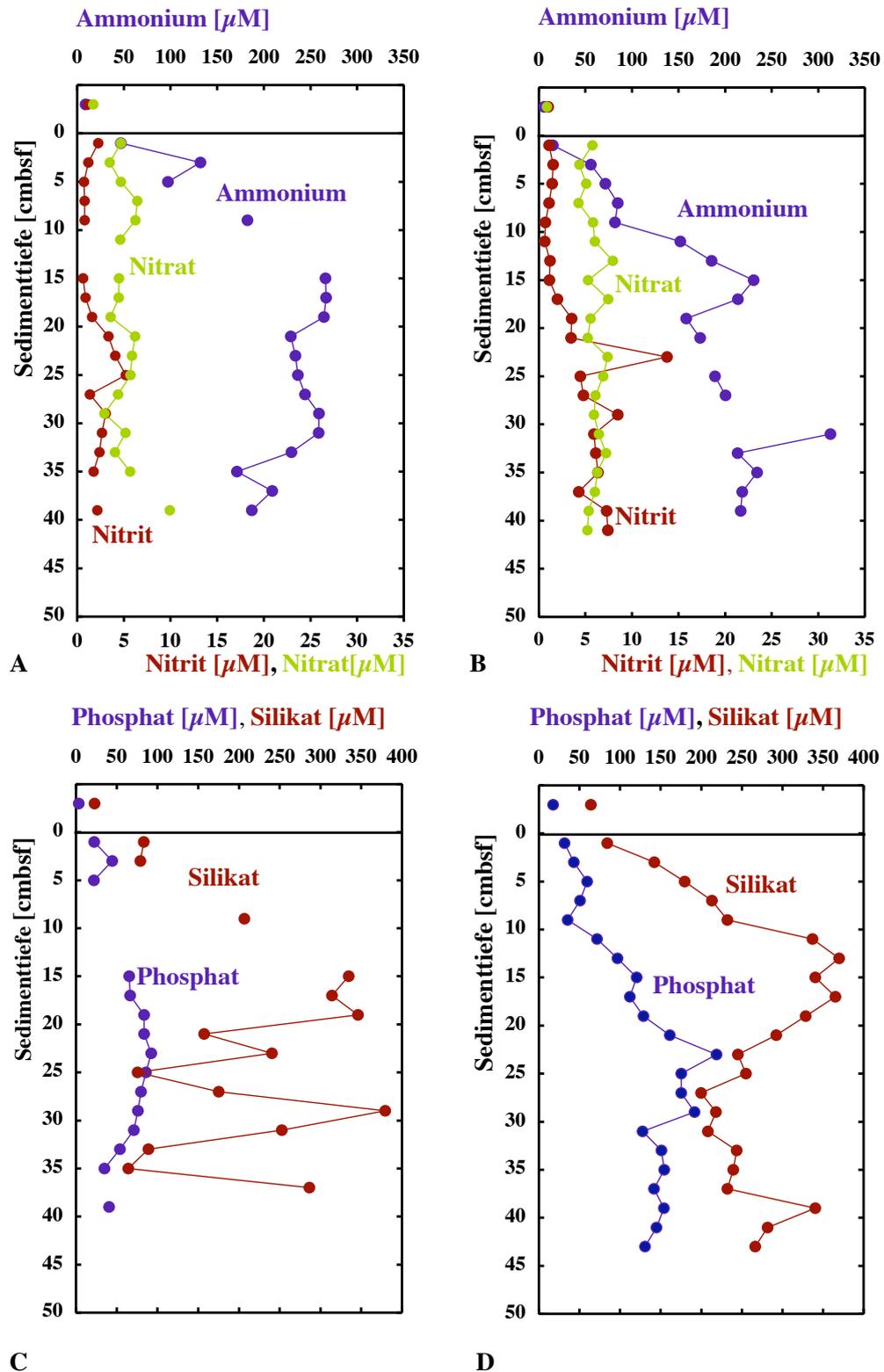


Abb. 3.10: Tiefenprofile von Nährstoffen (Porenwasser, Rhizonextraktion): **A** Mitte Mai: Ammonium, Nitrat und Nitrit, **B** Ende Juli: Ammonium, Nitrat und Nitrit; **C** Mitte Mai: Phosphat und Silikat; **D** Ende Juli: Phosphat und Silikat

3.4.6 Gesamtalkalinität

Die Totale Alkalinität (TA) des Wasserkörpers hat sich im Zeitraum Mitte Mai (5,6 mM) bis Ende Juli (5,7 mM) kaum geändert, zeigt jedoch über den gleichen Zeitraum im Sedimentprofil eine vertikal heterogene Aktivität der Kohlenstoffverwertung. Mitte Mai kam es kaum zu einer Gradientenbildung über die Tiefe: der Minimalwert lag bei 6,0 mM, der Maximalwert bei 8,7 mM. Die oberen 18 cm des Profils von Ende Juli entsprachen dem von Mitte Mai, in den daran anschließenden 5 cm wurde mehr als eine Verdopplung der TA festgestellt (16,1 mM bei 22 - 24 cmbsf), erst gefolgt von einer rapiden Abnahme (6,9 mM bei 28 - 30 cmbsf) und einer rapiden Zunahme (20,7 mM bei 34 - 36 cmbsf). Danach sanken die Werte mit zunehmender Tiefe ab. Beide Profile zeigten ein inverses Verhalten zu den im gleichen Zeitraum gemessenen Sulfatkonzentrationen im Profil (Abb.3.11, A + B, S.49).

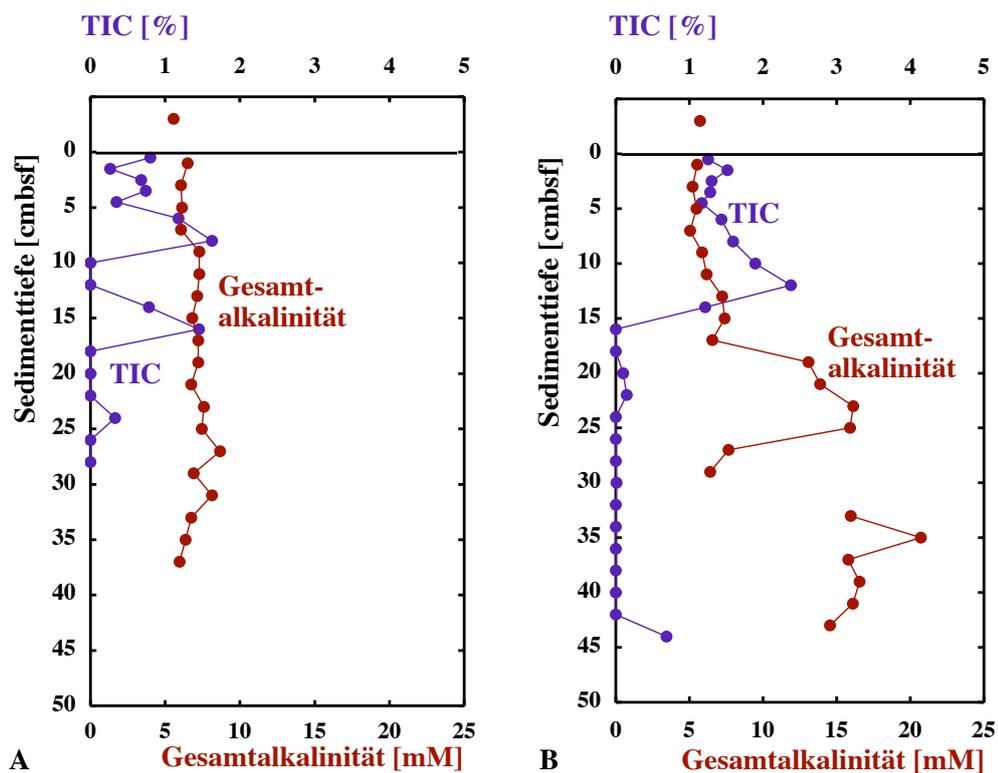


Abb. 3.11: Gesamter anorganischer Kohlenstoff (Festphase), Totale Alkalinität (Porenwasser, Rhizonextraktion): **A** Mitte Mai, **B** Ende Juli.

3.4.7 Methan und Sulfat

Methan (*Abb.3.12, A + B, S. 51*). Das Tiefenprofil der Methan(CH_4)-Konzentrationen veränderte sich zwischen Mitte Mai und Ende Juli mit einer bis zu 20-fachen Zunahme. Mitte Mai waren die Konzentrationen sehr gering, sie lagen im Bereich zwischen 1,23 und 2,43 μM . Es war keine Gradientenbildung erkennbar, mit geringen Schwankungen blieben die Konzentrationen konstant durch die Sedimentsäule hindurch. Demgegenüber konnte Ende Juli eine konstante Zunahme von 3,02 μM (0 - 0,5 cmbsf) bis 40,5 μM (30 cmbsf) determiniert werden, danach erfolgte wieder eine Abnahme auf 12,03 μM bis 40 cmbsf.

Sulfat (*Abb.3.12, A + B, S. 51*). Mitte Mai wurde im Wasserkörper eine Sulfat (SO_4^{2-})-Konzentration von 12,99 mM gemessen, im Sediment Konzentrationen zwischen 9,58 und 12,68 mM. Der Trend war von der Oberfläche bis 13 cmbsf stetig abnehmend auf 9,64 mM, danach leicht zunehmend auf 11,25 mM bei 39 cmbsf. Das Profil von Ende Juli zeigte sich demgegenüber stark verändert: Die Konzentration war insgesamt geringer als Mitte Mai. Im Wasserkörper lag sie bei 11,15 mM, im Sediment zwischen 5,58 mM und 10,48 mM. Der Verlauf mit der Tiefe war zuerst relativ konstant bleibend bis 18 cmbsf (9,79 mM), dann stark abnehmend bis zu einem Tiefpunkt von 5,90 mM (22 - 24 cmbsf). Danach folgte zuerst eine rapide Zunahme bis zu einem Maximum bei 10,12 mM (28 - 30 cmbsf) und dann wieder ein Abfall und weiterer relativ gleich bleibender Konzentrationsverlauf (6,34 mM bei 41 cmbsf). Weder Mitte Mai noch Ende Juli wurde die maximale Eindringtiefe von Sulfat ins Sediment erreicht.

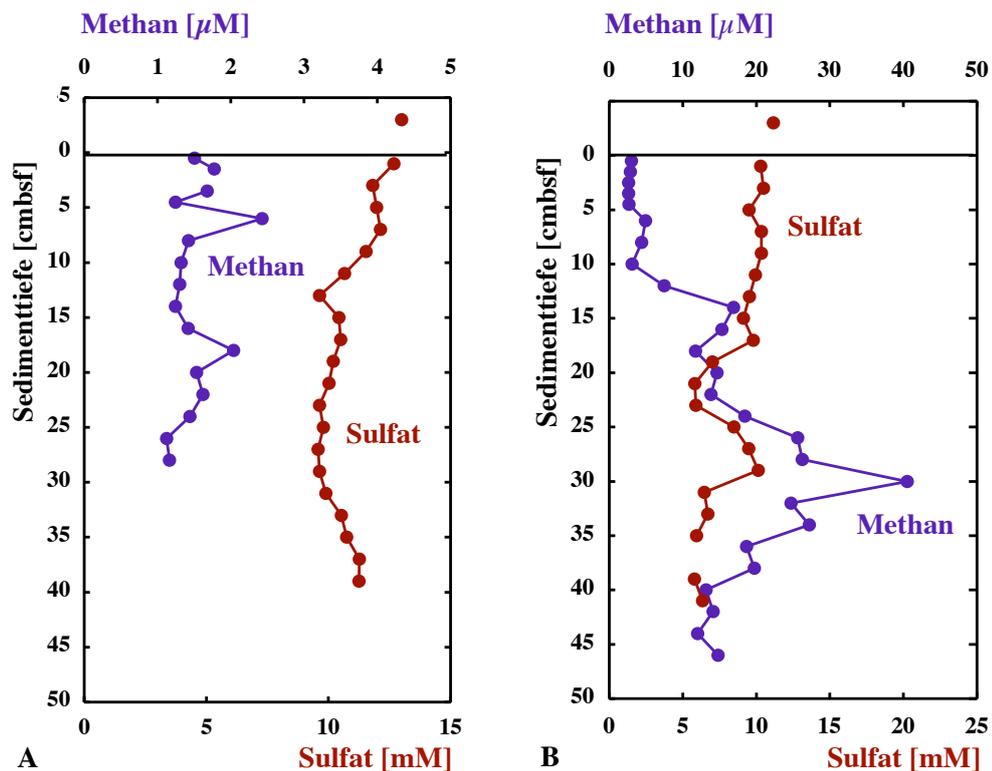


Abb. 3.12: Tiefenprofile von Methan (aus Festphase) und Sulfat (Porenwasser, Rhizonextraktion): **A** Mitte Mai und **B** Ende Juli.

3.5 Prozessraten

3.5.1 potentielle Methanogenese

Methanogenese in sulfatfreiem Medium (Tab. ??, S. ?? und Abb. 3.13, S. 53). Maximalwerte der potentiellen Methanproduktion zeigten sich im sulfatfreien Medium ($MG_{-Sulfat}$) sowohl Mitte Mai als auch Ende Juli im Oberflächenintervall (0 - 3 cmbsf). Mit $471,79 (\pm 26,03) \text{ nmol} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{Tag}^{-1}$ (Mitte Mai) bzw. $399,05 (\pm 213,05) \text{ nmol} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{Tag}^{-1}$ (Ende Juli) waren diese als sehr hoch einzustufen. Es folgte eine steile Abnahme mit der Tiefe, deren Ausprägung Mitte Mai im unteren Drittel, und Ende Juli im oberen Drittel der beprobten Sedimentsäule am stärksten war. Der deutlichste Unterschied über die Zeit wurde zwischen 8 - 11 cmbsf detektiert. Die Raten der jeweils tiefsten beprobten Horizonte waren größtmäßig in beiden Fällen im Bereich der Ansätze mit dem sulfathaltigen Medium ($MG_{+Sulfat}$) einzuordnen (Mitte Mai 29 - 32 cmbsf: $1,86 (\pm 1,40) \text{ nmol} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{Tag}^{-1}$ bzw.

Ende Juli: 34 - 41 cmbsf: $0,81 (\pm 0,13) \text{ nmol} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{Tag}^{-1}$.

Methanogenese in sulfathaltigem Medium (Tab. ??, S. ?? und Abb. 3.13, S. 53). Die Methanogeneseraten zeigten keine ausgeprägte tiefenabhängige Tendenz und insgesamt eine sehr geringe Aktivität. Zwischen Mitte Mai und Ende Juli veränderten sie sich nur minimal, erreichte Maximalwerte waren $2,35 (\pm 0,13) \text{ nmol} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{Tag}^{-1}$ bzw. $2,45 (\pm 1,38) \text{ nmol} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{Tag}^{-1}$. Am 82. Analysetag des Sedimentes von Mitte Mai wurde in die Kulturen das nicht-kompetitive Substrat Methanol zugegeben und sofort eine Reaktion darauf beobachtet. Mit der Tiefe zunehmend lagen die Methanogeneseraten hierbei zwischen $315,60 (\pm 99,00) \text{ nmol} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{Tag}^{-1}$ und $799,01 (\pm 302,04) \text{ nmol} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{Tag}^{-1}$.

Tab. 3.2: Potentielle Methanogeneseraten in $\text{nmol} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{Tag}^{-1}$, Sediment von Mitte Mai und Ende Juli, jeweils mit sulfatfreiem und sulfathaltigem Medium. *Oben:* Mitte Mai, *Unten:* Ende Juli; MG = Methanogenese, -Sulfat = sulfatfreies Medium; +Sulfat = sulfatreiches Medium; * = vor Zugabe von Methanol; ** = nach Zugabe von Methanol; Standardabweichungen in Klammern.

Mitte Mai						
Tiefe [cm]	MG-Sulfat		MG+Sulfat*		MG+Sulfat**	
0 - 3	471,79	(±26,03)	1,99	(±0,75)	315,60	(±99,00)
4 - 7	230,22	(±6,98)	0,50	(±1,01)	291,70	(±65,84)
8 - 11	162,88	(±11,45)	1,42	(±0,49)	474,98	(±62,43)
29 - 32	1,86	(±1,40)	2,35	(±0,13)	799,01	(±302,04)

Ende Juli						
Tiefe [cm]	MG-Sulfat		MG+Sulfat			
0 - 3	399,05	(±213,05)	2,45	(±1,38)		
4 - 11	41,65	(±2,61)	2,27	(±0,11)		
26 - 32	0,72	(±0,01)	0,58	(±0,06)		
34 - 41	0,81	(±0,25)	0,87	(±0,07)		

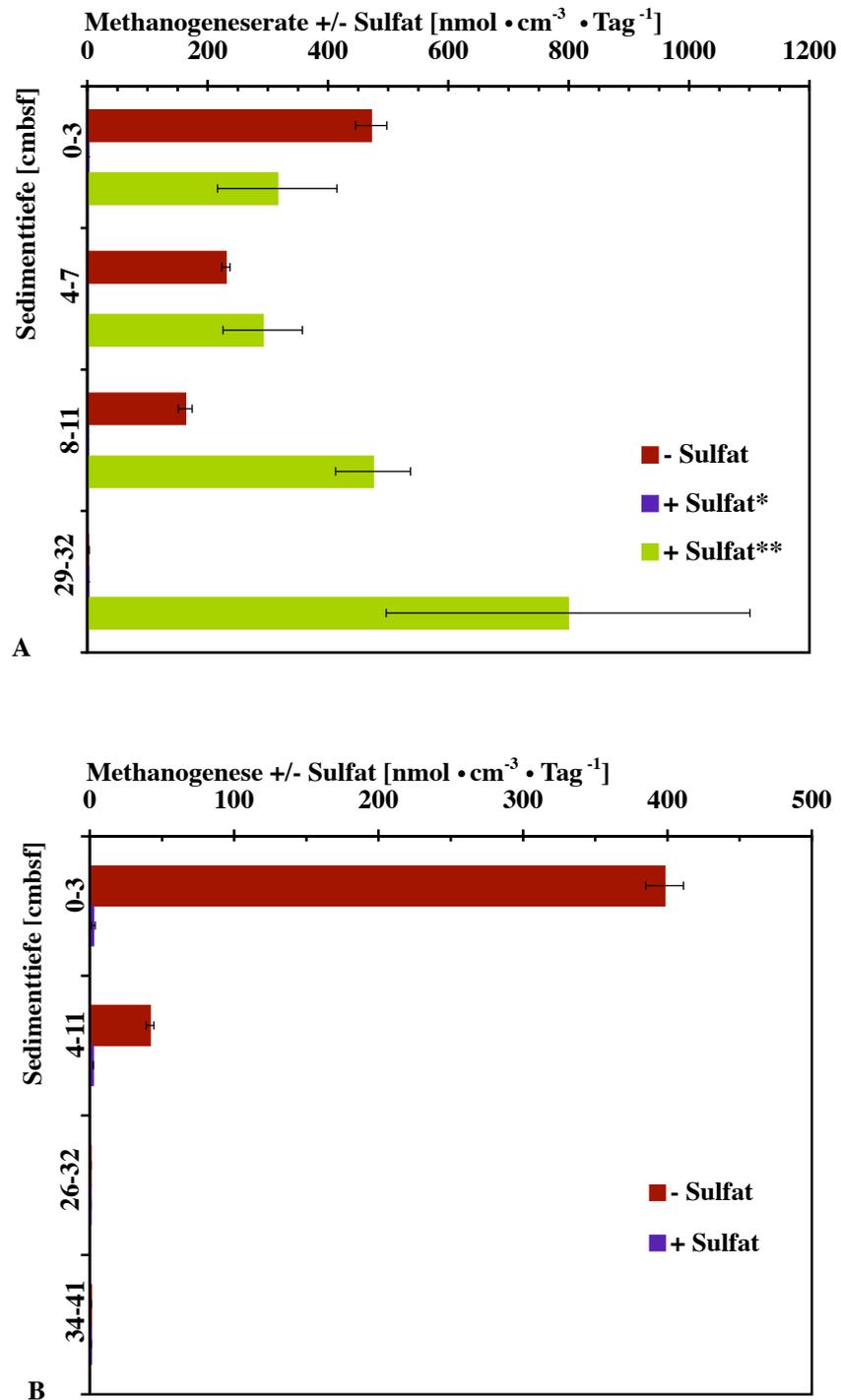


Abb. 3.13: Potentielle Methanogeneseraten in $\text{nmol} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{Tag}^{-1}$, Sediment von Mitte Mai und Ende Juli, jeweils mit sulfatfreiem und sulfathaltigem Medium. **A** Mitte Mai, **B** Ende Juli; MG = Methanogenese, -Sulfat = sulfatfreies Medium; +Sulfat = sulfatreiches Medium; * = vor Zugabe von Methanol; ** = nach Zugabe von Methanol; Balken = Standardabweichungen.

3.5.2 Sulfatreduktion

Mitte Mai wurde eine maximale Sulfatreduktionsrate von $1616 \text{ nmol} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{Tag}^{-1}$ gemessen, die geringste Rate lag bei ca. $111 \text{ nmol} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{Tag}^{-1}$. Alle Parallelen zeigten einen ähnlichen Verlauf: die höchsten Raten waren an der Oberfläche (0 - 1 cmbsf) und nahmen mit der Tiefe ab. Eine starke Heterogenität zeigte sich in einer Tiefe ab 15 cmbsf, wo zwei Replikate in der vorherigen Tendenz verharrten, eine Parallele hingegen einen steilen Anstieg der Raten zu verzeichnen hatte. Letzterer zeigte eine Doppelspitze bei 16 - 17 und 20 - 21 cmbsf mit Raten von ca. $1287 \text{ nmol} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{Tag}^{-1}$ und $1616 \text{ nmol} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{Tag}^{-1}$. Mitte Mai wurde eine Rate von $94,90 (\pm 24,02) \text{ mmol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{Tag}^{-1}$ (integriert über 0 - 20 cmbsf) gemessen (Abb. 3.14, A, S. 54; Tab. 3.3, S. 57).

Die Sulfatreduktionsrate zeigten Ende Juli einen ähnlichen Verlauf wie Mitte Mai. Die höchsten Raten (maximal ca. $1881 \text{ nmol} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{Tag}^{-1}$) waren im Oberflächensediment (0 - 1 cmbsf) und sanken mit der Tiefe (geringste Rate: ca. $61 \text{ nmol} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{Tag}^{-1}$ bei 18 - 19 cmbsf), in der Tiefe wurde kein zweiter Anstieg der Raten detektiert. Ende Juli wurde eine Rate von $91,14 (\pm 38,89) \text{ mmol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{Tag}^{-1}$ (integriert über 0 - 20 cmbsf) gemessen (Abb. 3.14, B, S. 54; Tab. 3.3, S. 57). Es zeigte sich ein signifikanter Unterschied der Stoffwechselraten zwischen den Messtagen im Tiefenintervall von 4 - 8 cmbsf ($p = 0,0066$).

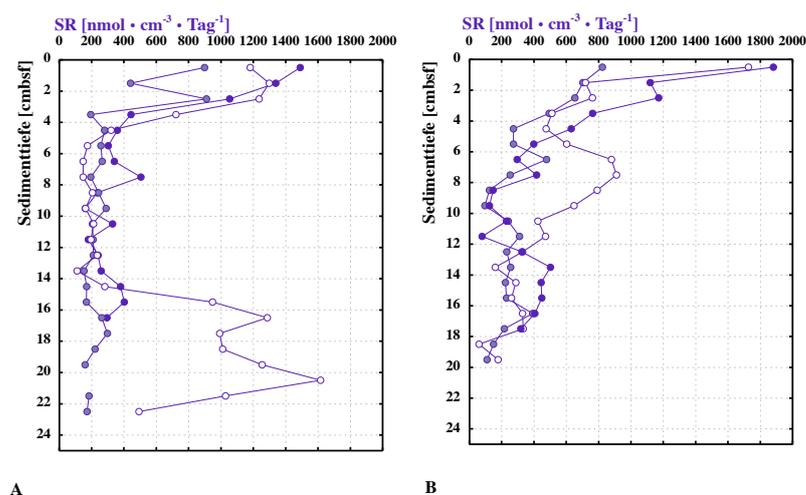


Abb. 3.14: Tiefenprofile von Sulfatreduktionsraten: **A** Mitte Mai, **B** Ende Juli; je drei Parallelen; SR = Sulfatreduktion.

3.5.3 Anaerobe Oxidation von Methan

Maximale Raten der anaeroben Methanoxidation lagen Mitte Mai bei $4,30 \text{ nmol} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{Tag}^{-1}$, die geringsten bei $0,1 \text{ nmol} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{Tag}^{-1}$. Die Tendenz entsprach der der Sulfat-reduktionsraten mit den höchsten Werten an der Oberfläche und sinkenden Werten mit zunehmender Tiefe. Auch hier zeigte sich eine starke Heterogenität in der Tiefe: eine Parallele hatte einen Anstieg der Raten ab 17 cm zu verzeichnen mit einer Spitze bei 19 cmbsf ($4,3 \text{ nmol} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{Tag}^{-1}$), die beiden anderen Parallelen blieben ihrem Trend treu. Es wurde eine Rate von $0,17 (\pm 0,09) \text{ mmol} \cdot \text{mmol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{Tag}^{-1}$ (integriert über 0 - 20 cmbsf) berechnet. AOM entsprach ca. 0,05 - 0,5 % von SR (Abb. 3.15, A, S. 55; Tab. 3.3, S. 57). Mitte Juli konnten maximale AOM - Raten von $0,4 \text{ nmol} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{Tag}^{-1}$ detektiert werden, die geringste war $0,03 \text{ nmol} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{Tag}^{-1}$. Das Profil war im oberen Drittel durch eine verstärkte Heterogenität zwischen den Replikaten geprägt, welche sich mit der Tiefe minimierte. Ein Profil zeigte einen leichten Anstieg bei ca. 15 - 18 cmbsf mit maximal $0,4 \text{ nmol} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{Tag}^{-1}$. Ende Juli wurde eine Rate von $0,02 (\pm 0,02) \text{ mmol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{Tag}^{-1}$ (integriert über 0 - 20 cm) gemessen. AOM entsprach zwischen ca. 0,01 und 0,07 % von SR (Abb. 3.15, B, S. 55; Tab. 3.3, S. 57). Zwischen den beiden Messtagen zeigte sich in allen Tiefenintervallen ein signifikanter Unterschied der Raten (0 - 4 cmbsf: $p = 0,002762$; 4 - 8 cmbsf: $p = 0,006428$; 8 - 12 cmbsf: $p = 0,003399$; 12 - 16 cmbsf: $p = 0$).

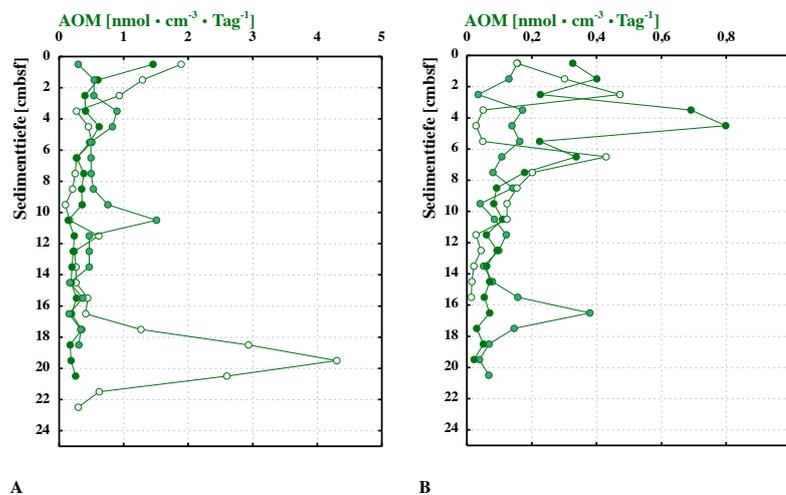


Abb. 3.15: Tiefenprofile von Raten der anaeroben Oxidation von Methan: **A** Mitte Mai, **SR** Ende Juli; je drei Parallelen; AOM = anaerobe Oxidation von Methan.

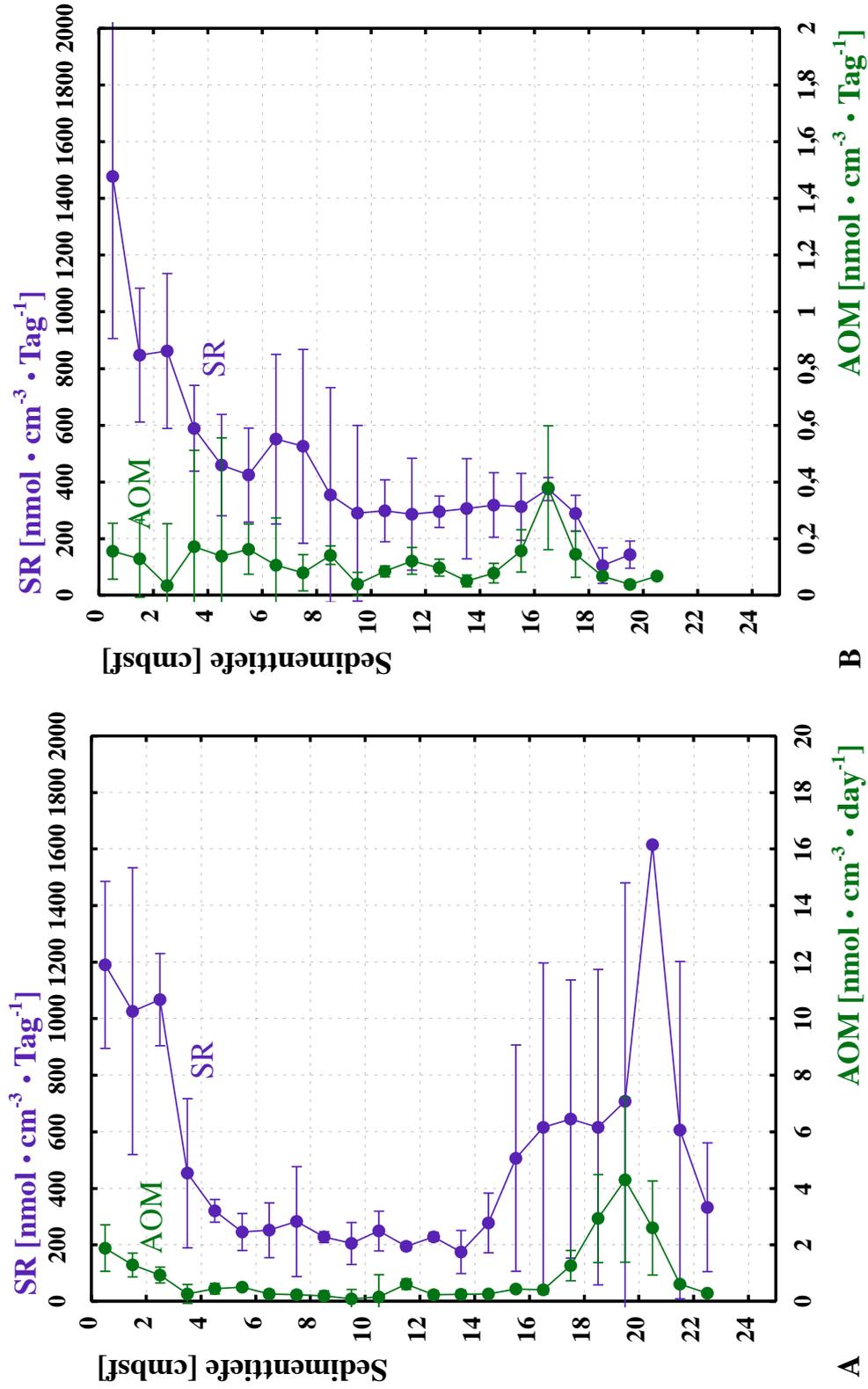


Abb. 3.16: Tiefenprofile von Raten der Sulfatreduktion und der anaerobe Oxidation von Methan: A Mitte Mai, B Ende Juli; SR = Sulfatreduktion, AOM = anaerobe Oxidation von Methan, MW = Mittelwert; Balken = Standardabweichung.

Tab. 3.3: Stoffwechselraten: AOM, SR und $MG_{\pm \text{Sulfat}}$ in $\text{mmol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{Tag}^{-1}$; C_{org} = organisches Material und $\text{Chl } a$ = Chlorophyll a in $\text{mg} \cdot \text{m}^{-2}$; integriert über 0 - 20 cm

	Mitte Mai		Ende Juli	
SR	94,90	($\pm 24,02$)	91,14	($\pm 38,89$)
AOM	0,17	($\pm 0,09$)	0,02	($\pm 0,02$)
$MG_{+ \text{Sulfat}}$	0,27	($\pm 0,12$)	0,41	($\pm 0,07$)
$MG_{- \text{Sulfat}}$	41,18	($\pm 3,05$)	19,65	($\pm 0,81$)
C_{org}	2463,41		3601,97	
$\text{Chl } a$	2672,37		2531,65	

3.5.4 Benthische Stickstofffixierung

Auf die Zugabe von Acetylen erfolgte kein deutlicher Anstieg von Ethylen in den Probenansätzen im Vergleich zu den Kontrollen. Dies lässt darauf schließen, dass zu diesem Zeitpunkt keine signifikante Stickstofffixierung im Marina Wendtorfer Sediment stattgefunden hat. Sehr geringe Zunahmen (allerdings mit relativ hohen Standardabweichungen) könnten als Indiz für eine potentielle Aktivität interpretiert werden (Tab.: 3.17, S. 57).

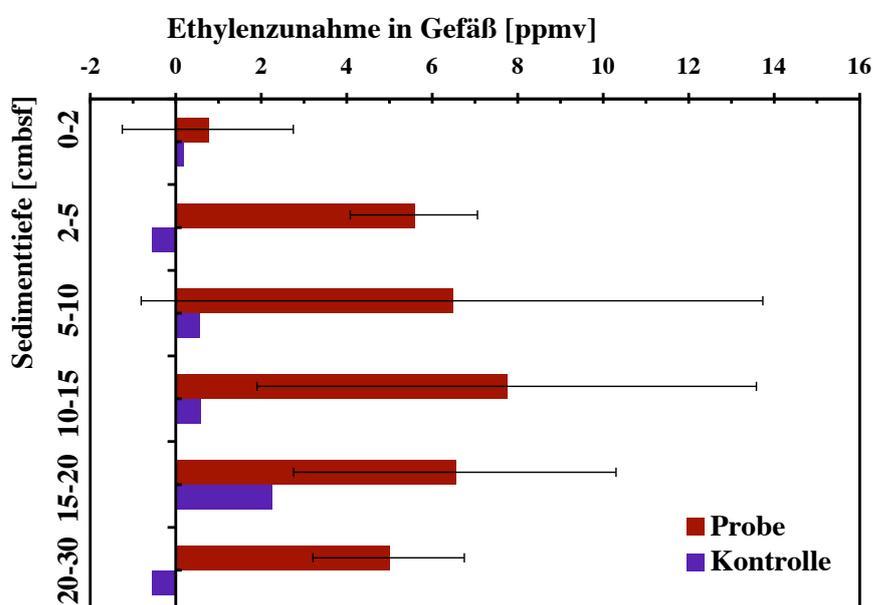


Abb. 3.17: Tiefenprofil der Ethylenproduktion nach Zugabe von Acetylen zu *in vitro* Ansätzen, Anfang Oktober; Mittelwerte aus je drei Parallelen; Balken = Standardabweichung.

4 Diskussion

„ ... A SINGLE MICROBE CAN EXERT ON SEDIMENT GEOCHEMISTRY...“

MYERS & NEALSON, 1988

4.1 Oxidiertes Oberflächensediment

Externe physikalische Kräfte (z.B. durch Wind induzierte hydrodynamische Druckgradienten) können in der flachen Uferzone zu einer Begünstigung erhöhten Stoffaustauschs zwischen Poren- und Überstandswasser geführt haben. Es ist anzunehmen, dass suspendierte Partikel und gelöstes organisches Material aus dem Wasserkörper verstärkt in das Sediment getrieben und Produkte der Mineralisierung - vor allem Nährstoffe - aus dem Sediment gespült wurden. Letztere könnten die Ursache für eine im Messzeitraum erhöhte Primärproduktion im Wasserkörper gewesen sein. Ein verstärkter Transport von Sauerstoff in obere Sedimentschichten war möglich. Vor allem der aerobe Abbau von organischem Material wird auf diesem Weg angetrieben, wie aus Studienorten ähnlicher Charakteristika bekannt ist [40], [53], [118]. Als biologische Nährstofffilter agierten in diesem System vermutlich vor allem benthische Mikroalgen, die als fleckenartige Matten auch gesichtet und durch eine grünliche Färbung der Sedimentoberfläche bestätigt wurden. Bioturbierende und -irrigierende Fauna störte die horizontale Sedimentschichtung bis in mindestens 21 cmbsf. Generell sorgen diese für die Existenz dreidimensionaler Mikrokosmen mit erhöhtem diffusiven Stofftransfer [6]. Die Dickenänderung der oxidierten hellbraunen Schicht in einem Bereich von 1,5 - 4 cmbsf konnte auf saisonalen Begebenheiten basieren, aber auch auf räumlicher Heterogenität. Für letzteres spricht, dass der Probenkern Anfang Juli mit einer Dicke der oxidierten Schicht von 4 cm auffällig stark der Bioturbation und -irrigation ausgesetzt war, was sich auch im Sauerstoffprofil deutlich widerspiegelte.

4.1.1 Sauerstoff

Die Tiefe der oxisch-anoxischen Grenzschicht im Sediment wird generell durch den Transport von Sauerstoff durch den Wasserkörper (Diffusion, Advektion, Bioirrigation) und dessen Zehrung im Sediment (aerobe Atmung und Reoxidation reduzierter Produkte von anaerobem Metabolismus) balanciert. Sie ist dynamisch und wird erheblich durch physikalische Faktoren (z.B. Temperatur, Salinität), sowie durch die Primärproduktion bzw. den heterotrophen Konsum im Wasserkörper beeinflusst [82] (Glud 2008??). In organikreichen Küstensedimenten ist diese Schicht durch hohe aerobe Stoffwechselraten charakterisiert und hat somit nur geringe Ausmaße. *In situ*-Studien in der zentralen Bucht von Århus (Dänemark) ergaben saisonal abhängige O₂-Penetrationstiefen zwischen 0,5 (Sommer) und 4,6 mmbsf (Winter) [41]. Das Sediment aus Marina Wendtorf lag in einem vergleichbaren Bereich: Seine maximalen Penetrationstiefe war Anfang Juni 7,8 mmbsf, Ende Juli wurde die oxisch-anoxische Grenzschicht bei 1,5 mmbsf detektiert. Die maximale O₂-Sättigung im Oberflächensediment war an beiden Messtagen fast gleich (56 und 59 %) und auch die benthische Chl *a*-Konzentration (Phytoplanktonbiomasse) zeigte im Zeitraum Mitte Mai bis Ende Juli keine signifikante Änderung. Eine saisonale Abhängigkeit war nicht zu beobachten. Die Dicke der diffusiven Grenzschicht bzw. die diffusive Aufnahme von Sauerstoff (DOU) als Maß für die (vollständige) Zehrung des Elektronenakzeptors im Sediment lag Ende Juli in einer Größenordnung, die aus Untersuchungen im Kattegat und Åhus (Dänemark) bekannt ist [95]. Der obere Bereich des Profils von Anfang Juni (0 - 1,5 bzw. 3,3 mmbsf), besonders aber die Profilierungen Anfang Juli deuteten auf Grabgänge mit Mikroumwelten erhöhter Sauerstoffkonzentrationen hin. Auch visuell wurden bioturbierende bzw. -irrigierende Infauna festgestellt. Grundsätzlich ist bei *ex situ* Messungen mit einer Unterschätzung der O₂-Konzentrationen (und der Penetrationstiefe) im Sediment zu rechnen. So ist das erste Profil jeder Messerie als das aussagekräftigste zu betrachten und die folgenden auch als Kontrolle des Sauerstoffverlusts über die Zeit. Für eine Evaluierung der Penetrationstiefen im saisonalen Kontext ist die Datengrundlage zu gering. Jedoch liegt es nahe, dass Marina Wendtorfer Sediment im untersuchten Zeitraum vor allem durch anaerobe Prozesse dominiert wurde.

4.1.2 pH-Wert und Redox-Potential

pH-Wert. Der pH-Wert liefert als Maß für den Säuregrad grundsätzlich wertvolle Informationen für die Betrachtung von Redox-Systemen. Ein starker Abfall des pH-Wertes direkt unter der Sediment-Wasser-Grenze zeigt aerobe Atmungsprozesse an [97], der Anstieg darunter eine Mineralisierung von Sulfiden mit Eisen (und Mangan) oder Nitratasimilation [105]. Ein Profil von Anfang Juni sowie beide Profile von Anfang Juli zeigten diesen Verlauf (aerobe Prozesse ca. bei 3 - 8 mm). Heterogenität im Sediment wurde durch die beiden Profile von Anfang Juli suggeriert, Sauerstoffprofile zum gleichen Zeitpunkt bestätigten dies. Auffallend ist, dass pH-Werte zu diesem Zeitpunkt insgesamt weit geringer ($\pm 0,5$) waren als Anfang Juni und Ende Juli. Die Ursache hierfür könnte in einer verstärkten aeroben Atmung liegen, unterstützt durch von Wurmgängeln erschaffenen Mikroumgebungen (Indiz: sehr geringe Sauerstoffkonzentrationen, aber tiefere Penetrationstiefen). Die meisten Reoxidationsprozesse, Kalzifizierung und Ammoniumabgabe in die Atmosphäre dienen als alternative Erklärung [105]. Die mikrobielle Methanproduktion läuft bei sehr geringen Werten ab (ca. 5,6) und war daher in oberflächennahem Sediment zu allen Messzeitpunkten unwahrscheinlich. Allerdings ist die für mikrobielle Sulfatreduktion ein in dieser Studie nicht erreichter pH-Bereich um ca. 6,7 bekannt, obwohl hohe Sulfatreduktionsraten detektiert wurden. Dies spricht für parallel ablaufende Prozesse, die den pH-Bereich erhöhten (z.B. Metalloxydreduktion, Karbonatlösung, Ausgasen von Kohlendioxid, Ammonium- und Protonenadsorption, Nitratasimilation). Anfang Juni und Ende Juli lagen pH-Werte in einem Bereich, der für eine Aktivität von anaerober Oxidation von Methan spricht.

Redox-Potential. Mikrobielle Redox-Prozesse bilden durch vertikale Aktivitätsgradienten Zonen unterschiedlicher Redox-Umwelten. Die Konzentration von abbaubarem organischem Material, die Versorgung mit Elektronenakzeptoren und die Umsatzraten der vorherrschenden Prozesse bestimmen das Redox-Potential des Sediments und die Dimensionen der Zonen. Die oxische Zone liegt bei ca. +500 mV, die sulfidische und methanhaltige Zone bei ca. -200 mV. Die exakte Interpretation bedarf der Einbeziehung der

Porenwasserkonzentrationen verschiedener Redox-Paare, sowie deren Kinetik und Umsatzraten [?]. Das Profil von Anfang Juni zeigte in den oberen mm ein weitaus stärker oxisches Segment als das Profil von Ende Juli¹ und eine oberflächennähere sulfidische Zone. Die oberen 4 cm des Sediments von Ende Juli schien vollkommen suboxisch zu sein, da ein negatives Redox-Potential nicht erreicht wurde. Auf den ersten Blick schloß dies eine mikrobielle Sulfatreduktion oder Methanproduktion aus, welche aber de facto stattgefunden hat. Die abiotische Eisensulfid-Bildung könnte eine Erklärung für die Erhöhung des Potentials darstellen.

4.2 Eintrag von organischem Material, Stickstoff und Schwefel

4.2.1 Organischer Kohlenstoff, Chlorophyll *a* und Chlorin-Index.

Die geringe Wassertiefe förderte vermutlich einen hohen Eintrag an organischem Material in das Sediment. Sehr hohe Chl *a*-Konzentrationen wurden in der euphotischen Zone (Phytobenthos und -plankton) produziert und ohne starken Abbau (da in relativ frischem Zustand) in das Sediment eingetragen. Der POC- und PON- Gehalt im Wasserkörper bestätigte für Ende Juli sehr frisches Material (Redfield-Verhältnis), aber in einem bereits Stickstoff- abgereicherten Zustand für Mitte Mai. Geringere Konzentrationen organischen Kohlenstoffs im Wasserkörper als im Oberflächensediment deuteten auf einen wichtigen Beitrag von Phytobenthos zum Gesamtgehalt organischen Materials im System hin. Der Chl *a*-Transport in tiefere Sedimentschichten wurde mit Sicherheit durch Bioturbation und -irrigation unterstützt, deren Auswirkungen auf das Sediment in mindestens den oberen 21 cmbsf gesehen wurden. Ein durch Wind und Witterung induzierter, aber unregelmäßiger Filtrationsmechanismus könnte bisweilen den Chl *a*-Transport in tiefere Sedimentschichten unterstützen, im Umkehrschluss den Wasserkörper mit sedimentären Nährstoffen speisen und die Primärproduktivität erhöhen. Erhöhte Konzentrationen an gelöstem Silikat in der Tiefe können biogenen Ursprungs sein und auf Akkumulationen von Diatomeen hinweisen.

¹Ein Einfluss durch ungleiche Messbedingungen ist nicht ausschließbar: Anfang Juni Messstart ca. 3,5 h, Ende Juli Messstart ca. 2 h nach Probennahme

Interessant, aber bislang nur hypothesenhaft zu erklären, war eine Erhöhung der Chl *a*-Konzentrationen im Bereich von 18 - 22 cmbsf an beiden Messtagen. Charakterisiert durch einen frischen Zustand (geringe Chlorin - Indizes), korrelierte sie mit einem Sedimentabschnitt erhöhter Produktivität. Sie spiegelte sich sowohl im SR- und AOM- Profil wider und machte sich in der Nährstoffverteilung im Porenwasser bemerkbar. Auffallend in diesem Bereich war die Änderung der Sedimentbeschaffenheit: direkt unterhalb der tiefen Produktionszone wurde das Sediment sehr grobkörnig (Korngröße Median ≥ 1 mm). Die Porosität nahm stark ab, die Dichte und Permeabilität zu. Eine Erklärung für das Phänomen wäre der laterale Transport z.B. hervorgerufen durch Wasserflüsse, die einen terrestrischen Ursprung haben und Algenmasse mit großer Geschwindigkeit transferierten. Als alternative Ursache steht Infauna zur Diskussion: die sandige Sedimentschicht könnte eine natürliche Barriere für Grabgänge bzw. Mikrohabitate darstellen, in welche frische Algenmasse aktiv und mit hohem Umsatz transportiert wurde. Gleichzeitig stieg die Konzentration von löslichem Sulfid unterhalb dieser Zone stark an und konnte durch seine Toxizität einen weiteren Vorstoß von Meiofauna verhindern. Der Großteil von C_{org} war durch den Eintrag von Phytoplankton zu erklären. Die beiden Parameter waren - mit Ausnahmen - in ihrem Konzentrationsbereich stark aneinander angenähert: Ende Juli hatte der organische Eintrag bei 4 - 14 cm neben dem detektierten Phytoplankton eine zusätzliche Quelle. Zusätzlich spiegelt sich die Chl *a* Spitze bei 18 - 22 cm nicht (Mitte Mai) oder geringfügig (Ende Juli) in der Messung des organischen Materials wider.

4.2.2 Gesamtkohlenstoff, Stickstoff und Schwefel

Den Großteil am sedimentären Gesamtkohlenstoff (TC)-Gehalt stellte an beiden Messtagen C_{org} , da sich dessen Gradienten sowie Anteile nahezu entsprachen. Stickstoff trat in Festform akkumuliert im oberen Drittel des beprobten Sedimentes auf. Hier zeigen SR-Raten eine erhöhte Aktivität, die sich in der Profilierung von gelöstem Ammonium, Nitrat und Nitrit nicht widerspiegelte. Offensichtlich adsorbieren die Ionen hier (reversibel) verstärkt an Sedimentpartikel. Das C/N- Verhältnis beschrieb in allen Fällen frisches oder nur gering degradiertes Material. Der Gesamtschwefel der Festphase war oberhalb von ca.

17 cm erhöht, die schwarze Färbung des Sediments deutete auf Ausfällungen von Eisensulfiden hin. Unterhalb dieses Abschnitts, welche durch einen Übergang in stark sandiges Sediment charakterisiert war, stieg die Konzentration gelösten Sulfids (+ Phosphats) rapide an. Vereinzelt, mit der Tiefe zunehmende braune Flecken und Schlieren unterstützten hier verstärkt im Gegensatz zum oberen Sedimentbereich eine Eisenlimitation.

4.3 Methanproduktion und -konsum, Sulfatreduktion

4.3.1 Methan, Sulfat und Sulfid

Methan. Die Methankonzentrationen im Marina Wendtorfer Sediment waren insgesamt als gering zu bewerten. Sein Transport im Sediment konnte diffusiv stattfinden, ein Ausgasen in den Wasserkörper war unwahrscheinlich. Aus der nah gelegenen Eckernförder Bucht sind für das gleiche Tiefenintervall bis zu 20-fach höhere Konzentrationen bekannt (Studie aus März 2002 [123]), in größeren Tiefen wurde dort eine Methansättigung (ca. 7 mM) mit Gasblasenentwicklung detektiert [9]. Die allerdings deutlich quantifizierte Zunahme von Methan im Zeitraum von Mitte Mai bis Ende Juli sowie eine verstärkte Gradientenbildung deuteten auf einen mikrobiellen Methanumsatz hin. Eine geringere AOM-Rate und/oder eine erhöhte Aktivität der Methanogenen zum späteren Messzeitpunkt wurde suggeriert, vor allem im Tiefenbereich von ca. 24 - 36 cmbsf.

Sulfat. Mikrobielle Aktivität (SR oder Sulfidoxidation) oder chemische Prozesse (Sulfidoxidation) sind Quellen oder Senken von Porenwassersulfat. Ihre räumliche Heterogenität bewirkt eine vertikale Gradientenbildung im Sediment [128]. Die deutliche Abnahme der Sulfatkonzentrationen im Porenwasser zwischen Mitte März und Ende Juli unterstützte die Tatsache hoher SR-Raten in der gesamten Sedimentsäule hindurch und deutet auf eine zusätzlich erhöhte Aktivität in einem Bereich von ca. 18 - 23 cmbsf bzw. ab 30 cmbsf hin. Die oberen Sedimentschichten wurden vermutlich (z.B. durch Bioturbation bzw. -irrigation und windinduzierte hydrologische Druckgradienten) verstärkt mit Sulfat aus der Wassersäule versorgt, oder aber durch Reoxidation von Sulfid, so dass hier eine Abnahme

relativ zur SR-Aktivität nicht sichtbar werden konnte.

Sulfid. Eine Akkumulation von gelöstem Sulfid in Sediment bedeutet, dass die Netto-Sulfid-Produktionsrate (biotisch/ abiotisch) höher war, als die Sulfidoxidation bzw. die Sulfatversorgung aus dem Wasserkörper [73]. Besonders in einem Tiefenbereich ab ca. 17 cmbsf kam es zu einer verstärkten Sulfid - Produktion, welche sich auch im Sulfatprofil widerspiegelte. In letzterem suggerierte eine ausgeprägte Gradientenbildung im Bereich von 17 - 25 cmbsf und 29 - 38 cmbsf bzw. (mikrobiellen) Sulfatumsatz. Im Oberflächenbereich bestätigte Sulfid eine Limitation von O₂, da beide Substanzen nur über geringe Zeitspannen im gleichem Raum koexistieren können [19]. Ferner entstand lösliches Sulfid im Sediment als Ergebnis einer Eisenlimitation. Konzentrationen im 2 mM-Bereich waren bereits aus Studien in der Århus Bucht bekannt [31], im Vergleich zu *in situ* Untersuchungen wurden die hier gemessenen Konzentrationen sicherlich unterschätzt.

Gesamtalkalinität. Anaerobe Prozesse beeinflussen die Alkalinität. Der Parameter wird vielfach als Maß für anaerobe Atmungsprozesse genutzt [21]. Durch eine stärkere Anreicherung von Karbonat (CO₃²⁻) im Vergleich zu Hydrogencarbonat (HCO₃²⁻) bewirkt AOM einen Anstieg in Alkalinität und pH-Wert [16], [90]. Ende Juli deutet eine starke Erhöhung der Gesamtalkalinität mit tiefenabhängiger Gradientenbildung unterhalb von 17 cm auf eine starke Erhöhung der AOM-Rate hin. Eine Ausfällung von Kalziumkarbonat (CaCO₃) schien dabei keine große Rolle gespielt zu haben, da TIC-Werte in diesem Tiefenabschnitt gegen null gingen.

4.3.2 Methanogenese - potentielle Methanproduktion

Vertikale Aktivität. Die *in vitro* Studien bescheinigten eine grundsätzliche Existenz Methanogener im Sediment, welche unter *in situ* Bedingungen vermutlich nicht in der Lage waren, ihr Potential voll auszuschöpfen. Die Ansätze von Mitte Mai mit sulfatreichem Medium zeigten nach der Zugabe des nicht-kompetitiven Substrats Methanol sofort eine starke Reaktion mit sehr hohen Wachstumsraten. Hierbei war kein eindeutiger Trend

mit der Tiefe erkennbar (eine scheinbare Zunahme mit der Tiefe wurde durch hohe Standardabweichungen relativiert). Gleichzeitig mit der Existenz methanogener Populationen, bedeutet dies, dass das sulfatreiche Medium einen Lebensraum schuf, in welchem die Aktivität von Methanogenen inhibiert wurde und/oder es zu einer zusätzlichen Zehrung von Methan kam.

Aufgrund ihres relativ geringen Energieertrags sind methanogene Organismen im zeitlichen Wettbewerb um Elektronendonatoren (z.B. Wasserstoff und Acetat) gegenüber energetisch begünstigteren anaeroben Populationen benachteiligt. Die mikrobielle dissimilatorische Sulfatreduktion ist der Prozess, welcher am stärksten mit der Methanogenese um Elektronendonatoren kompetitiert [24]. Diese hingegen dominieren meist eine anoxische Umwelt, in welcher Elektronenakzeptoren wie Nitrat, Metalloxide und Sulfat erschöpft sind. Zusätzlich zur unterdrückten Methanogenese begünstigt die Existenz von Sulfat eine Zehrung von Methan durch dessen anaerobe Oxidation (AOM), falls eine AOM-Gemeinschaft vorhanden ist. Von *in vitro* Studien kann nicht auf *in situ* Bedingungen geschlossen werden, vielmehr können Potentiale abgeschätzt bzw. determinierende Kräfte nominiert werden. Der Vergleich zwischen sulfathaltigem und -freiem Medium zeigte, dass ein sulfatabhängiger Prozess die Methanogenese unterdrückte. Marina Wendtorfer Sediment zeichnete sich durch sehr hohe Sulfatreduktionsraten und mittlere AOM-Aktivität aus. In geringen Konzentrationen war oxidiertes Eisen vorhanden, reduziertes Eisen dagegen in hohen. Vermutlich spiegelten in einer groben Annäherung Ansätze mit sulfatreichem Medium am ehesten reale Bedingungen wider. Diese zeigten im Sediment von Mitte Mai und Ende Juli eine sehr geringe netto-Methanproduktion. Dies wäre aufgrund geringer Methankonzentrationen im Sediment zu erwarten gewesen. Sedimentinkubationen von Mitte Mai und Ende Juli in sulfatfreiem Medium entfalteten in der Oberflächenschicht (0 - 3 cm) Aktivitäten, welche denjenigen entsprachen, welche aus den sulfathaltigen Ansätzen mit Methanol (Mitte Mai) bekannt sind. Im Gegensatz zu letzteren (welche eine relativ homogen verteilte Methanogenengemeinschaft suggerierten) nahmen die Aktivitäten im sulfatfreien Medium mit der Tiefe ab. Man kann davon ausgehen, dass selbst in Ansätzen mit sulfatfreiem Medium Sulfatreduktion stattgefunden

hat. Sulfatreduzierer sind noch im nmolar-Konzentrationsbereich von Sulfat aktiv (pers. Kom.: Tarpgaard IH, Jørgensen BB, 2010). Da die Sulfatreduktionsraten an der Oberfläche höhere Aktivitäten zeigten als in tieferen Schichten (s. 4.3.3. *Sulfatreduktion*), ist es wahrscheinlich, dass es in den *invitro* Ansätzen in Oberflächensediment schneller zu einer Sulfatlimitation gekommen ist und somit zu einer Hemmung des Prozesses. In tieferen Sedimentschichten kam es während der Messreihe zu keiner Sulfatlimitation, Sulfatreduktion hat wahrscheinlich immer stattgefunden und methanogene Mikroben unterdrückt. Die Ursache der stark erhöhten Methankonzentration bei ca. 25 - 38 cm im Methanprofil von Ende Juli war aus den *in vitro* Studien leider nicht abzusehen.

Saisonale Varianz. Über eine Tiefe von 20 cm integriert, wirkte die Methanproduktion in sulfathaltigem Medium in Sediment von Ende Juli höher als von Mitte Mai, zusammen mit Standardabweichungen ist dieser Unterschied allerdings zu relativieren. Demgegenüber nahm sie in sulfatfreiem Medium im gleichen Zeitraum um ca. die Hälfte (48 %) ab. Im Tiefenprofil zeigte sich dieser Abfall vor allem im Intervall von 4 - 11 cm. Zeitlich aufgelöst findet in diesen Ansätzen zu Beginn eine geringe Netto-Methanproduktion statt, ab Tag 33 stieg die Methankonzentration sehr stark an. Scheinbar war erst zu diesem späten Zeitpunkt der Elektronenakzeptor Sulfat verbraucht, Sulfatreduzierer wurden in Folge blockiert und Methanogene gefördert.

Kopplung mit anderen Kreisläufen. Die biogene Methanproduktion ist der Antrieb für methanotrophe Stoffwechselwege. Als treibende Kraft für die aerobe und anaerobe Oxidation von Methan koppelt sie den Kohlenstoff-, Methan- und Schwefelkreislauf.

4.3.3 Sulfatreduktion

Vertikale Aktivität. Die höchsten Sulfatreduktionsraten wurden Mitte Mai und Ende Juli im Oberflächensediment gemessen, bzw. Mitte Mai zusätzlich in einem Tiefenabschnitt von ca. 16 - 24 cm. Dort zeigte organisches Material die höchsten Konzentrationen (C_{org} , Chl *a*) und der Chlorin-Index bezeugte einen frischen Zustand. Frisches organisches Ma-

terial wird gegenüber mehr refraktionärem bevorzugt [18]: organische Kurzketten, die bei Gärungsprozessen anfallen (z.B. Fettsäuren, wie Acetat, Formiat, Propionat, Butyrat), dienen als Energie- bzw. Kohlenstoffquelle, in marinen Sedimenten hat Wasserstoff eine hohe Relevanz. Im Marina Wendtorfer Sediment wurden erfolgreiche sulfatreduzierende Populationen in der Oberfläche durch geringe Sauerstoffpenetrationstiefen unterstützt. Über den Anteil der Nitratatmung am Gesamtkohlenstoffumsatz konnte keine Aussage getroffen werden, Aktivitäten der Mangan- und Eisenreduktion wurden aber als gering eingestuft. Die mikrobielle Manganreduktion ist in den meisten marinen Sedimenten von geringer Wichtigkeit [116] und die Verfügbarkeit von löslichem Sulfid im Sediment suggerierte, dass der oxidiertes Eisen als Elektronenakzeptor für die mikrobielle Eisenreduktion nur wenig verfügbar war. Der Elektronenakzeptor Sulfat war über die gesamte Messtiefe nicht limitierend. Durch den Wasserkörper wurde er offensichtlich kontinuierlich nachgeliefert, so dass eine relative Abnahme zu den hohen Raten dort nicht bemerkbar war. Mitte Mai konnten zusätzlich hohe Aktivitäten in tiefen Sedimentschichten durch ein anaerobes Umfeld, eine ausreichende Sulfatversorgung sowie organisches Material bestätigt werden.

Saisonale Varianz. Die höchste saisonale Variation wird in den Oberflächenschichten erwartet [18], [?]. Dies hat neben der Bioverfügbarkeit von C_{org} seine Ursache in Temperaturänderungen, welche verstärkt auf die Oberfläche einwirkt [93], [100], [128], [134]. Über die Tiefe von 20 cmbsf integriert, wurde zwischen Mitte Mai und Ende Juli ein Zuwachs der Rate von ca. 4 % gemessen. Statistisch signifikante Änderungen wurden nur im Sedimentintervall von 4 - 8 cmbsf festgestellt. Für Ende Juli konnte in diesem Abschnitt der C_{org} -Gehalt nicht vollständig durch Chl *a* erklärt werden, die Quelle und Zustand des organischen Materials ist unklar. Der Rest der untersuchten Sedimentsäule hatte weder in C_{org} -Gehalt, noch Chl*a*-Konzentrationen nennenswerte Schwankungen im saisonalen Zusammenhang vorzuweisen. Das untersuchte Zeitintervall war zu gering.

Vergleich mit organikreichen Küstensedimenten. Im Allgemeinen haben mikrobielle Sulfatreduktionsraten habitatabhängig einen stark variierenden Aktivitätsbereich. Marina

Wendtorfer Sediment zeigte (mit max. $1881 \text{ nmol} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{Tag}^{-1}$) unerwartet hohe Aktivitäten². In organikreichen Sedimenten der geographisch nahe gelegenen Eckernförder Bucht wurden SR - Raten von maximal $465 \text{ nmol} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{Tag}^{-1}$ bestimmt [122] und aus gezeitenbeeinflussten Wattsedimenten (südliche Nordsee) sind Raten bis ca. $1400 \text{ nmol} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{Tag}^{-1}$ bekannt [11].

Kopplung mit anderen Kreisläufen. Die dissimilatorische Sulfatreduktion koppelt den Kohlenstoff-, Schwefel und Metallkreislauf. Die stark ausgeprägte mikrobielle Aktivität dominierte vermutlich den Abbau organischen Materials und kontrollierte die Fraktion sedimentären Schwefels und Eisen, welche im Sediment eingelagert wurden. Ein Teil erfuhr wahrscheinlich eine mikrobielle Reoxidation an der oxisch-anoxischen Grenzschicht zu Sulfat. Die biogene Methanproduktion wurde stark limitiert und bewirkt einen verminderten Antrieb zu methanotropher Sulfatreduktion (AOM).

4.3.4 Anaerobe Oxidation von Methan

Vertikale Aktivität. Die Anaerobe Oxidation von Methan wird hauptsächlich durch den Methan- und Sulfatfluss im Sediment, sowie die daran gekoppelte Größe der AOM-Gemeinschaft kontrolliert [5]. *In vitro* Studien ergaben ein hohes Potential mikrobieller Methanogenese ($\text{MG}_{\text{-Sulfat}}$), welches *in situ* nicht ausgeschöpft wurde (Indiz: $\text{MG}_{\text{+Sulfat}}$). Die tatsächlichen Methankonzentrationen waren sehr gering, aber in der gesamten untersuchten Sedimentsäule vorhanden. Mitte Mai und Ende Juli ähnelte die Tiefenprofile der AOM-Raten denen der Sulfatreduktion, zeigten allerdings eine erheblich geringere Aktivität. Zusätzlich war die Ausprägung in oberflächennahen Schichten des Sediments stark verringert. Eine Ursache könnte die Limitation der Methanproduktion durch die starke Aktivität bzw. Wettbewerbsfähigkeit der Sulfatreduzierer darstellen haben. Stark heterogene Aktivitäten im oberen Drittel des Sediments von Ende Juli deuteten wiederum auf einen kausalen Zusammenhang mit dem Frischestadium des organischen Materials hin.

Die SMTZ war tiefer als die Beprobungstiefe. Das Sulfatprofil, sowie die Alkalinität im

²Anmerkung: Mangels eines Klimaraums wurden die Kerne bei einem Temperaturunterschied von + (6 - 8 °C gegenüber der *in situ* Temperatur inkubiert; Raten können überschätzt worden sein.

Porenwasser ließen aber eine hohen mikrobiellen Substratumsatz in einer Sedimenttiefe ab ca. 20 cmbsf vermuten, in welcher Stoffwechselraten von SR und AOM nicht mehr untersucht werden konnten.

Saisonale Varianz. In der gesamten untersuchten Sedimentsäule statistisch signifikant geringere Raten Ende Juli als Mitte Mai deuten auf eine Kontrolle der AOM-Gemeinschaft durch Umweltparameter hin. *In vitro* Studien in sulfatreichem Medium verwiesen darauf, dass sich die Methanogenen-Gemeinschaft höchstens geringfügig verändert hatte und auch erhöhte Methankonzentrationen im Sediment schlossen eine Methanlimitation aus. Ein Temperatureffekt war unwahrscheinlich, da er gegenteilig gewesen wäre. Eine potentielle Ursache für geringere AOM - Raten Ende Juli könnte eine gewesen sein.

Vergleich mit organkreichen Küstensedimenten. Die Raten der anaeroben Oxidation von Methan waren insgesamt eher gering, aber in deren Größenordnung vergleichbar mit Raten aus organkreichen Küstengebieten. Aus der Århus Bucht, Dänemark sind Raten zwischen 0 und 1 $\text{nmol} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{Tag}^{-1}$ bekannt [119]. In der nahe gelegenen Eckernförder Bucht wurden Raten von durchschnittlich 0,6 $\text{nmol} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{Tag}^{-1}$ [20] bzw. zwischen 1 und 14 $\text{nmol} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{Tag}^{-1}$ [123] gemessen.

Kopplung mit anderen Kreisläufen. Tiefenprofile zeigten eine Kopplung zwischen AOM und SR, allerdings in geringer Ausprägung. Der hohe Eintrag an frischem organischem Material schien eine Syntrophie mit Methanotrophen für Sulfatreduzierer energetisch ungünstiger zu machen, als Elektronendonatoren aus unabhängigen Quellen zu nutzen.

4.4 Eisen im Benthos

Sauerstoff drang nur im mm-Bereich in das untersuchte Sediment ein: ein Großteil der oxidierten braunen Zone war vermutlich sub- bzw. anoxisch. So lag Eisen in seiner oxi-

dierten Form (Fe^{3+}) vor allem in dieser Schicht des Sediments vor; als Elektronenakzeptor für die mikrobielle Eisenatmung war er vermutlich limitierend. Die abiotische Reduktion von Eisenoxiden mit Sulfiden, welche aus der (mikrobiellen) Sulfatreduktion hervorgingen, resultierten in der Bildung von Pyriten bzw. noch labileren Formen von Eisensulfiden und standen in Konkurrenz mit dessen biologischer Verwertung [63]. Der Großteil des beprobten Sedimentes zeigte mit seiner schwarzen Färbung reduzierte Bedingungen an, unter denen Eisensulfide stabil waren. Die Extraktionen von Eisen aus der Festphase bestätigte, dass Eisen vor allem in reduzierter Form (Fe^{2+}) vorlag und die mikrobielle Eisenatmung mit der Tiefe unwahrscheinlicher wurde. Schätzungen ergaben, dass vom Gesamteisen im Sediment nur durchschnittlich 25 - 28 % hoch reaktiv ist, 23 - 31 % wenig reaktiv und 41 - 42 % unreaktiv vorliegen [8]. Unter *reaktivem Eisen* wird der Anteil verstanden Die Extraktion von Eisen aus der Festphase und dessen Bestimmung aus Porenwasser ist durch sich stark voneinander unterscheidender Löslichkeiten der Minerale bzw. durch die Oxidation von Sauerstoff und Photolabilität eine Herausforderung, die in zahlreichen Publikationen diskutiert wird [8], [129]. Als Lösungsmittel wurden z.B. Salzsäure, Schwefelsäure und organische Reagenzien wie z.B. Hydroxylamin, Oxalat und Dithionit vielfach unter verschiedenen Bedingungen angewandt z.B. [29],

4.5 Nährstoffe im Porenwasser

4.5.1 Stickstoff im System - Quellen und Senken

Ammonium, Nitrit und Nitrat. Die Mineralisierung von Stickstoff im Marina Wendtorfer Sediment fand vor allem unter Abwesenheit von Sauerstoff statt. Konkav in die Tiefe verlaufende Ammonium-Profile mit hohen Konzentrationen demonstrierten für Mitte Mai und auch Ende Juli einen aktiven Abbau von organischem Material (Ammonifikation). Grundsätzlich kann die Ammonifikation aerob und anaerob ablaufen, aber immer in Kombination mit heterotropher Kohlenstoffabbau. Anaerob entsteht Ammonium in den ersten Hydrolyse- bzw. Gärungsschritten von Biopolymeren, von terminalen Oxidationsschritten des Kohlenstoffs ist die Stickstoffmineralisierung weitgehend entkoppelt [76]. Die Kon-

zentrationen im Sediment waren höher als im Wasserkörper, was eine Nettoproduktion bzw. einen Transport (diffusiv und/oder durch Bioturbation bzw. -irrigation verstärkt) von Ammonium in Richtung Sedimentoberfläche bedeutete. Wichtig ist hierbei, dass vermutlich ein Teil der Ionen an Sedimentpartikel adsorbierte. Für die meisten Sedimente gilt, dass ca. 43 % des produzierten Ammoniums im Porenwasser gelöst wird, der Rest adsorbiert reversibel [78]. Die oxisch-anoxische Grenzschicht, aber auch das Tiefenintervall von ca. 15 - 21 cmbsf stellten hochreaktive Schichten dar und bildeten Ausgangspunkte für multidirektionale Diffusionsströme. Die Konzentrationen von Ammonium stiegen in den Oberflächenschichten nicht in dem Maße an, wie man sie bedingt durch SR erwarten würde. Ammonium wurde möglicherweise durch Witterungsbedingungen in den Wasserkörper gespült und unterstützten dort die photoautotrophe Primärproduktion oder adsorbieren an Sedimentpartikel. Eine weitere potentielle Senke von Ammonium in der sauerstoffhaltigen Oberflächenschicht wäre die mikrobielle Nitrifizierung. Leicht erhöhte Nitrit (und Nitrat) -Konzentrationen von Mitte Mai deuteten auf die Existenz dieses Prozesses hin. Über daran anschließende denitrifizierende Prozesse kann keine Aussage getroffen werden.

Eine erhöhte Produktion in der Tiefe wurde durch einen Chl *a*-Anstieg bestätigt, sowie verstärkte Aktivitäten von SR und AOM an beiden Messtagen. Im Verlauf des Jahres nahmen Ammoniumkonzentrationen über die gesamte untersuchte Sedimentsäule ab. Die Ursache kann eine insgesamt geringere Aktivität der Ammonifikation oder eine verstärkte Nitrifikation im aeroben, ANAMMOX im anaeroben Sediment gewesen sein. Eine Zone erhöhter Nitrit-Konzentrationen befand sich im Bereich von ca. 19 - 27 cmbsf. Denitrifizierung als Quelle erschien unwahrscheinlich: Falls überhaupt existent, wurde der Prozess limitiert auf die dünne anoxische Schicht direkt unter der oxischen und kontrolliert durch den Nitratfluss von oben (aus Wasserkörper + Nitrifizierung, [87]). ANAMMOX hätte stattfinden können, als Indiz dienen Sedimentabschnitte mit geringen Nitrit und Ammoniumkonzentrationen. Ein Ort potentieller Aktivität wäre hier bei ca. 20 cmbsf, ferner könnten aber auch Diffusionsströme Ursache für diesen Zustand sein.

Benthische Stickstofffixierung. Die Fixierung von molekularem Stickstoff hatte zum untersuchten Zeitpunkt keine Signifikanz, ließ aber ein Potential vermuten. Dies war auf den ersten Blick verwunderlich, da diverse hochproduktive benthische Küstengebiete bekannt sind für eine hohe Aktivität Diazotropher in Kombination mit starken Sulfatreduktionsraten [26], [47], [126]. Eine grundsätzliche Existenz des Prozesses kann aufgrund dieses Experiments nicht ausgeschlossen werden. Vielmehr kann das Ergebnis als Hinweis auf einen saisonal regulierten Mechanismus hindeuten. Die Aktivität Diazotropher ist temperaturabhängig ([38]), für Sulfatreduzierer als potentielle Diazotrophe ist eine Q_{10} -Antwort bekannt (s.o. ; Temperatur bei der Probennahme + Inkubation : 9 °C). Eine weitere hypothetische Ursache für eine nicht-existente Stickstofffixierung könnte eine Limitation bioverfügbaren Eisens darstellen (abiotische Bildung von Eisensulfiden). Eisen ist ein essentieller Bestandteil des Enzyms Nitrogenase (Dinitrogenase Reduktase: Fe Protein; Dinitrogenase: Mo-Fe Protein). Die Nitrogenase ist sensitiv gegenüber Ammonium im Sediment. Dabei ergaben frühere Studien stark variierende Konzentrationsangaben von Ammonium in Kombination mit dem Effekt [52]. In manchen Ökosystemen war ein Bereich von 50 - 100 μM für eine vollständige Blockierung der Synthese des Enzyms ausreichend, andere Studien ergaben bei einer Konzentration von 50 μM Ammonium keinen [45], [81] oder einen geringen [120] Effekt. Für den Zeitpunkt der Probennahme sind keine Konzentrationen von Ammonium (bzw. organisches Material) bekannt, Bestimmungen zu einem früheren Zeitpunkt (Mitte Mai, Ende Juli) ergaben insgesamt aber eine hohe Versorgung des Systems mit dem löslichen Nährstoff.

Einfluss von Bioturbation und -irrigation. Starke Bioturbation bzw. -irrigation kann zu einer Erhöhung von Nitrifikation und durch die damit verbundene Produktion von Nitrat zu Denitrifikationsprozessen geführt haben, falls existent. Es ist bekannt, dass tunnelbildende Tiere und Wurzelpflanzen, Polychaeten, Crustaceen und Insektenlarven Denitrifizierungsraten um einen Faktor von 2 - 6 pro Sedimentoberfläche erhöhen können, Irrigation verursacht einen advektiven Transport von Sauerstoff und Nitrat ins Sediment [91], [111]. Schleim und fixierte organische Partikel entlang von Wurmröhren bieten Quel-

len von organischem Kohlenstoff und Stickstoff.

4.5.2 Phosphat - Kontrolleur des Eisen- und Schwefelkreislaufs

Phosphat ist zwar ein gewichtiger Bestandteil biogeochemischer mikrobiell katalysierter Prozesse im Sediment, hat aber in mikrobiellen Atmungsprozessen (Redoxmetabolismen) keine Signifikanz³ [24]. An beiden Messtagen waren die Konzentrationen von gelöstem Phosphat im Wasserkörper geringer als im Sediment und sehr niedrig im oberen Bereich des Sediments. Sie stiegen im anoxischen Bereich stark an⁴. Im Sediment bestimmen Adsorptions- und Desorptionsreaktionen an Sedimentpartikel und Lösung von anorganischen Phosphatverbindungen die Verfügbarkeit des Ions (Wetzel 2001 ?). Im Allgemeinen wird Phosphat in der sauerstoffversorgten Sedimentoberfläche verstärkt durch den Einbau in bakterielle Biomasse gebunden, die Konzentrationen im Porenwasser bleiben gering und verhindern eine Diffusion in den Wasserkörper. Anaerobe Atmer immobilisieren aufgrund ihres geringeren Energieertrags weniger Phosphat für die gleiche Menge Kohlenstoff [51]. Zusätzlich sind Phosphatverbindungen in anoxischer Umgebung, bei saurem pH bzw. vermindertem Redoxpotential löslicher und werden freigesetzt. Beides führte zu erhöhten Konzentrationen gelösten Phosphats im tieferen Sediment. Der Phosphatkreislauf ist eng mit dem Eisen- und Schwefelkreislauf gekoppelt. Die Bildung von Fe(II)phosphaten und Adsorption an Fe(III)oxiden (z.B. Eisen(III)hydroxophosphat $\text{Fe}(\text{OOH})\sim\text{P}$) stellt eine gewichtige Senke für Fe^{3+} und Phosphat dar. Reduktion von Fe^{3+} passierte im Marina Wendtorfer System indirekt durch hohe SR - Raten. So reagierte produziertes Sulfid mit Eisenoxiden und führte zur Ausfällung von Eisensulfiden (schwarze Färbung), als Ergebnis lag Phosphat verstärkt in gelöster Form vor. Der Anstieg des gelösten Phosphats Ende Juli im Vergleich zu Mitte Mai im anoxischen Bereich (und vor allem im mittleren Drittel der untersuchten Sedimentsäule) wurde vermutlich dadurch verursacht. Im Umkehrschluss deutete diese saisonale Änderung auf eine Dynamik im

³Aus marinen Sedimenten wurde ein Sulfatreduzierer isoliert, welcher verwandt mit *Desulfospira joergensenii* ist und dessen Metabolismus auf der Oxidation von Phosphit zu Phosphat basiert und an die Reduktion von Sulfat zu Sulfid gekoppelt ist [7]

⁴Porenwasserextraktionen mittels Rhizonen führt zu erheblich höheren Phosphat-Konzentrationen als z.B. mit Porenwasserpressen ([?])

Eisenkreislauf hin.

Einfluss von Bioturbation und -irrigation und Witterung. Aufwirbelungen oder Abtragung des Sedimentes durch hydrodynamischen Druck (Wasserbewegungen), Bioturbation und -irrigation bewirkten wahrscheinlich, dass im Porenwasser gelöstes Phosphat des anoxischen Sediments an das überstehende Wasser abgegeben wurde. So könnte der Nährstoff in den Wasserkörper gelangt sein und dort oder an der Grenzschicht zwischen Freiwasser und Sediment durch Phytobenthos zur Primärproduktion erneut genutzt worden sein.

4.5.3 Silikat - ein Steuerfaktor der Primärproduktion

In Marina Wendtorf gemessene Konzentrationen an gelöstem Silikat lagen in einem für marines Porenwasser durchschnittlichen Bereich (ca. 100 - 400 μM ; [56], [102] und - durch Gradientenbildung bestätigt - unterhalb des Sättigungsbereichs. Grundsätzlich stellt die Verwitterung von gesteinsbildenden Mineralen die Primärquelle von gelöstem Silikat in marinen Systemen dar; dieses wird sekundär biologisch umgesetzt. Da essentiell für die Schalenbildung diverser aquatischer Planktonorganismen (v. A. Diatomen, Radiolarien, Silikoflagellaten), ist der Nährstoff auch Kontrolle der Primärproduktion bzw. des Kohlenstoffkreislaufs eines Ökosystems. Die Lösung von (biogenem) Silikat passiert in untersaturierter Umgebung und wird durch dessen Konzentration, die Temperatur, pH-Wert (gering bei neutralem pH- Wert) und Oberflächenbeschaffenheit der Schale kontrolliert [137]. Erhöhte Silikatvorkommen wurden bedingt durch hohe Chl *a*-Gehalte (vermutet: Diatomeen) an der Oberfläche erwartet, allerdings nicht in gelöster Form. Gelöstes Silikat scheint hier durch den Aufbau neuer Biomasse einen schnellen Umsatz zu haben, Akkumulationen wurden in größeren Sedimenttiefen bestätigt (v.a. ca. im Tiefenbereich des tiefen Chl *a*-Anstiegs). Trotz starker Inhomogenitäten gelösten Silikats im unteren Abschied des beprobten Sediments von Mitte Mai zeigten sich über den gesamten untersuchten Bereich betrachtet kaum Unterschiede zu Ende Juli. Dies korrelierte mit sich stark ähnelnden Chl *a*-Profilen über den gleichen Zeitraum.

5 Ausblick

Mikrobielle Umsatzraten und biogeochemische Prozesse im Sediment aus Marina Wendtorf wurde im Rahmen dieser Studie zum ersten Mal bestimmt. Für Untersuchungen sauerstofflimitierter Prozesse und deren Kontrolle durch sich stark ändernde Umweltfaktoren physikalischer, chemischer (tageszeitlich, witterungsabhängig, saisonal) und biologischer (Eintrag von organischem Material, Bioturbation bzw. -irrigation) Art stellt das Gebiet eine hervorragende Sedimentressource dar.

In diesem Kapitel wird eine Auswahl an Fragestellungen bzw. deren praktische Umsetzung formuliert, die den bereits vorhandenen Datensatz unterstützen könnten und bisher nicht untersuchte Aspekte aufzeigen. Zur grundsätzlichen Befriedigung wissenschaftlicher Neugierde bleibt zu erwähnen, dass zur Untersuchung eines Systems eine engere zeitliche Auflösung der Untersuchungen erstrebenswert, sowie ein ganzheitlicher Blick in tiefere Sedimentschichten als hier geschehen ist.

- **Wie tief penetriert Sauerstoff *in situ*?** Bei *ex situ* Messungen führen Störungen durch Probenahme und Transfer (z.B. mechanisch, durch Temperaturänderungen, usw.) zu diffusiven Verlusten von Sauerstoff im Sediment an den Wasserkörper. Sauerstoffkonzentrationen und -penetrationstiefen werden so unterschätzt. Die Signifikanz von *in situ* Bestimmungen muss im Hinblick auf deren logistischen Aufwand evaluiert werden.
- **Wie bioverfügbar ist das organische Material bzw. welche Elektronendonatoren treiben die verschiedenen anaeroben Prozesse an?** Die Sedimentbeschaffenheit bzw. die Mineraloberfläche hat einen Einfluss auf die Adsorption von organischem Material und Stoffwechselintermediate (z.B. Nährstoffe). Eine Analyse der geochemischen Zusammensetzung der Festphase kann Auskunft darüber geben, in

welchem Ausmaß Adsorption- und Desorptionsprozesse stattfinden. Porenwasseranalysen von Energiequellen (gelöstes organisches Material, Gärungsprodukte) oder auch reduzierten Intermediaten in definierter räumlicher und/oder zeitlicher Auflösung geben Auskunft über Dominanzverhältnisse existierender Prozesse.

- **Welche Ursache hat die tiefe Chl *a*-Spitze?** Zur Aufklärung des Transportprozesses kann die Injektion eines (nicht abbaubaren) Farbstoffs und deren Nachweis in den betreffenden Sedimentschichten dienen (siehe auch ...).
- **Welche Dynamik entwickelt der Kohlenstoffkreislauf im Sediment?** Bestimmungen von gelöstem inorganischem Kohlenstoff (DIC = dissolved inorganic carbon) und pH-Wert im Porenwasser trägt neben der Alkalinität zu einem besseren Verständnis des Equilibriums bei.
- **Wie verändern chemische und physikalische Parameter die mikrobielle Aktivität?** Umweltfaktoren wie z.B. die solare Einstrahlung, Temperaturschwankungen und windinduzierter hydrodynamischer Druck provozieren Reaktionen der mikrobiellen Gemeinschaft. *In situ* Investigationen der vorherrschenden Bedingungen (z.B. saisonaler Temperaturverlauf) und *in vitro* Kulturexperimente geben Auskunft über Optimal- und Grenzbedingungen der beteiligten Organismen (z.B. Aktivitätsbestimmungen im Temperaturgradienten).
- **Wie beeinflusst die Fauna und Flora das Habitat und die mikrobielle Gemeinschaft?** Bioturbation und -irrigation vergrößert die Inhomogenität des Sediments. Abundanzzählungen der vorherrschenden Makrofauna und Flora im Profil und Kenntnisse über deren Ökologie informieren über den vertikalen Transport von Elektronendonatoren und -akzeptoren. Studien unter Ausschluss von Makrofauna geben Auskunft über deren Einfluss auf mikrobielle Umsatzraten.
- **Wie funktioniert der Stickstoffkreislauf im System?** Mikrobielle Nitrifikations- und Denitrifikationsraten können durch den Einsatz spezifischer Inhibitoren bestimmt werden. Diese blockieren den zu untersuchenden Prozess, akkumulieren-

de Substrate dienen als Maß für die sonst ablaufende Aktivität. Alternativ können Nitratkonzentrationen mit Mikrosensoren profiliert werden und Reaktionsdiffusionsmodelle können die Prozessraten der beiden Prozesse abschätzen (unter steady-state-Bedingungen). Das Potential benthischer Stickstofffixierung sollte während eines anderen "Ernährungszustandes" des Sedimentes (andere Jahreszeit) wiederholt getestet werden, alternativ und quantitativ aussagekräftiger mittels Injektion stabiler Isotope und SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry). Ammonifizierungsraten und ANNAMOX können ebenso durch den Einsatz stabiler Isotope untersucht werden.

- **Welche Bedeutung haben die mikrobielle Mangan- und Eisenatmung?** Extraktionen der Metalle aus der Festphase und Porenwasser geben Auskunft über das Potential, anoxische Tüteninkubationen (Determination von DIC und SR) bestimmen Umsatzraten.
- **Wie würde sich die Biogeochemie des Sediments unter Ausschluss von sulfatreduzierenden Bakterien? andern Welche Bedeutung würde die mikrobielle Eisenatmung gewinnen?** *In vitro* Studien unter Blockade der Sulfatreduktion (z.B. Blockade durch Na-Molybdat) würde die Aktivität anderer mikrobieller Gemeinschaften energetisch begünstigen.
- **Welche Elektronendonatoren werden von Methanogenen genutzt?** Der Einsatz verschiedener nicht-kompetitiver Substrate in *in vitro* Studien lässt Aussagen zu über das Potential von Methanogenen. Durch die Blockade von Methanogenen (z.B. durch 2-Bromethan-Sulphonat, BES) und die Analyse akkumulierender Substrate im Vergleich zu nicht-blockierten Kulturen (und evtl. unter Ausschluss von SR) könnte Informationen darüber liefern.
- **Wer ist für die Prozesse verantwortlich?** Mikrobiologische und molekularbiologische Studien (z.B. DNA/RNA-Analysen, cardFISH) zeigen, welche Organismen die Prozesse bewirken und wie die Stoffwechselwege im Detail ablaufen.

- **Wie sind Wasser- und Sedimentkörper miteinander gekoppelt?** Modellierungsansätze auf der Basis gemessener Parameter könnten einen bestehenden Stofftransfer charakterisieren und weitere Entwicklungen prognostizieren. Berechnungen freier Energieänderungen könnten Auskunft geben über thermodynamisch mögliche Prozessabläufe im Sediment und im Wasserkörper.

Literaturverzeichnis

[int]

- [2] Barnes RO, G. E. (1976). Methane production and consumption in anoxic marine sediments. *Geology*, 4:297–300.
- [3] GM, K. (1996). Regulation of methane oxidation: contrasts between anoxic sediments and oxic soils. In Lidstrom ME, T. F., editor, *Microbial Growth in C₁ compounds*. Kluwer Academic Publishers, Intercept, Andover, UK.
- [KG] KG, A. V. G. . C. *ADAC Stadtplan Kiel 1:17500*. CartoTravel, GmbH Co. KG, Bad Soden/Ts., Gotha, Schönfeld bei Berlin, 6. auflage edition.
- [5] Knittel K, B. A. (2009). Anaerobic oxidation of methane: progress with an unknown process. *Annual Review of Microbiology*, 63:311–334.
- [6] RC, A. (1982). *Animal-sediment relations*, chapter The effects of macrobenthos on chemical properties of marine sediment and overlying water, pages 53–102. Plenum New York.
- [7] Schink B, F. M. (2000). Bacterial metabolism - phosphite oxidation by sulphate reduction. *Nature*, 406(6791):37–37.
- [8] Schulz HD, Z. M., editor (2006). *Marine Geogeochemistry*, chapter The reactivity of iron, pages 241–270. Springer, Berlin, 2 edition.
- [9] ABEGG F, ANDERSON AL (1997). The acoustic turbid layer in muddy sediments of eckernförde bay, western baltic: methane concentration, saturation and bubble characteristics. *Marine Geology*, 137:137–147.

- [10] ACHTNICH C, BAK F, CONRAD R (1995). Competition for electron donors among nitrate reducers, ferric iron reducers, sulfate reducers, and methanogens in anoxic paddy soils. *Biology and Fertility of Soils*, 19:65–72.
- [11] AL-REI AB, BOSSELMANN K, BÖTTCHER ME, HESPENHEIDE B, TAUBER F (2009). Seasonal dynamics of microbial sulfate reduction in temporal intertidal surface sediments: controls by temperature and organic matter. *Ocean Dynamics*, 59:351–370.
- [12] ALLER RC (1994). The sedimentary mn cycle in long island sound: its role as intermediate oxidant and the influence of bioturbation, O_2 , and c_{org} flux on diagenetic reaction balances. *Journal of Marine Research*, 52(2):259–295.
- [13] ARNOSTI C (2004). Speed bumps and barricades in the carbon cycle: substrate structural effects on carbon cycling. *Marine Chemistry*, 92:263–273.
- [14] BEAL EJ, HOUSE CH, ORPHAN VJ (2009). Manganese- and iron- dependent marine methane oxidation. *Science*, 325(5937):184–187.
- [15] BOETIUS A, RAVENSCHLAG K, SCHUBERT CJ, RICKERT D, WIDDEL F, GIESECKE A, AMANN R, JØRGENSEN BB, WITTE U, PFANNKUCHE O (2000). A marine microbial consortium apparently mediating anaerobic oxidation of methane. *Nature*, 407(623-626).
- [16] BOHRMANN G, GREINERT J, SUESS E, TORRES M (1998). Authigenic carbonates from the cascadia subduction zone and their relation to gas hydrate stability. *Geology*, 26(7):647–650.
- [17] BONIN P, OMNES P, CHALAMET A (1998). Simultaneous occurrence of denitrification and nitrate ammonification in sediments of the french mediterranean coast. *Hydrobiologia*, 389:169–182.
- [18] BÖTTCHER ME, HESPENHEIDE B, LLOBET-BROSSA E, BEARDSLEY C, LARSEN O, SCHRAMM A, WIELAND A, BÖTTCHER G, BERNINGER U-G, AMANN R

- (2000). The biogeochemistry, stable isotope geochemistry, and microbial community structure of a temperate intertidal mudflat: an integrated study. *Continental Shelf Research*, 20:1749–1769.
- [19] BROCK TD, O'DEA K (1977). Amorphous ferrous sulfide as a reducing agent for culture of anaerobes. *Applied and Environmental Microbiology*, 33(2):254–256.
- [20] BUSSMANN I, DANDO PR, NIVEN SJ, SUESS E (1999). Groundwater seepage in the marine environment: Role for mass flux and bacterial activity. *Marine Ecology Progress Series*, 178:169–177.
- [21] CAI W-J, WANG Y (1998). The chemistry, fluxes and sources of carbon dioxide in the estuarine waters of the satilla and altamaha rivers, georgia. *Limnology and Oceanography*, 43(657-668).
- [22] CANFIELD DE, JØRGENSEN BB, FOSSING H, GLUD R, GUNDERSEN J, RAMSING NB, THAMDRUP B, HANSEN JW, NIELSEN LP, HALL POJ (1993b). Pathways of organic carbon oxidation in three continental margin sediments. *Marine Geology*, 113:27–40.
- [23] CANFIELD DE, THAMDRUP B, HANSEN JW (1993a). The anaerobic degradation of organic matter in danish coastal sediments: iron reduction, manganese reduction, and sulfate reduction. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57:3867–3883.
- [24] CANFIELD DE, THAMDRUP B, KRISTENSEN E (2005). *Advances in Marine Biology-Aquatic Geomicrobiology*, volume 48. Elsevier Academic Press.
- [25] CAPONE DG, BRONK DA, MULHOLLAND MR, CARPENTER EJ (2008). *Nitrogen in the marine environment*, chapter Nitrogen Fixation in the Marine Environment, pages 141–198. Number 4. Elsevier Academic Press.
- [26] CARPENTER EJ, VAN RAALTE CD, VALIELA I (1978). Nitrogen fixation by algae in a massachusetts salt marsh. *Limnology and Oceanography*, 23:318–327.

- [27] CHANTON JP, MARTENS CS (1987). Biogeochemical cycling in an organic-rich coastal marine basin. 7. sulfur mass balance, oxygen uptake and sulfide retention. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51:1187–1199.
- [28] CHAPELLE FH, LOVELY DR (1992). Competitive exclusion of sulfate reduction by fe(III)-reducing bacteria: a mechanism for producing discrete zones of high - iron ground water. *Ground Water*, 30:29 – 36.
- [29] CHOU TT, ZHOU L (1983). Extraction techniques for selective dissolution of amorphous iron oxides from soils and sediments. *Soil Science Society American Journal*, 47:225–232.
- [30] CONRAD R, SCHINK B, PHELPS TJ (1986). Thermodynamics of h₂-consuming and h₂-producing metabolic reactions in diverse methanogenic environment under *in situ* conditions. *FEMS Microbiology Ecology*, 38:353–360.
- [31] DALE AW, AGUILERA DR, REGNIER P, FOSSING H, KNAB NJ, JØRGENSEN BB (2008). Seasonal dynamics of the depth and rate of anaerobic oxidation of methane in Århus bay (denmark) sediments. *Journal of Marine Research*, 66:127–155.
- [32] DANIELS L, SPARLING R, SPROTT GD (1984). The bioenergetics of methanogens. *Biochimica et Biophysica Acta*, 768:113–163.
- [33] DE BEER D, WENZHOFFER F, FERDELMAN TG, BOEHME SE, HUETTEL M, VAN BEUSEKOM JEE, BÖTTCHER ME, MUSAT N, DUBILIER N (2005). Transport and mineralization rates in north sea sandy intertidal sediments, sylvt-rømø basin, wadden sea. *Limnology and Oceanography*, 50(1):113–127.
- [34] D'HONDT S, RUTHERFORD S, SPIVACK J (2002). Metabolic activity of subsurface life in deep-sea sediments. *Science*, 295:2067 – 2070.
- [35] FENCHEL T, KING GM, BLACKBURN TH (1998). *Bacterial Biogeochemistry*, chapter The ecophysiology of mineral cycling, page 307 Seiten. Academic Press, London.

- [36] FOSSING H, FERDELMAN TG, BERG P (2000). Sulphate reduction and methane oxidation in continental sediments influenced by irrigation (south-east atlantik off namibia). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(5):897–910.
- [37] FROELICH PN, KLINKHAMMER GP, BENDER ML, LUEDTKE NA, HEATH GR, CULLEN D, DAUPHIN P, HAMMOND D, HARTMAN B, MAYNARD V (1979). Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial atlantic: suboxic diagenesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 43:1075–1088.
- [38] FULWEILER RW, NIXON SW, BUCKLEY BA, GRANGER SL (2008). Net sediment n_2 fluxes in a coastal marine system - experimental manipulations and a conceptual model. *Ecosystems*, 11(7):1168–1180.
- [39] FUSELER K, KREKELER D, SYDOW U, CYPIONKA H (1996). A common pathway of sulfide oxidation by sulfate-reduction bacteria. *FEMS Microbiology Letters*, pages 129–134.
- [40] GLUD RN, FORSTER S, HUETTEL M (1996). Influence of radial pressure gradients on solute exchange in stirred benthic chambers. *Marine Ecology Progress Series*, 141:303–311.
- [41] GLUD RN, GUNDERSEN JK, RØY H, JØRGENSEN BB (2003). Seasonal dynamics of benthic o_2 uptake in a semienclosed bay: Importance of diffusion and faunal activity. *Limnology and Oceanography*, 48(3):1265–1276.
- [42] GLUD RN, RISGAARD - PETERSEN N, THAMDRUP B, FOSSING H, RYSGAARD S (2000). Benthic carbon mineralization in a high-arctic sound (young sound, ne greenland). *Marine Ecology Progress Series*, 206:59–71.
- [43] HANSEN JW, THAMDRUP B, JØRGENSEN BB (2000). Anoxic incubation of sediment in gas-tight plastic bags: a method for biogeochemical process studies. *Marine Ecology Progress Series*, 208:273–282.

- [44] HARDY RWF, BURNS RC (1968). Biological nitrogen fixation. *Annual Review of Biochemistry*, 37:331–358.
- [45] HERBERT RA (1999). Nitrogen cycling in coastal marine ecosystems. *FEMS Microbiology Reviews*, 23:563–590.
- [46] HEYER J (1990). *Der Kreislauf des Methans*. Akademie-Verlag, Berlin.
- [47] HINES ME, KNOLLMAYER SL, TUGEL JB (1989). Sulfate reduction and other sedimentary biogeochemistry in a northern new england salt marsh. *Limnology and Oceanography*, 34:578–590.
- [48] HINRICHS KU, SUMMONS RE, ORPHAN V, SYLVA SP, HAYES JM (2000). Molecular and isotopic analysis of anaerobic methan-oxidizing communities in marine sediments. *Organic Geochemistry*, 31(12):1685–1701.
- [49] HOEHLER TM, ALPERIN MJ, ALBERT DB, MARTENS CS (1994). Field and laboratory studies of methane oxidation in an anoxic marine sediment. *Global Biochemical Cycles*, 8(4):451–463.
- [50] HOEHLER TM, BEBOUT BM, DES MARAIS DJ (2001). The role of microbial mats in the production of reduced gases in the early earth. *Nature*, 412:324–327.
- [51] HOWARTH RW, JENSEN HS, MARINO R, POSTMA D (1995). *Phosphorus in the Global Environment*, chapter Transport to and processing of P in near-shore and oceanic waters. John Wiley and Sons.
- [52] HOWARTH RW, MARINO R, LANE J, COLE JJ (1988b). Nitrogen fixation in freshwater, estuarine, and marine ecosystems. 1. rates and importance. *Limnology and Oceanography*, 33(688-701).
- [53] HUETTEL M, ZIEBIS W, FORSTER S (1996). Flow-induced uptake of particulate matter in permeable sediments. *Limnology and Oceanography*, 41(309-322).

- [54] IVERSEN N, JØRGENSEN BB (1985). Anaerobic methane oxidation rates at the sulphate-methane transition in marine sediments from kattegat und skagerrak (denmark). *Limnology and Oceanography*, 30(5):944–955.
- [55] J POSTGATE (1998). *Nitrogen fixation*. Cambridge University Press, Cambridge, 3rd edition.
- [56] JAHNKE R, HEGGIE D, EMERSON S, GRUNDMANIS V (1982). Pore waters of the central pacific ocean - nutrient results. *Earth and Planetary Science Letters*, 61(2):233–256.
- [57] JEROSCHEWSKI P, STEUCKART C, KUHL M (1996). An amperometric microsensor for the determination of H_2S in aquatic environments. *Analytical Chemistry*, 68:4351–4357.
- [58] JØRGENSEN (1982). Mineralization of organic matter in the sea bed - the role of sulphate reduction. *Nature*, 296:643–645.
- [59] JØRGENSEN (2006). *Marine Geogeochemistry*, chapter Bacteria and Marine Biogeochemistry.
- [60] JØRGENSEN BB (1978). A comparison of methods for the quantification of bacterial sulphate reduction in coastal marine sediments: I. measurements with radiotracer techniques. *Geomicrobiology Journal*, 1(1):11–27.
- [61] JØRGENSEN BB (1983). *The Major Biochemical Cycles and Their Interactions*, volume 21, chapter Processes at the sediment - water interface, pages 477–509. Chichester, John Wiley Sons.
- [62] JØRGENSEN BB (2000). *Marine Geogeochemistry*, chapter Bacteria and marine biogeochemistry, pages 173–207. Springer, Berlin.
- [63] JØRGENSEN BB, BAK F (1991). Pathways and microbiology of thiosulfate transformations and sulfate reduction in a marine sediment (kattegat, denmark). *Applied and Environmental Microbiology*, 57:847–856.

- [64] JØRGENSEN BB, FENCHEL T (1974). The sulfur cycle of a marine sediment model system. *Marine Biology*, 24:189–210.
- [65] JØRGENSEN BB, REVSBECH NP (1985). Diffusive boundary layers and the oxygen uptake of sediments and detritus. *Limnology and Oceanography*, 30:111–122.
- [66] JØRGENSEN BB, WEBER A, ZOPFI J (2001). Sulphate reduction and anaerobic methane oxidation in black sea sediments. *Deep-Sea Research*, 48:2097 – 2120.
- [67] JOYE SB, BOETIUS A, ORCUTT BN, MONTOYA JP, SCHULZ HN, ERICKSON MJ, LUGO SK (2004). The anaerobic oxidation of methane and sulfate reduction in sediments from gulf of mexico cold seeps. *Chemical Geology*, 205(3-4):219–238.
- [68] KALLMEYER J, FERDELMAN TG, WEBER A, FOSSING H, JØRGENSEN BB (2004). A cold chromium distillation procedure for radiolabeled sulfide applied to sulfate reduction measurements. *Limnology and Oceanography: Methods*, 2:171–180.
- [69] KASTEN S, JØRGENSEN BB (2000). *Marine Geogeochemistry*, chapter Sulfate reduction in marine sediments. Springer, Berlin.
- [70] KEHRES DG, MAGUIRE ME (2003). Emerging themes in manganese transport, biochemistry and pathogenesis in bacteria. *FEMS Microbiology Reviews*, 27:263–290.
- [71] KING GM (1992). Ecological aspects of methane oxidation, a key determinant of global methane dynamics. *Advances in Microbial Ecology*, 12:431–468.
- [72] KOSTKA JE, LUTHER GW (1994). Partitioning and speciation of solid-phase iron in salt-marsh sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(7):1701–1710.
- [73] KOSTKA JE, ROYCHOUDHURY A, VAN CAPELLEN P (2002). Rates and controls of anaerobic microbial respiration across spatial and temporal gradients in saltmarsh sediments. *Biogeochemistry*, 60:49–76.

- [74] KOSTKA JE, THAMDRUP B, GLUD RN, CANFIELD DE (1999b). Rates and pathways of carbon oxidation in permanently cold arctic sediments. *Marine Ecology Progress Series*, 180:7–21.
- [75] KREKELER D, CYPIONKA H (1995). The preferred electron acceptor of *Desulfovibrio desulfuricans* csn. *Microbiology Ecology*, 17:271–278.
- [76] KRISTENSEN E, HANSEN K (1995). Decay of plant detritus in organic-poor marine sediment: Production rates and stoichiometry of dissolved C and N compounds. *Journal of Marine Research*, 53:675–702.
- [77] LOVELY DR, PHILIPS EJP (1987). Competitive mechanisms for inhibition of sulfate reduction and methane production in the zone of ferric reduction in sediments. *Applied and Environmental Microbiology*, 53:2636–2641.
- [78] MACKIN JE, ALLER RC (1984). Ammonium adsorption in marine sediments. *Limnology and Oceanography*, 29:250–257.
- [79] MADIGAN MT, MARTINO JM, PARKER J (2000). *Brock Biology of Microorganisms*. Number 9/e. Prentice-Hall, New Jersey.
- [80] MADIGAN MT, MARTINO JM, PARKER J (2003). *Brock's Biology of Microorganisms*. Prentice-Hall, New Jersey.
- [81] MCGLATHERY KJ, RISGAARD-PETERSEN N, CHRISTENSEN PB (1998). Temporal and spatial variation in nitrogen fixation activity in the eelgrass *Zostera marina* rhizosphere. *Marine Ecology Progress Series*, 168:245–258.
- [82] MIDDELBURG JJ, LEVIN LA (2009). Coastal hypoxia and sediment biogeochemistry. *Biogeosciences*, 6:1273–1293.
- [83] MURRAY JW, BALISTIERI LS, PAUL B (1984). The oxidation state of manganese in marine sediments and ferromanganese nodules. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48(1237-1247).

- [84] MYERS CH, NEALSON KH (1988). Microbial reduction of manganese oxides: Interactions with iron and sulfur. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52:2727–2732.
- [85] NAUHAUS K, BOETIUS A, KRÜGER M, WIDDEL F (2002). *In vitro* demonstration of anaerobic oxidation of methane coupled to sulphate reduction in sediment from marine gas hydrate area. *Environmental Microbiology*, 4(5):298–305.
- [86] NEDWELL DB, ABDULAZIZ SAB (1980). Heterotrophic nitrogen-fixation in an inter-tidal saltmarsh sediment. *Estuarine and Coastal Marine Science*, 10(6):699–702.
- [87] NIELSEN LP, CHRISTENSEN PB, REVSBECH NP, SØRENSEN J (1990). Denitrification and photosynthesis in stream sediment studied with microsensor and whole-core-techniques. *Limnology and Oceanography*, 35:1135–1144.
- [88] NIEWÖHNER C, HENSEN C, KASTEN S, ZABEL M, SCHULZ HD (1998). Deep sulfate reduction completely mediated by anaerobic methane oxidation in sediments of the upwelling area off namibia. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62(3):455–464.
- [89] OREMLAND RS, POLCIN S (1982). Methanogenesis and sulfate reduction: competitive and noncompetitive substrates in estuarine sediments. *Applied and Environmental Microbiology*, 44(6):1270–1276.
- [90] PECKMANN J, REIMER A, LUTH U, LUTH C, HANSEN BT, HEINCKE C, HOFFES J, REITNER J (2001). Methane-derived carbonates and authigenic pyrite from the northwestern black sea. *Marine Geology*, 177:129–150.
- [91] PELEGRI SP, NIELSEN LP, BLACKBURN TH (1994). Denitrification in estuarine sediment stimulated by the irrigation activity of the amphipod *Corophium volutator*. *Marine Ecology Progress Series*, 105:285–290.
- [92] PFEIFFER S (1994). *Environmental Chemistry of Lakes and Reservoirs*, chapter Reaction of H₂S with ferric oxides. American Chemical Society.

- [93] POMEROY LR, WIEBE WJ, DEIBEL D, THOMPSON RJ, ROWE GT, PAKULSKI JD (1991). Bacterial response to temperature and substrate concentration during new-foundland spring bloom. *Marine Ecology Progress Series*, 75:143–159.
- [94] PRICE NM, MOREL FMM (1988). Biological cycling of iron in the ocean. *Metal Ions in Biological Systems*, 35:1–36.
- [95] RASMUSSEN H, JØRGENSEN BB (1992). Microelectrode studies of seasonal oxygen uptake in a coastal sediment: role of molecular diffusion. *Marine Ecology Progress Series*, 81:289–303.
- [96] REEBURGH WS (1996). *Microbial Growth in C₁ compounds*, chapter „Soft spots“ in the global methane budget, pages 334–342. Kluwer Academic Publishers, Intercept, Andover, UK.
- [97] REIMERS CE, RUTTENBERG KC, CANFIELD DE, CHRISTIANSEN MB (1996). Porewater pH and authigenic phases formed in the uppermost sediments of the santa barbara basin. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(21):4037–4057.
- [98] REVSBECH NP (1989). An oxygen electrode with a guard cathode. *Limnology and Oceanography*, 34:474–478.
- [99] RODEN EE, ZACHARA JM (1996). Microbial reduction of crystalline iron(III) oxides: influence of oxides surface area and potential for cell growth. *Environmental Science and Technology*, 30:1618–1628.
- [100] RUSCH A, TÖPKEN H, BÖTTCHER ME, HÖPNER T (1998). Recovery from black spots: results of a loading experiment in the wadden sea. *Journal of Sea Research*, 40:205–219.
- [101] RYSGAARD S, THAMDRUP B, RISGAARD - PETERSEN N, FOSSING H, BERG P, CHRISTENSEN PB, DALSGAARD T (1998). Seasonal carbon and nutrient mineralization in a high-arctic coastal marine sediment, young sound, northeast greenland. *Marine Ecology Progress Series*, 175:261–276.

- [102] SCHINK DR, FANNING KA, PILSON MEQ (1974). Dissolved silica in upper pore waters of atlantic ocean-floor. *Journal of Geophysical Research*, 79(15):2243–2250.
- [103] SCHUBERT CJ, KLOCKGETHER G, NIGGEMANN J, FERDELMAN TG, JØRGENSEN BB (2002). The chlorin-index: A new parameter for organic matter freshness in sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(15A):A689–A689.
- [104] SKYRING GW (1987). Sulfate reduction in coastal ecosystems. *Journal of Geomicrobiology*, 5:295–374.
- [105] SOETAERT K, HOFMANN AF, MIDDELBURG JJ, MEYSMAN FJR, GREENWOOD J (2007). The effect of biogeochemical processes on ph. *Marine Chemistry*, 105:30–51.
- [106] SØRENSEN KB, FINSTER K, RAMSING NB (2001). Thermodynamic and kinetic requirements in anaerobic methane oxidizing consortia exclude hydrogen, acetate and methanol as possible electron shuttles. *Microbial Ecology*, 42:1–10.
- [107] SPRENT JI, SPRENT P (1990). *Nitrogen fixing organisms: Pure and applied aspects*. Chapman and Hall, London.
- [108] STEWART WDP, FITZGERALD GP, BURRIS RH (1967). *In situ* studies on nitrogen fixation with acetylene reduction technique. *Science*, 158:1426–1432.
- [109] STOOKEY LL (1970). Ferrozine-a new spectrophotometric reagent for iron. *Analytical Chemistry*, 42:779–781.
- [110] SUESS E (1980). Particulate organic carbon flux in the oceans - surface productivity and oxygen utilization. *Nature*, 288:260–263.
- [111] SVENSSON JM (1997). Influence of *Chironomus plumosus* larvae on ammonium flux and denitrification (measured by the acetylene blockage and the isotope pairing-technique) in eutrophic lake sediment. *Hydrobiologia*, 346:157–168.
- [112] SZILÁGYI M (1971). Reduction of Fe^{3+} ion by humic acid preparations. *Soil Science*, 111:233–235.

- [113] THAMDRUP B, CANFIELD DE (1996). Pathways of carbon oxidation in continental margin sediments off central chile. *Limnology and Oceanography*, 41:1629–1650.
- [114] THAMDRUP B, DALSGAARD T (2002). Production of n₂ through anaerobic ammonium oxidation coupled to nitrate reduction in marine sediments. *Applied and Environmental Microbiology*, 68:1312–1318.
- [115] THAMDRUP B, FOSSING H, JØRGENSEN BB (1994). Manganese, iron, and sulfur cycling in a coastal sediment, Århus bay, denmark. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58:5515–5129.
- [116] THAMDRUP B, ROSSELÓ - MORA, R, AMANN R (2000). Microbial manganese and sulfate reduction in black sea shelf sediments. *Applied and Environmental Microbiology*, 66:2888–2897.
- [117] THAUER RK, JUNGERMANN K, DECKER K (1977). Energy conservation in chemotrophic anaerobic bacteria. *Bacterial Reviews*, 41:100–180.
- [118] THIBODEAUX LJ, BOYLE JD (1987). Bedform-generated convective transport in bottom sediment. *Nature*, 325:341–343.
- [119] THOMSEN TR, FINSTER K, RAMSING NB (2001). Biogeochemical and molecular signatures of anaerobic methane oxidation in a marine sediment. *Applied and Environmental Microbiology*, 67(4):1646–1656.
- [120] TIBBLES BJ, LUCAS MI, COYNE VE, NEWTON TS (1994). Nitrogenase activity in marine sediments from a temperate salt marsh lagoon: modulation by complex polysaccharides, ammonium, oxygen. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, 184:1–20.
- [121] TORTELL PD, MALDONADO MT, GRANGER J, PRICE NM (1999). Marine bacteria and biogeochemical cycling of iron in the oceans. *FEMS Microbiology Ecology*, 29:1–11.

- [122] TREUDE T, BOETIUS A, KNITTEL K, WALLMANN K, JØRGENSEN BB (2003). Anaerobic oxidation of methane above gas hydrates at hydrate ridge, ne pacific ocean. *Marine Ecology Progress Series*, 264:1–14.
- [123] TREUDE T, KRÜGER M, BOETIUS A, JØRGENSEN BB (2005). Environmental control on anaerobic oxidation of methane in the gassy sediments of eckernförde bay (german baltic). *Limnology and Oceanography*, 50(6):1771–1786.
- [124] VALENTINE DL, REEBURG WS (2000). New perspectives on anaerobic methane oxidation. *Environmental Micorbiology*, 2(5):477–484.
- [125] VAN CAPELLEN P, WANG Y (1996). Cycling of iron and manganese in surface sediments: a general theory for the coupled transport and reaction of carbon, oxygen, nitrogen, sulfur, iron and mangense. *American Journal of Science*, 296:197–243.
- [126] VISSCHER PT, PRINS RA, VAN GEMERDEN H (1992). Rates of sulfate reduction and thiosulfate consumption in a marine microbial mat. *FEMS Microbiology Ecology*, 86:283–293.
- [127] VOELKER BM, MOREL FMM, SULZBERGER B (1997). Iron redox cycling in surface waters: effects of humic substances and light. *Environmental Science and Technology*, 31:1004–1011.
- [128] VOSJAN JH (1974). Sulphate in water and sediment of the dutch wadden sea. *Netherlands Journal of Sea Research*, 8:208–213.
- [129] WALLMANN K, HENNIES K, KÖNIG I, PETERSEN W, KNAUTH H-D (1993). New procedure for determining reactice fe(III) and fe(II) minerals in sediments. *Limnology and Oceanography*, 38(8):1803–1812.
- [130] WALSH JJ (1991). Importance of continental margins in the marine biogeochemical cycling of carbon and nitrogen. *Nature*, 350:53–55.

- [131] WANG Y, VAN CAPELLEN P (1996). A multicomponent reactive transport model of early diagenesis: application to redox cycling in coastal marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60:2993–3014.
- [132] WEISS MS, ABELE U, WECKESSER J, WELTE W, SCHILTZ E, SCHULZ GE (1991). Molecular architecture and electrostatic properties of a bacterial porin. *Science*, 254:1627–1630.
- [133] WELSCHMEYER N (1994). Fluorometric analysis of chlorophyll *a* in the presence of chlorophyll *b* and pheopigments. *Limnology and Oceanography*, 39(8):1985–1992.
- [134] WESTRICH JT, BERNER RA (1988). The effect of temperature on rates of sulfate reduction in marine sediments. *Geomicrobiology*, 6:99–117.
- [135] WIJSMAN JWM, HERMAN PMJ, MIDDELBURG JJ, SOETAERT K (2002). A model for early diagenetic processes in sediments of the continental shelf of the black sea. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 54:403–421.
- [136] WOLLAST R (1991). *Ocean margin processes in global change*, chapter The coastal organic carbon cycle: fluxes, sources and sinks., pages 365–382. Mantoura MRFC.
- [137] WOLLAST R, CHOU L (1992). Surface reactions during early stages of weathering of albite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56:3113–3121.
- [138] WOOLDRIDGE KG, WILLIMAS PH (1993). Iron uptake mechanisms of pathogenic bacteria. *FEMS Microbiology Reviews*, 12:325–348.
- [139] YAMAMOTO S, ALCAUSKAS JB, CROZIER TE (1976). Solubility of methane in distilled water and seawater. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 21(1):78–80.
- [140] ZEHNDER AJB (1988). *Biology of anaerobic microorganisms*. Wiley.
- [141] ZEHNDER AJB, BROCK TD (1980). Anaerobic methane oxidation: occurrence and ecology. *Applied and Environmental Microbiology*, 39(1):194–204.

Anhang

Danke

Erklärung

Ich versichere, dass ich die Diplomarbeit mit dem Titel:

MIKROBIELLE UMSATZRATEN UND BIOGEOCHEMISCHE PROZESSE IN
KÜSTENSEDIMENTEN DER OSTSEE

selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe. Ich versichere, dass diese Arbeit noch nicht zur Erlangung eines Diplomgrades an anderer Stelle vorgelegen hat.

Kiel, Februar 2010