

BERICHTE  
aus dem  
**INSTITUT FÜR MEERESKUNDE**  
an der  
CHRISTIAN-ALBRECHTS-UNIVERSITÄT KIEL

DOI 10.3288/IFM-BER-264

Nr.264

1995

**Untersuchungen zum Verbleib der Nährstoff-Frachten der Donau**

von  
**Christoph Humborg**

Kopien dieser Arbeit können bezogen werden:  
Institut für Meereskunde an der Universität Kiel  
-Abt. Planktologie-  
Düsternbrooker Weg 20  
D-24105 Kiel

**Diese Arbeit wurde von der  
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Christian-Albrechts-Universität Kiel  
als Dissertation angenommen**

## Summary

The aim of this study was to investigate the transport and fate of nutrients from the drainage area of the Danube river to the central basin of the Black Sea. Historical data sets compiled by Romanian scientists were evaluated. In addition, new field measurements were conducted in the Danube estuary and in the central basin of the Black Sea.

Evaluation of the historical data sets revealed that the Danube annually drains 600.000 - 800.000 tons of dissolved inorganic nitrogen, 18.000 - 32.000 tons of phosphate and 150.000- 380.000 tons of silicate into the Black Sea. Measurements in the Sulina branch of the Danube reveal that there was a five- and twofold increase, respectively, of the total inorganic nitrogen and phosphate loads of the Danube river, whereas the riverine input of silicate decreased to about one third compared to measurements conducted in the 60s. The decrease in silicate loads is mostly due to the operation since 1974 of the reservoir lake "Iron Gate I". In addition, about one third of the total suspended sediment loads remains here due to sedimentation processes. Therefore, Iron Gate I is an important silicate sink along the aquatic continuum from land to the Black Sea. Another important sink for nutrients as they progress from the drainage area of the Danube into the Black Sea appears to be the Danube Delta. Evaluation of the historical data sets shows that about 60% of the N-nutrients for the most part is probably removed due to denitrification processes. About 15% of phosphate is also eliminated in this area. The Danube Delta is the most efficient nitrogen sink along the path leading from the drainage area of the Danube to the inner Basin of the Black Sea.

The annual variation of the nutrient concentration in the Danube river is governed by the discharge regime of the river. In general, nutrient concentrations are higher in spring after the onset of the thaw and accompanying discharge than in the summer season when discharge is at a minimum. A phase displacement of one month between the annual maximum of the nutrient concentration and the maximum of the discharge of the Danube river was observed. This can be attributed to the rapid erosion of the nutrients from the soil at the beginning of the thaw.

As a consequence of eutrophication, massive phytoplankton blooms have appeared frequently in Romanian coastal waters since the beginning of the 70s. This leads to a decrease of benthic biomass to about one half of the biomass observed in the 60s. The increase of nitrogen concentration and the decrease in silicate concentrations in the coastal waters followed the same patterns as in the Danube river. Industrial waste water also contributes to this input - especially phosphate, which leads to a local increase of phosphate concentrations in Romanian coastal waters of up to eighteen fold in comparison to former measurements carried out in the 60s.

The primary production regime of the Danube was investigated during 8 cruises in the estuarine area in 1992/93. The distribution of nutrients is governed by biological transformation processes brought about by sufficient light and specific nutrient conditions in the mixed layer of the estuary. The primary production regime of the Danube estuary is similar to that of the Amazon estuary. Up to 45% of the nutrients are taken up by phytoplankton in the estuary during mixing of Danube and Black Sea water, and are

converted to particulate organic matter. Apparently only a small fraction of the newly produced organic matter is sedimenting within the Danube estuary (less than 1% of the water column standing stock). Most of the material is sedimenting in the frontal zone of the river plume (more than 5% of the water column standing stock). The amount of freshly produced organic matter, which can be potentially eliminated in the estuarine sediments due to burial and denitrification, is not appraisable from these first sediment trap investigations.

The long-term development of the nutrient concentrations in the central basin of the Black Sea exhibits similar patterns as in the Danube river. In the upper mixed layer of the central basin of the Black Sea, the dissolved inorganic nitrogen concentration increased significantly. About 50.000 t of dissolved inorganic nitrogen accumulate in the upper layer annually. This increase is for the most part probably due to the nutrient inputs by the Danube river. In contrast, phosphate concentration did not increase within the last two decades, probably due to a complete uptake of the additional phosphate loads of the Danube in the north-western shelf area of the Black Sea. This complete uptake is caused by a phosphate limitation of phytoplankton organisms induced by the high N/P ratios of the inflowing Danube waters (mean of 60). As a result, the organic material produced in the north-western shelf area of the Black Sea probably remains in this area. The increased nitrogen concentration in the upper layer of the central basin can be explained by a lateral transport of the excess nitrogen which is not consumed by the phytoplankton on the shelf, or a vertical transport from the euphotic zone of the central basin. Here, the phytoplankton blooms are probably nitrogen limited, so the increased nitrogen concentrations lead to an increased primary production and, consequently, to enhanced sedimentation of organic material in the inner basin. The decreased silicate concentration of the upper layer can be explained entirely by the reduced silicate loads of the Danube river. This indicates a strong coupling between the Danube river and the Black Sea.

---

## Danksagung

Die zu Idee einer interdisziplinären Zusammenarbeit zwischen Ökonomie und Ökologie entstand in vielen Diskussionen mit meinem Freund Christian Kölle Ende des Jahres 1990. Während unseres gemeinsamen Projektes habe ich sehr viel über Methodik und Analyseverfahren der Umweltökonomie gelernt. Mein besonderer Dank gilt der guten wissenschaftlichen und freundschaftlichen Zusammenarbeit.

Meinen beiden Betreuern Prof. von Bodungen und Dr. Horstmann danke ich für ihre Unterstützung während der Durchführung dieser Arbeit. Herrn Prof. Zeitzschel möchte ich für die Bereitstellung eines Arbeitsplatzes am IfM danken.

Dr. B. Knoppers danke ich für die vielen wissenschaftlichen Diskussionen und Anregungen während seines Aufenthaltes am IfM.

Mein tiefster Dank gilt besonders meinen rumänischen Kollegen und Kolleginnen Adriana Cociasu, Adriana Popa, Vasile Diaconu, Liliana Dorogan, Luci Popa, Alexandru Bologa, Simion Nicolaev, Virgil, Valentina, Ion Nae, Dan Abasa und nicht zuletzt meiner rumänischen Adoptivmutter Maria Bulba und meinem Freund Viorel Malciu, ohne deren Hilfe und Gastfreundschaft ich die Untersuchungen nicht hätte durchführen können.

Ich danke der Volkswagenstiftung für die Unterstützung dieses Projektes. Durch die flexible und unbürokratische Handhabung konnten viele Fragen leicht gelöst werden.

Meinen Weggefährten Siggie Podewski, Heike Siegmund, Andrea Detmer, Angela Dersen, Regina Hansen, Olaf Haupt, Moshira Hassan, Falk Pollehne, Uli Struck, Michael Meyerhöfer, Sally Dengg, Budy Wiryawan und Regina Krehl danke ich für die wissenschaftliche und menschliche Unterstützung während dieses Projektes.

Dirk Petersen danke ich für die Beratung und Hilfestellung bei den gestalterischen Elementen dieser Arbeit.

Meinen Eltern und meiner Familie danke ich für die vielseitige Unterstützung während meines Studiums und dieser Arbeit.

---

1 EINLEITUNG	1
2 MATERIAL UND METHODEN	3
2.1 Untersuchungsgebiete	3
2.1.1 Allgemeine Geographie, Hydrologie sowie Hydrographie des Schwarzen Meeres	4
2.1.2 Untersuchungsgebiet rumänischer Schelf und Mündungsgebiet der Donau	6
2.2 Probennahme und Probennahmestrategie	7
2.2.1 Donau	7
2.2.2 Donau-Ästuar	8
2.2.3 Zentrales Becken	10
2.3 Meßmethoden	10
2.3.1 Biotische Variablen	10
2.3.2 Abiotische Variablen	11
2.4 Berechnungen	12
2.4.1 Vermischungsdiagramme	12
2.4.2 Berechnung der Primärproduktion	15
2.4.3 Berechnung der Lichttiefen	16
2.4.4 Zeitserienanalyse	18
2.5 Methodenkritik	18
2.5.1 Kritische Betrachtung der Budgetierung über Vermischungsdiagramme in Ästuaren	18
2.5.2 Kritische Betrachtung des Einsatzes von Sinkstoff-Fallen in Ästuaren	20
3 EUTROPHIERUNGSERSCHENUNGEN IN DEN RUMÄNISCHEN KÜSTENGEWÄSSERN	22
3.1 Methodik und Probennahme	22
3.2 Ergebnisse und Diskussion	23
3.2.1 Nährstoffeintrag der Donau	23
3.2.2 Veränderungen der Nährstoffkonzentration in rumänischen Küstengewässern	26
3.2.3 Veränderungen der Algenblüten	28
3.2.4 Veränderungen im Sauerstoffgehalt	30
3.2.5 Veränderungen im Benthos	30
3.3 Zusammenfassung der historischen Entwicklung	31
4 SAISONALE VARIATIONEN DER NÄHRSTOFFE UND DES SUSPENDIERTEN MATERIALS IN DER DONAU	32
4.1 Natürliche C-, N-, P- und Si-Quellen im Flußwasser	32
4.2 Konzentration gelöster anorganischer Nährstoffe in der Donau	33
4.2.1 Silikat	33

---

4.2.2 Phosphat	36
4.2.3 DIN	38
4.2.4 Zusammenfassung	41
4.3 Partikuläre organische Substanz	42
<b>5 PROZESSE IM DONAU-ÄSTUAR</b>	<b>44</b>
5.1 Die Vermischung von Donau- und Schwarzmeerwasser im Donau-Ästuar	44
5.1.2 Physiko-chemische und biologische Transformationsprozesse der Nährstoffe sowie des suspendierten Materials während der Vermischung im Donau-Ästuar	44
5.2 Ergebnisse	49
5.2.1 Meßgitter Gurile 08.-09. Mai 1992	49
5.2.1.1 Hydrographische Bedingungen	49
5.2.1.2 Lichtverhältnisse in der Vermischungszone	50
5.2.1.3 Vermischungdiagramme	51
5.2.1.4 Chl <i>a</i> -Verteilung	55
5.2.1.5 Zusammenfassung	56
5.2.2 Meßgitter Gurile 29.-30. Mai 1993	56
5.2.2.1 Hydrographische Bedingungen	56
5.2.2.2 Lichtverhältnisse in der Vermischungszone	58
5.2.2.3 Vermischungdiagramme	59
5.2.2.4 Primärproduktion und Chl <i>a</i> -Verteilung	63
5.2.2.5 Zusammenfassung	64
5.2.3 Meßgitter Dunare 22. Juli 1993	65
5.2.3.1 Hydrographische Bedingungen	65
5.2.3.2 Lichtverhältnisse in der Vermischungszone	66
5.2.3.3 Vermischungdiagramme	67
5.2.3.4 Chl <i>a</i> -Verteilung	69
5.2.3.5 Zusammenfassung	70
5.2.4 Meßgitter Dunare 31. August 1992	70
5.2.4.1 Hydrographische Bedingungen	70
5.2.4.2 Lichtverhältnisse in der Vermischungszone	71
5.2.4.3 Vermischungdiagramme	73
5.2.4.4 Primärproduktion und Chl <i>a</i> -Verteilung	77
5.2.4.5 Zusammenfassung	78
5.2.5 Driftexperiment I (06. - 0.8 Juni 1993)	79
5.2.5.1 Hydrographie	79
5.2.5.2 Lichtverhältnisse entlang der Drifttrajektorie	81

---

5.2.5.3 Nährstoffe	81
5.2.5.4 Partikuläre Organische Substanz	83
5.2.5.5 Sedimentiertes Material	85
5.2.6 Driftexperiment II (17. - 18. September 1993)	86
5.2.6.1 Hydrographie	86
5.2.6.2 Nährstoffe	87
5.2.6.3 Partikuläre organische Substanz	89
5.2.6.4 Sedimentiertes Material	90
5.3 Diskussion	91
5.3.1 Saisonale Unterschiede der Nährstoffaufnahme und der Akkumulation partikulärer organischer Substanz im Donau-Ästuar	91
5.3.2 Primärproduktionsregime des Donau-Ästuars	94
5.3.3 Sedimentation partikulären organischen Materials im Donau-Ästuar	98
<b>6 EUTROPHIERUNGSERSCHINUNGEN IM ZENTRALEN BECKEN</b>	<b>100</b>
6.1 Lage und Struktur der Chemokline im Schwarzen Meer	100
6.2 Nährstoffverteilung in der Wassersäule des zentralen Beckens (PROF. VODEANITZKY/40 Leg II)	102
6.3 Diskussion	104
<b>7 DER NÄHRSTOFFTRANSPORT VON DER DONAU BIS IN DAS ZENTRALE BECKEN DES SCHWARZEN MEERES</b>	<b>108</b>
<b>8 ZUSAMMENFASSUNG</b>	<b>114</b>
<b>9 LITERATUR</b>	<b>116</b>
<b>10 ANHANG</b>	<b>125</b>

## 1 Einleitung

Das Schwarze Meer ist, wie fast alle Küstenregionen dichtbesiedelter Gebiete, von einem anthropogen verursachten Eintrag von Nähr- und Schadstoffen, insbesondere durch extensive Landwirtschaft und industrielle Produktion, betroffen. Aufgrund der besonderen hydrographischen Verhältnisse in diesem quasi abgeschlossenen Meeresgebiet sind die Auswirkungen dieser Einträge besonders dramatisch (Mee, 1992; Balkas, 1990; Caddy & Griffith, 1990). Die Donau stellt 60% der gesamten Flußwasserzufuhr in das Schwarze Meer und ist damit die bei weitem bedeutendste Flußwasserquelle. Sie fließt durch 9 europäische Länder mit einer Einwohnerzahl von 81 Millionen Menschen und entwässert ein Gebiet von 817.000 km<sup>2</sup>, einem Gebiet fast dreimal so groß wie das Entwässerungsgebiet des Rheins. Die Nährstoffkonzentration der Donau hat im Vergleich zu den 50er Jahren stark zugenommen (Cociasu et al., submitted). Dieser Anstieg hatte im Bereich des nordwestlichen Schelfes des Schwarzen Meeres und hier vor allem in den rumänischen Küstengewässern die größten Auswirkungen auf das Ökosystem, da aufgrund des allgemeinen Oberflächenzirkulationsmusters das Donauwasser vorwiegend auf den rumänischen Schelf transportiert wird. Seit Beginn der 70er Jahre wird regelmäßig eine massenhafte Vermehrung des Phytoplanktons in den rumänischen Küstengewässern beobachtet (Bodeanu, 1993).

Die daraus resultierende Zunahme an sedimentiertem organischen Material am Meeresboden führte durch Remineralisationsprozesse zu suboxischen bis anoxischen, sulphidischen Bedingungen im bodennahen Wasserkörper der Küstengewässer. Die benthische Biomasse verringerte sich in Folge dessen im Vergleich zu den 60er Jahren um mehr als die Hälfte (Gomoiu, 1985). An der rumänischen Küste wurden z.B. durch das Auftreten eines einzigen anoxischen Ereignisses im Jahre 1991 ca. 50% des demersalen Fischbestandes vernichtet (Bologa, 1991). Von 26 kommerziell nutzbaren Fischarten in den 60er Jahren sind nur noch 6 Fischarten in signifikant nutzbaren Mengen zu finden (Bologa, 1991), und nur 5% der Fläche des ursprünglichen Makroalgenbestandes, insbesondere der *Phyllophora*-Felder, sind durch die verschlechterten Lichtverhältnisse in Folge der Phytoplanktonblüten verblieben (Zaitsev, 1991).

Nicht nur die unmittelbaren Küstengebiete des Schwarzen Meeres sind von der Eutrophierung betroffen. Eine beckenweite Verflachung der euphotischen Zone ist zu verzeichnen. Lag die mittlere Secchi-Tiefe im zentralen Becken des Schwarzen Meeres in den 60er Jahren noch zwischen 50-60 m, ist sie heute bei ca. 35 m Wassertiefe zu finden (Finenko, 1991). Das zentrale Becken des Schwarzen Meeres stellt das größte anoxische Becken der Welt dar, das nur im Oberflächengewässerkörper oxische Verhältnisse aufweist. Ob es auch zu einer Verflachung dieser oxischen Oberflächenschicht, verursacht durch erhöhte Sulfatreduktion im Tiefenwasser als Folge des erhöhten Importes organischen Materials, gekommen ist, steht zur Zeit in der wissenschaftlichen Diskussion (Murray et al., 1989; Kempe et al., 1989).

Die Donau scheint als wichtigste Flußwasserquelle wesentlich zu der Eutrophierung des gesamten Schwarzen Meeres beizutragen. Über das genaue Ausmaß, insbesondere der Nährstoffeinträge,

werden in der Literatur unterschiedliche Angaben gemacht (Chirea & Gomoiu, 1986; Buijs, 1991). Ziel dieser Arbeit war es, historische Datensätze, die freundlicherweise von rumänischen Kollegen zur Verfügung gestellt wurden, zu evaluieren. Die Datensätze gaben auch Aufschluß über die Prozesse im Donau-Delta sowie einem Stausee im Oberlauf der Donau, die für einige Nährstoffe eine enorme Filterkapazität aufweisen.

Die eigenen Felduntersuchungen wurden hauptsächlich im Donau-Ästuar, einer weiteren Schlüsselstelle für den Nährstofftransport, durchgeführt. Rumänische Wissenschaftler haben im wesentlichen die Hydrographie des Donau-Ästuars sowie der angrenzenden Küstengewässer erforscht (Serpoianu et al., 1982). In einem Monitoringprogramm wurden chemische (Cociasu et al., 1982; Popa et al., 1985) und biologische Daten (Bodeanu, 1993; Mihnea, 1985; 1991; Gomoiu, 1985; Petran, 1986) erhoben. Prozeßorientierte ökologische Untersuchungen innerhalb des Ästuars und angrenzender Gebiete wurden jedoch nicht durchgeführt. Ziel der eigenen Studien war daher, das Primärproduktionsregime und die Filterkapazität dieses Ästuars für die Nährstoffe zu untersuchen. Desweiteren wurde der Verbleib der im Ästuar gebildeten partikulären organischen Substanz mittels Sinkstoff-Fallen studiert. Die möglichen Auswirkungen der angestiegenen Nährstoff-Frachten der Donau im zentralen Becken des Schwarzen Meeres wurden auf einer gemeinsamen Expedition mit ukrainischen, rumänischen und deutschen Wissenschaftlern untersucht.

Die vorgestellte Studie behandelt den Transport und Verbleib der Nährstoffe vom Einzugsgebiet der Donau bis in das zentrale Becken des Schwarzen Meeres, wobei die verschiedenen Abschnitte dieser Reihenfolge entsprechend abgehandelt werden. Die durchgeführten Arbeiten dienen zur Abschätzung der Bedeutung der angesprochenen Schlüsselstellen für den Nährstofftransport. Die gewonnenen Daten sind notwendig, um die biogeochemischen Interaktionen zwischen der Donau, den Küstengewässern und dem zentralen Becken des Schwarzen Meeres zu verstehen, um letztendlich ein Programm zum Schutz des Schwarzen Meeres verwirklichen zu können.

## 2 Material und Methoden

### 2.1 Untersuchungsgebiete

In Teilen dieser Arbeit wird der Nährstofftransport anhand eigener Messungen sowie historischer Daten, die von rumänischen Wissenschaftlern erhoben worden sind, vom Einzugsgebiet der Donau (rumänisch/bulgarischer Teil) über das Donau-Delta, das Donau-Ästuar, die rumänischen Küstengewässer bis hin zum zentralen Becken des Schwarzen Meeres vorgestellt und diskutiert. An dieser Stelle wird ein Überblick über die Meßstationen sowie die Lage der für den Nährstofftransport wichtigen Schlüsselstellen gegeben, der für das Verständnis der behandelten Abschnitte notwendig ist.

Etwa 850 km flußaufwärts der Donau-Mündung (im weiteren nur noch km 850 genannt) ist die Donau an der rumänisch/serbischen Grenze aufgestaut (**Iron Gate I**). Dieser Stausee spielt eine wichtige Rolle bei der Nährstoffverteilung innerhalb der Donau (Kap. 3, 4). Bei km 85 liegt die Meßstation **Cestail Ismail** (Abb. 1). Diese Station befindet sich unmittelbar vor dem Donau-Delta, d.h. an der Schnittstelle Donau/Donaudelta. Die Zeitserien der Nährstoffdaten, die in Cestail Ismail aufgenommen worden sind, dienen durch den Vergleich mit Messungen, die direkt an der Mündung (km 5) durchgeführt wurden, zur Abschätzung der Nährstoffaufnahme im Donau-Delta (Kap. 3, 7). Desweiteren wird in Cestail Ismail die Schüttung (km<sup>3</sup> pro Monat) der Donau gemessen. Die Meßstation bei km 5 befindet sich in **Sulina**, einem Dorf am unteren Ende des gleichnamigen mittleren Delta-Armes Sulina. Die Zeitserien, die hier erhoben worden sind, dienen dazu, die Nährstoff-Frachten der Donau in das Schwarze Meer sowie, durch den Vergleich mit historischen Messungen aus den 50er und 60er Jahren, die Entwicklung dieser Frachten abzuschätzen (Kap. 3). Diese Zeitserie wurde ebenfalls dazu verwendet, die Nährstoffchemie der Donau zu charakterisieren (Kap. 4). Sulina war zudem Ausgangspunkt der eigenen Ausfahrten in das Donau-Ästuar. Die Nährstoffproben und Proben der suspendierten partikulären Substanz stammen von hier (Kap. 4, 5). Eine weitere Meßstation rumänischer Wissenschaftler befindet sich ca. 60 Seemeilen (nm) südlich der Sulina-Mündung in den rumänischen Küstengewässern bei **Constanta**. Diese Meßstation liegt nur einige Seemeilen südlich von **Navodari**, einem Industriekomplex, der durch seine direkten Einleitungen in das Schwarze Meer die Nährstoffkonzentrationen in diesem Bereich wesentlich beeinflusst. Diese Zeitserie diente dazu, die Veränderungen im Ökosystem des rumänischen Schelfes aufzuzeigen (Kap. 3).

Die Messungen im Donau-Ästuar sowie auf dem rumänischen Schelf sind auf verschiedenen Meßgittern sowie entlang von zwei Driftertrajektorien zu verschiedenen Jahreszeiten in den Jahren 1992/93 auf rumänischen Forschungsschiffen durchgeführt worden (Kap. 5). Auf einem ukrainischen Forschungsschiff konnte im Oktober 1992 das zentrale Becken beprobt werden (Kap. 6).

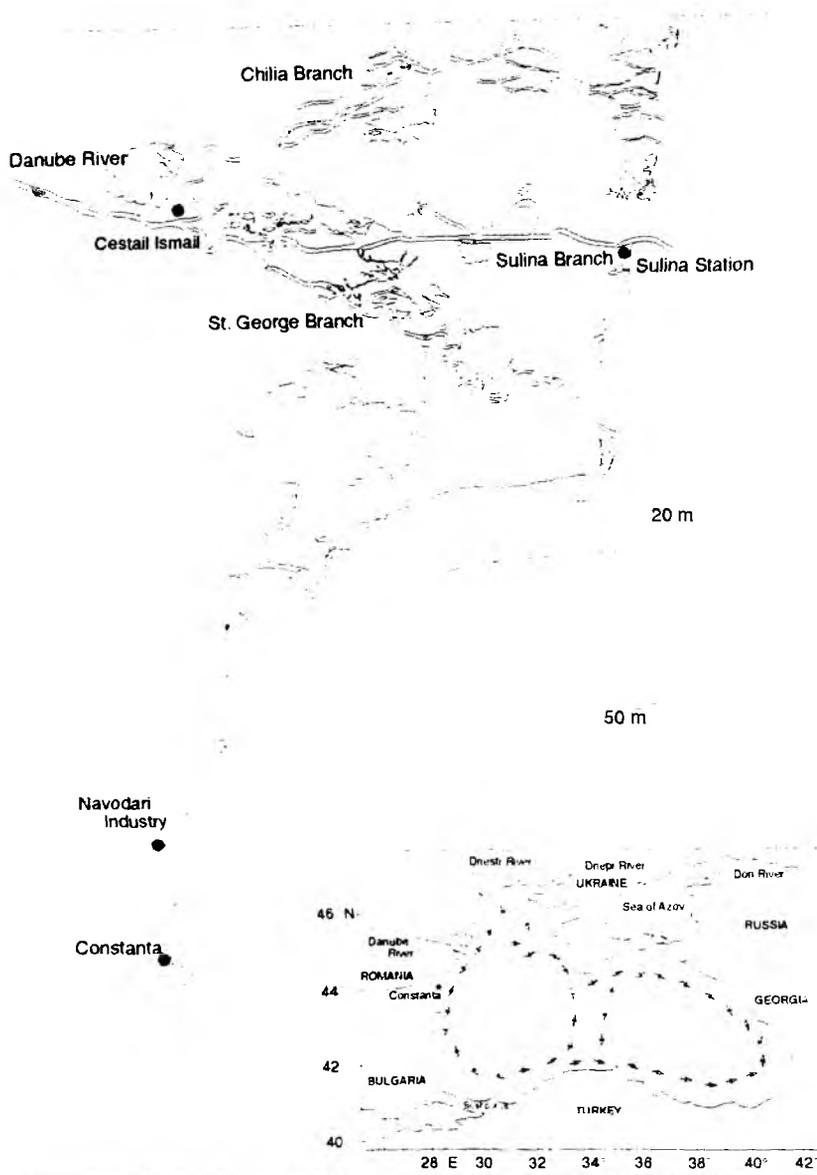


Fig. 1: Map of the investigation area

### 2.1.1 Allgemeine Geographie, Hydrologie sowie Hydrographie des Schwarzen Meeres

Das Schwarze Meer ist ein nahezu abgeschlossenes Becken und erstreckt sich von  $46^{\circ}32' N$  bis  $40^{\circ}55' N$  nördlicher Breite sowie von  $27^{\circ}27' E$  bis  $41^{\circ}42' E$  östlicher Länge. Im Norden steht das Schwarze Meer über die Straße von Kretsch mit einer Schwellentiefe von 5 m mit dem Azowschen Meer in Verbindung, im Süden über den Bosphorus mit einer Schwellentiefe von 32 m mit dem Marmarameer. Die maximale Tiefe beträgt 2236 m, die durchschnittliche Tiefe 1197 m, die Oberfläche ist mit  $423.000 \text{ km}^2$ , das Volumen mit  $534.000 \text{ km}^3$  angegeben (Ross et al., 1974). Das Schwarze Meer weist eine positive Wasserbilanz auf: Die Flußwasser- und die Regenwasserzufuhr überwiegt den Salzwassereinstrom durch den Bosphorus und die Evaporation (Graßhoff, 1975; Demaison & Moore, 1980). In Abb. 2 ist die Wasserbilanz des Schwarzen Meeres dargestellt.

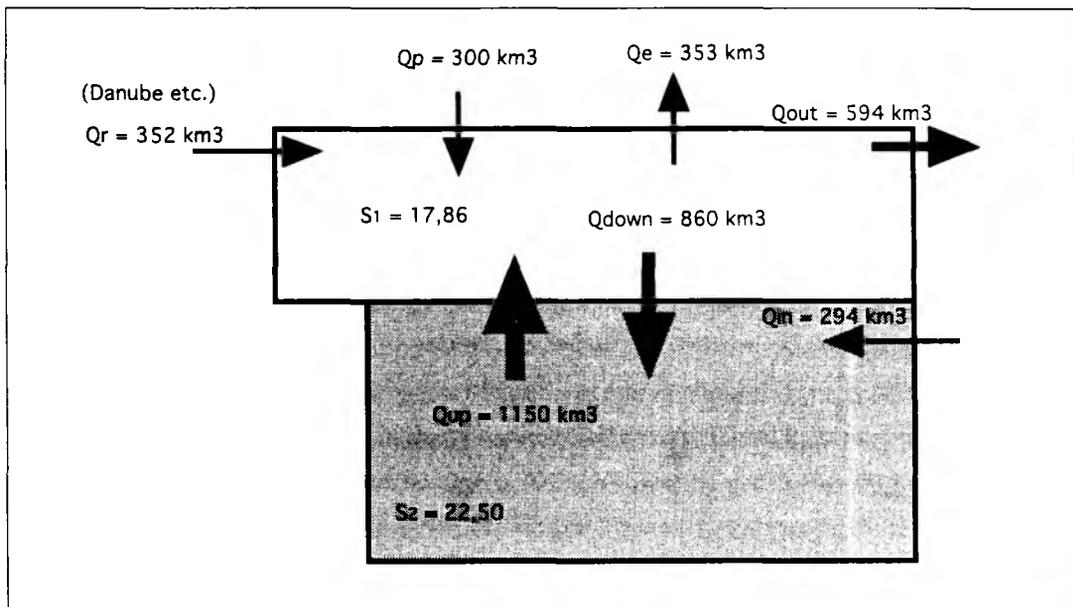


Fig. 2: Water balance of the Black Sea (after Özsoy et al., 1986)

$Q_r$  = annual river input

$Q_{out}$  = annual surface outflow through the Bosphorus

$Q_{in}$  = annual deep inflow of water mediterranean origin through the Bosphorus

$Q_p$  = annual precipitation

$Q_e$  = annual evaporation

$Q_{down}$  = annual deep water formation

$Q_{up}$  = annual upward flow of deep water

$S_1$  = average salinity of the surface layer

$S_2$  = average salinity of the deep water

Hauptsüßwasserzuflüsse sind die Donau mit einem durchschnittlichen jährlichen Eintrag von  $210 \text{ km}^3$ , der Dnepr mit  $52 \text{ km}^3$  sowie Don mit  $29 \text{ km}^3$ . Die Einzugsgebiete dieser Flüsse betragen  $817.000 \text{ km}^2$ ,  $527.000 \text{ km}^2$  beziehungsweise  $430.000 \text{ km}^2$  (Kempe et al., 1991). Der Einstrom salzreichen Mittelmeerwassers durch den Bosphorus erfolgt nur sporadisch (Degens & Heckey, 1973).

Die vertikale Struktur der Wassersäule im zentralen Bereich des Schwarzen Meeres ist durch einen thermohalinen Dichtegradienten zwischen 50 und 170 m Tiefe geprägt, in der die Dichte um mehr als  $2 \text{ } \sigma_t$  zunimmt (Murray et al., 1991; Saydam et al., 1993; Sorokin, 1983). Diese stabile Schichtung wird durch den Süßwassereintrag der Flüsse sowie den Einstrom von Mittelmeerwasser, das in den Tiefenwasserkörper des Schwarzen Meeres fließt, aufrechterhalten. Vor ca. 9000 Jahren setzte die Bildung der rezenten Pyknokline, gebildet durch Tiefenwasser mediterranen Ursprungs und dem zu jener Zeit noch frischen bis brackigen Oberflächenwasser, ein (Deuser, 1974). Die hieraus resultierende weitgehende Entkopplung des Oberflächenwasserkörpers und des Tiefenwasserkörpers führte zu einer Stagnierung des Tiefenwassers, das eine Aufenthaltszeit zwischen 350 und 670 Jahren aufweist (Murray et al., 1991). Durch die Oxidation sedimentierender orga-

nischen Materials wurde der Sauerstoff unterhalb der Halokline vollständig verbraucht, und es entwickelte sich eine Chemokline, die u.a. über ihren geringen Sauerstoff- bzw. Schwefelwasserstoffgehalt definiert ist (Saydam et al., 1993). Die Chemokline stimmt in ihrer Tiefe mit der Pyknokline überein (Tugrul et al., 1992).

Die Oberflächenströmungen werden im Mittel durch die vorherrschenden Nord-Ost Winde sowie durch die saisonale thermohaline Zirkulation angetrieben (Sur et al., 1994). Daraus resultieren zwei große zyklonale Wirbel im zentralen Becken. Die Strömungsgeschwindigkeiten an der Oberfläche betragen 0,1-0,4 m/sec und nehmen signifikant mit der Tiefe ab. Die Strömungsgeschwindigkeiten sind unmittelbar an den Küsten sowie in den Zentren der zyklonalen Wirbel des zentralen Beckens am geringsten. Die größten Strömungsgeschwindigkeiten werden zwischen diesen Gebieten erreicht. (Raupach, 1952). An den Küsten werden auch gegenläufige Strömungen beobachtet (Serpoianu et al., 1982). Durch die im Zentrum der zyklonalen Wirbel auftretenden Auftriebserscheinungen wird die Chemokline angehoben, die hier in Tiefen zwischen 70 m und 120 m zu finden ist (Saydam et al., 1993). An den Rändern des zentralen Beckens liegt ihre Tiefe zwischen 120 und 170 m. Betrachtet man die Chemokline in einem Querschnitt durch das zentrale Becken, so weist sie eine starke Wölbung (dome-shaped) auf. Der anoxische Wasserkörper reicht nicht bis auf den Schelf. Die bei weiten größten Schelfgebiete, die oxischen Sedimente aufweisen, befinden sich im nordwestlichen Teil des Schwarzen Meeres zwischen der Krim und der rumänisch/bulgarischen Küste. Sie nehmen ca. 15% der Gesamtfläche des Schwarzen Meeres ein.

### **2.1.2 Untersuchungsgebiet rumänischer Schelf und Mündungsgebiet der Donau**

Die Wasserbilanz des rumänischen Schelfes wird durch die Flüsse Dneestr, Dnepr und Donau , mit einem durchschnittlichen jährlichen Süßwassereintrag von 265 km<sup>3</sup> beeinflusst. 77 % dieses Eintrages wird allein durch die Donau aufrechterhalten. Im Norden der rumänischen Küste liegt das Donau-Delta, das drei Mündungsarme aufweist (Abb. 1). Der im Norden gelegene Chilia-Arm stellt mit ca. 50% den Hauptwassereintrag, der Sulina-Arm stellt ca. 30%, der St. George-Arm ca. 20%.

Die im Mittel vorherrschenden Nord-Ost Winde und die Coriolis Kraft führen zu einer südwärts gerichteten Strömung entlang der rumänischen Küste. Der durchschnittliche jährliche Oberflächen-Salzgehalt beträgt bei Constanta, das sich ca. 60 Seemeilen südlich vom Delta befindet, ca. 14 psu (Cociasu et al., submitted), was den deutlichen Einfluß von Donauwasser entlang der rumänischen Küste unterstreicht. Eine thermohaline Schichtung der Wassersäule ist in dieser Region daher häufig anzutreffen.

Der rumänische Schelf erstreckt sich bis ca. 80 nm von der Küste. Daran schließt sich der Kontinentalabhang an, in dessen Bereich innerhalb weniger Seemeilen die Wassertiefe auf über 1000 m an-

steigt und der den Übergang zum zentralen Becken bildet.

## 2.2 Probennahme und Probennahmestrategie

Die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse stammen u.a. aus Probenserien, die im Laufe von insgesamt 11 Expeditionen (Tab. 1) in den Jahren 1992/93 im nordwestlichen Schwarzen Meer aufgenommen worden sind. Acht Ausfahrten führten unmittelbar in das Mündungsgebiet der Donau (Meßgitter Dunare (Abb. 4), Meßgitter Giurile (Abb. 4) sowie zwei Driftexperimente ). Auf zwei Ausfahrten wurde der rumänische Schelf beprobt (Meßgitter Larc, Abb. 3). Eine weitere Expedition mit dem ukrainischen Forschungsschiff PROF. VODEANITZKY führte auf den rumänischen Schelf sowie in das zentrale Becken des Schwarzen Meeres.

Tab. 1: Name and time of the expeditions and discharge regime of the Danube

cruise	date	discharge [km <sup>3</sup> ]
Grid Dunare	31.05.1992	20.17
	31.08.1992	8.36
	22.07.1993	8.94
Grid Gurile	0.8-09.05.1992	20.17
	29.-30.05.1993	19.47
	10.-11.09.1993	9.85
Grid Larc	16.-17.04.1992	23.48
	24.-26.08.1992	8.36
Drift-Exp.	05.-09.06.1993	10.70
	17.-18.09.1993	9.85
PROF. VOD./Leg 40	10.-18.10.1992	7.93

Die historische Meßreihen sind von den rumänischen Kollegen vom *Institut de Cercetari Marine* (IRCM) in den letzten drei Jahrzehnten erhoben worden. Im wesentlichen handelt es sich um Nährstoff- sowie Sauerstoffproben, die täglich in der Donau (Sulina) sowie nördlich von Constanta an einer Pier entnommen worden sind. Die Probennahmestrategie sowie die im Verlaufe der Zeit unterschiedlich angewandten Methoden der rumänischen Wissenschaftler werden im nächsten Kapitel (historische Datensätze) behandelt.

### 2.2.1 Donau

Neben den seit 1988 durch das IRCM täglich entnommenen Nährstoffproben im Sulina Kanal des Donau-Deltas (km 5), wurde auf insgesamt fünf Ausfahrten ein Oberflächenschnitt aus dem Sulina-Kanal in das Schwarze Meer gefahren. Neben den Nährstoffproben wurden POM- (particulate organic matter), TSS- (total suspended sediment), sowie Utermöhl- Proben zur Bestimmung des Phytoplanktons entnommen.

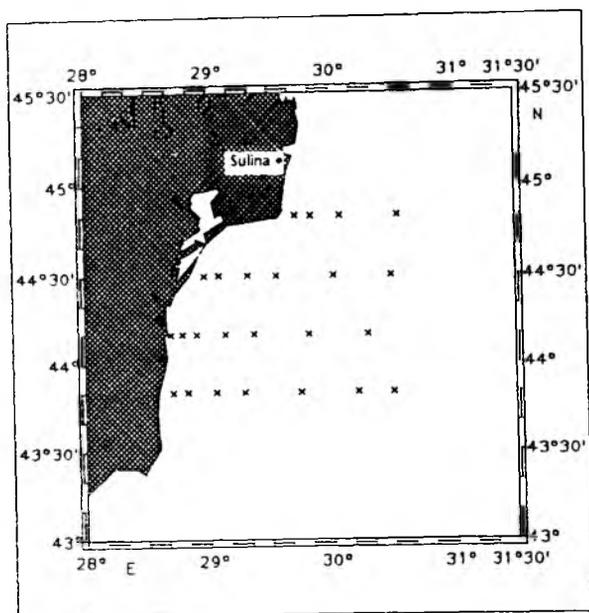


Fig. 3: Grid Larc

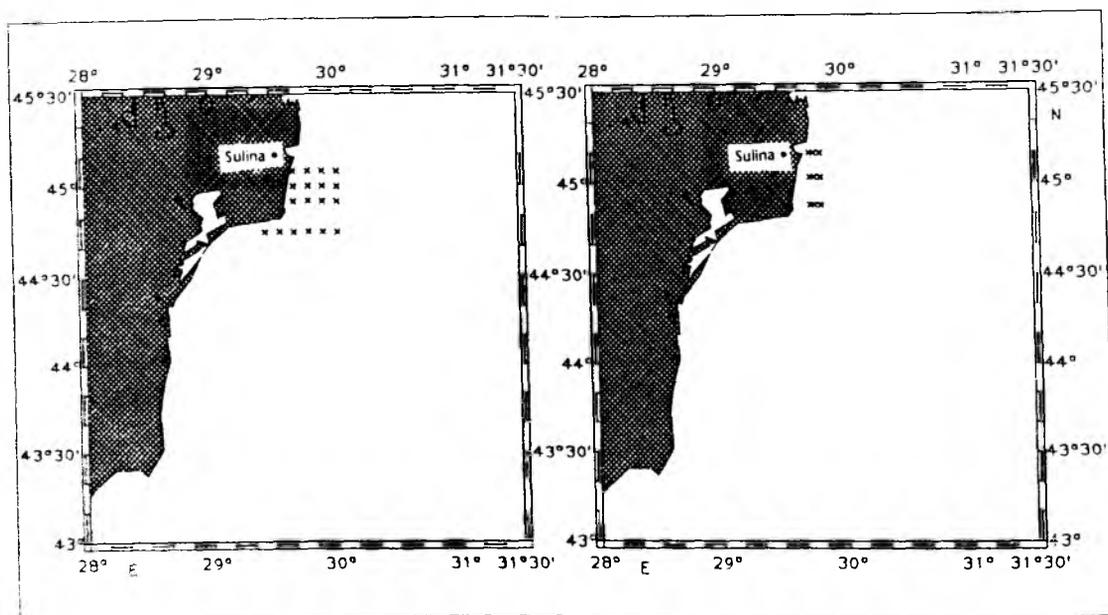


Fig. 4: a) Grid Gurile; b) Grid Dunare

### 2.2.2 Donau-Ästuar

Die Vermischungszone von Donau- und Schwarzmeerwasser wurde im Rahmen des rumänischen Monitoringprogrammes (Grid Dunare, Grid Gurile) auf 6 Ausfahrten mit den rumänischen Forschungsschiffen RV PALAMIDA und RV STEUA DE MARE zu unterschiedlichen Jahreszeiten beprobt. Dabei wurde die Vermischungszone bei maximaler (Frühjahr) sowie minimaler Schüttung (Som-

mer/Herbst) der Donau untersucht (Tab. 1). Es wurde darauf geachtet, die Proben immer auf der Lee-Seite zur Strömung zu nehmen. Auf jeder Station wurde geankert, die Maschinen gestoppt. Die Probennahme begann ca. 15 Minuten nachdem das Schiff vor Anker lag, um die bei laufenden Maschinen verwirbelte sehr flache Deckschicht (1-6 m) ungestört beproben zu können. Es zeigte sich, daß dennoch Salinitätsunterschiede von bis zu 5 psu auf der Luv-Seite gemessen wurden. Zur Probennahme dienten 5-Liter-Niskin Schöpfer, die mit einer Handwinde gefahren wurden.

Die vertikale Struktur der Wassersäule im Donau-Ästuar wies im wesentlichen drei Wasserkörper auf, die distinkt beprobt wurden. Zwischen der **homogenen Deckschicht (Vermischungszone)** mit einer Schichtdicke zwischen < 1 und 6 m und dem bodennahen Wasserkörper, der den gleichen Salzgehalt aufwies wie die Oberfläche des zentralen Bereiches des Schwarzen Meeres (**18 psu-Wasser**), lag eine Schicht, die durch einen starken Salzgehaltsgradient mit einer Schichtdicke von etwa 10-15 m ausgezeichnet war (**Salzgehaltsgradient**).

Auf jeder Station wurde zunächst ein T/S- sowie Licht-Profil mit einer Auflösung von 1 m erstellt. Anschließend wurden in der homogenen Deckschicht, am Boden der durchmischten Schicht, am Boden der euphotischen Zone ( $\geq 1\%$  Lichttiefe) sowie im Bereich des Salzgehaltsgradienten und des 18-psu-Wassers Nährstoff-, Sauerstoff-, POM- sowie Utermöhl-Proben genommen. Zusätzlich wurden innerhalb des Meßgitters, insbesondere in Frontenbereichen zwischen den Stationen, noch einige Oberflächenproben mit einem Eimer entnommen, um den Salinitätsgradienten möglichst hoch aufzulösen. Diese Stationen konnten oftmals nicht profilierend beprobt werden, da sie sich unmittelbar an der Flußmündung und/oder in der Fahrrinne befanden.

Auf zwei Ausfahrten in den Mündungsbereich der Donau wurde eine driftende Sinkstoff-Falle eingesetzt, um das Sedimentationsgeschehen des in der Vermischungszone produzierten organischen Materials zu untersuchen. Die Fallen trieben unterhalb der euphotischen Zone in ca. 15 m Tiefe, sie befanden sich somit im unteren Bereich des Salzgehaltsgradienten bzw. im 18 psu-Wasser. Die Probennahme erfolgte hier nicht nach dem Lagrangeschen Prinzip, das die zeitliche Entwicklung einer Phytoplankton-Population und deren Absinken unter Ausschluß advektiver Prozesse untersucht. Per Definition befindet sich bei diesem Ansatz die Falle in demselben Wasserkörper, wie die zu untersuchende Phytoplankton-Population. Die Ausbreitung der Vermischungszone und die Driftrajektorie der Falle waren bei den hier durchgeführten Untersuchungen aufgrund der thermohalinen Schichtung aber unterschiedlich. Es treten in diesem Gebiet sogar häufig entgegengesetzte Strömungen an der Oberfläche und im Bereich des Salzgehaltsgradienten sowie des 18 psu-Wassers auf (Serpoianu et al., 1982).

Die Probennahme erfolgte zweimal täglich in unmittelbarer Nähe des Drifters, wobei die Wassersäule genau wie auf den Meßgitter-Stationen beprobt wurde. Der Drifter wurde jeweils morgens geborgen und der Sammelbehälter gewechselt. Der neue Sammelbehälter sowie der untere Teil des Trichters wurde mit aufgesalzenem (20 psu), filtriertem Seewasser gefüllt. Es wurde kein

Fixierungsmittel verwendet.

### 2.2.3 Zentrales Becken

Bei der Ausfahrt mit dem ukrainischen Forschungsschiff PROF. VODEANITZKY wurde auf 13 Stationen entlang eines Schnittes die Struktur der Chemokline untersucht. Wie bereits erwähnt, weist die Chemokline im zentralen Becken eine den Isopyknen folgende gewölbte Struktur auf. Um die Feinstruktur und den Chemismus der Chemokline aufzulösen, wurden deshalb Wasserproben in definierten Dichtehorizonten und nicht in Tiefenhorizonten entnommen. Dazu diente eine CTD-Sonde im Einleiterbetrieb, die die Dichtewerte direkt lieferte. Die CTD-Sonde war mit einem 12x10-Liter GoFlo-Rosettenschöpfer gekoppelt.

## 2.3 Meßmethoden und Aufarbeitung der Proben

### 2.3.1 Biotische Variablen

Die **Nährstoffproben** wurden auf den Ausfahrten mit den rumänischen Forschungsschiffen bei - 20° C tiefgefroren und direkt nach Beendigung jeder Expedition im Labor gemessen. Dieses Verfahren war zulässig, da in Ästuaren mit relativ hohen Nährstoffkonzentrationen kein signifikanter Unterschied zwischen eingefrorenen und direkt gemessenen Proben festgestellt worden ist (Stefansson & Richards, 1963). Während der Ausfahrt in das zentrale Becken wurden die Nährstoffproben direkt an Bord bestimmt.

Die Analysen der gelösten anorganischen Nährstoffe erfolgten spektrophotometrisch. Dazu wurde im IRCM ein BECKMAN-Spektralphotometer sowie auf einigen Ausfahrten ein Filterphotometer (Nanocolor, MACHEREY NAGEL) verwandt. Die Bestimmung erfolgte nach den in Graßhoff et al. (1983) beschriebenen Methoden.

Anhand der durch das IRCM im Rahmen des Monitoring-Programmes im Sulina-Kanal entnommenen Proben, sowie anhand von Parallelproben während einiger Ausfahrten in das Mündungsgebiet, wurde die Nährstoffanalytik interkalibriert. Dabei ergab sich eine Abweichung von < 5% in einem Konzentrationsbereich für Nitrat ( $\text{NO}_3$ ) > 10  $\mu\text{M}$ , Nitrit ( $\text{NO}_2$ ) > 1  $\mu\text{M}$ , Phosphat ( $\text{PO}_4$ ) > 1  $\mu\text{M}$  und Silikat ( $\text{H}_4\text{SiO}_4$ ) > 10  $\mu\text{M}$ . Bei geringeren Konzentrationen (bis zur Nachweisgrenze) betragen die Abweichungen bis zu 8%, generell lagen sie jedoch darunter. Die Ammonium ( $\text{NH}_4$ )-Bestimmungen wichen stärker voneinander ab. In einem Konzentrationsbereich über 10  $\mu\text{M}$  lagen sie bei 7%, bei geringeren Konzentrationen (<10  $\mu\text{M}$  bis zur Nachweisgrenze) wurden Abweichungen bis zu 15% festgestellt.

Die Donau-Nährstoffproben, die eine hohe Trübung aufwiesen, wurden durch einen WHATMAN GF/F-Filter mit einem Durchmesser von 47 mm filtriert und in einem Konzentrationsbereich > 25  $\mu\text{M}$   $\text{NO}_3$ , > 2,5  $\mu\text{M}$   $\text{NO}_2$ , > 10  $\mu\text{M}$   $\text{NH}_4$ , > 10  $\mu\text{M}$   $\text{PO}_4$  und > 80  $\mu\text{M}$   $\text{H}_4\text{SiO}_4$  mit aqua dest. auf

Konzentrationen verdünnt, die innerhalb der Nachweisgrenzen der jeweiligen Methoden lagen (Graßhoff et al., 1983). Die Trübung wurde bei 750 nm photometrisch bestimmt. Wiesen die Proben höhere Extinktionen als filtriertes Seewasser (0,8 µm) auf, wurden sie filtriert.

Die **POM-Proben** wurden durch WHATMAN GF/F-Filter an Bord filtriert und bei - 20°C bis zur weiteren Bearbeitung tiefgefroren. POC (**particulate organic carbon**) sowie PON (**particulate organic nitrogen**) wurde mittels eines CHN-Analyzers der Firma HAEREUS nach der von Erhardt (1983) beschriebenen Methode gemessen. Der Aufschluß von POP (**particulate organic phosphorus**) erfolgte in einem Dampfdrucktopf mit der Persulfatmethode (Graßhoff et al., 1983). Der Phosphoraufschluß mit der Persulfatmethode ist jedoch nicht spezifisch für die organische Fraktion. Speziell in Ästuaren ist ein Teil des gemessenen partikulären Phosphats anorganischen Ursprungs, das vor allem an Eisenoxide und Eisenhydroxide adsorbiert. Bisher ist es nicht gelungen, die organische von der anorganischen Fraktion zu trennen, oder diese zu quantifizieren (Sharp, 1991). Daher wird im weiteren der Begriff TPP (**total particulate phosphorus**) verwendet.

Chlorophyll **a** (Chl **a**) wurde nach der trichromatischen Methode nach Jeffrey & Humphrey (1975) bestimmt.

Die mikroskopische Auswertung der **Phytoplanktonzellzahlen** erfolgte in einem Umkehrmikroskop der Firma ZEISS nach der von Utermöhl (1958) beschriebenen Methode.

**Sauerstoff** wurde titrimetrisch nach der Methode von Winkler (beschrieben in Graßhoff, 1983) gemessen.

### 2.3.2 Abiotische Variablen

Die **Temperatur-** und **Salzgehaltsprofile** wurden mit einer T/S-Sonde der Firma WTW (Typ LF 196) gemessen, deren Genauigkeit  $\pm 0,1$  °C bzw. psu beträgt. Die Sonde wurde mit einer CTD-Sonde der Firma ME-ELEKTRONIK kalibriert. Auf dem ukrainischen Forschungsschiff wurde eine CTD-Sonde der Firma NEILL-BROWN (Typ: MARK 3) eingesetzt.

Die Aufnahme der vertikalen **Lichtverteilung** erfolgte mit einem Lichtmeßgerät der Firma LI-COR (Typ Li-189). Dabei wurde ein 4  $\pi$ -Sensor (Typ Li-193Sa) eingesetzt, der aufgrund seiner Kugelform auch das von unterhalb der Sonde sowie von den Seiten reflektierte und gestreute Licht detektiert, und zwar als Quantenfluß in  $\mu\text{Einstein/m}^2 \text{ s}$ .

Wie bereits erwähnt, werden die Küstenströmungen und damit auch die Dispersion der Vermischungszone der Donau stark durch aktuelle **Windfelder** beeinflusst. Aus diesem Grund wurden die von dem rumänischen Meteorologischen Dienst zur Verfügung gestellten Winddaten digitalisiert und Windvektoren als Zeitserien dargestellt. Die Daten (Richtung und Geschwindigkeit) wurden jeweils um 01:00, 07:00, 13:00 und 19:00 Uhr täglich auf der Ölplattform GLORIA, die sich ca. 20 Seemeilen südlich vom Delta befindet, gemessen.

### 2.4 Berechnungen

#### 2.4.1 Vermischungsdiagramme

Für Budgetbetrachtungen während eines Vermischungsprozesses von Süß- und Salzwasser bedient man sich sogenannter Vermischungsdiagramme (Liss, 1976) (Abb. 5). Dieser Ansatz wird auch als "reactant approach" bezeichnet. Um das Verhalten einer gelösten oder partikulären Komponente  $x$  während des Vermischungsereignisses in einem Ästuar zu untersuchen, vergleicht man ihr Verhalten mit dem einer Variablen, die sich konservativ verhält (konservativer Mischungsindex). In dieser Arbeit wurde die Verteilung der biologisch kontrollierten Komponenten C, N, P und Si sowohl in gelöster ( $\text{DIN}$ ,  $\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ ) als auch in partikulärer Form (POC, PON, TPP) untersucht, die sich aufgrund ihrer biolimitierenden Eigenschaften vor allem während der Wachstumsperiode des Phytoplanktons nicht konservativ verhalten.

Die Konzentration eines konservativen Parameters wird allein durch den Vermischungsgrad der jeweiligen Ausgangskonzentrationen - hier Donauwasser und Schwarzmeerwasser - bestimmt. Als

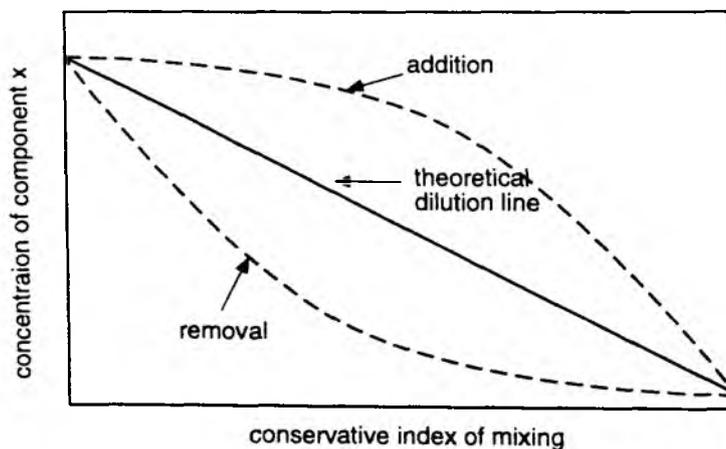


Fig. 5: Idealized representation of the relationship between a concentration of a component  $x$  and a conservative index of mixing : positive deviation of the theoretical dilution line refers to an addition to the system of the component during mixing, negative deviation to a removal

konservativer Mischungsindex wird meist die Chlorinität oder der Salzgehalt verwandt (Abb 5). In Vermischungsdiagrammen wird die Konzentration einer gelösten oder partikulären Komponente gegen den Salzgehalt aufgetragen. Ergeben die aufgetragenen Meßpunkte eine Gerade, die die Ausgangskonzentration im Fluß- und Meerwasser verbindet, ist dies ein Hinweis auf konservatives Verhalten der Komponente während der Vermischung. Ein konvexer bzw. konkaver Verlauf ist ein Hinweis auf nicht-konservatives Verhalten, d.h. im Ästuar werden die entsprechenden Komponenten während der Vermischung durch biologische und/oder physiko-chemische Prozesse gebildet oder

entzogen. Diese Berechnungen beziehen sich nur auf die durchmischte Schicht. Der im folgenden verwandte Begriff Vermischungszone umfaßt also nur die homogene Deckschicht des Ästuars.

Eine ermittelte lineare Beziehung, z.B. zwischen einem Nährstoff und dem Salzgehalt, heißt nicht notwendigerweise, daß dieser Nährstoff nicht an physiko-chemischen oder biologischen Prozessen innerhalb der Vermischungszone beteiligt ist. Bei einer beobachteten linearen Beziehung kann über den reactant approach nur ausgesagt werden, daß sich Verluste und Gewinne ausgleichen, oder anders ausgedrückt, daß sich das Ästuar in Bezug auf die untersuchte Komponente im sogenannten "steady state" befindet (Biggs & Cronin, 1981).

Die theoretische Konzentration einer Komponente  $x$  entlang des Vermischungsgradienten kann über ein einfaches, aus zwei Komponenten bestehendes Mischungs-Modell (Montoura et al., 1988) von Flußwasser (f) und Salzwasser (s) berechnet werden. Angenommen die Salinität des voll marinen Oberflächensalzwassers ist  $S_0$ , dann ist die konservative Konzentration eines Komponenten  $x$  bei der Salinität  $S_i$ :

$$x_c = x_f(1-R) + x_s R \quad (1)$$

wobei  $x_f$  und  $x_s$  die Ausgangskonzentrationen im Flußwasser und Seewasser sind und  $R = S_i/S_0$ .

Um Budgets aufstellen zu können, wurden die gemessenen Konzentrationen der gelösten und partikulären Komponenten gegen den Salzgehalt aufgetragen, ein Kurvenzug anhand einer Polynom-Interpolation 3. Grades angepaßt und anschließend die Differenz der berechneten konservativen und beobachteten Vermischung aufsummiert (Abb. 6). Das Integral, der nach der Polynom-Interpolation berechneten Abnahme bzw. Zunahme von 0 bis 18 psu, stellt die Aufaddierung der Abweichungen von der reinen Vermischung (i.e. Verdünnung) dar. Da in dieser Arbeit die Oberflächenkonzentrationen pro Liter ermittelt wurden, sind die integralen Werte ebenfalls auf einen Liter bezogen. Berechnungen pro Fläche sind in diesem Ästuar anhand der vorliegenden Daten nicht möglich, da der Salzgehalt aufgrund kleiner lokaler Wirbel und Fronten in dem hier untersuchten Ästuar nicht linear mit der Entfernung von der Küste zunimmt. Desweiteren wurde nicht der gesamte Vermischungsbereich beprobt, sondern nur derjenige innerhalb der jeweiligen Meßgitter.

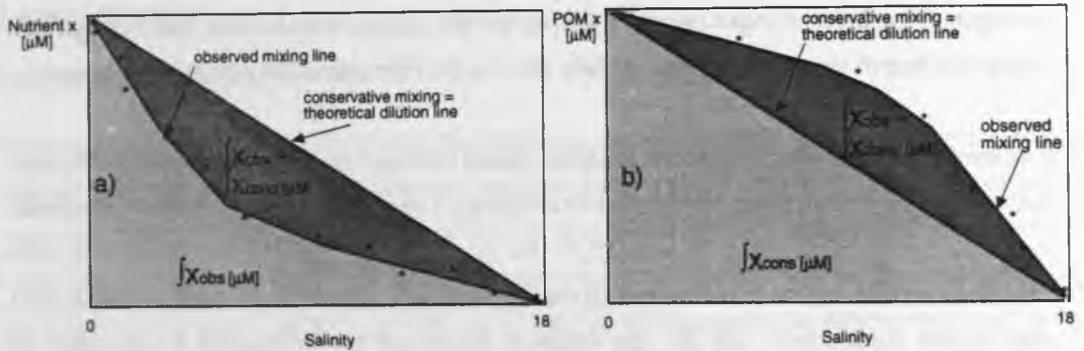


Fig. 6: Representation of the behaviour of a) nutrients and b) particulate organic matter during estuarine mixing and following calculations carried out in this work; the area beneath the observed dilution line represents  $\int x_{obs} [\mu M]$ , the area beneath the conservative or theoretical dilution line  $\int x_{cons} [\mu M]$ ; the amount of a nutrient  $x$  removed (dark shaded area in a) or the amount of particulate organic matter added (dark shaded area in b) during estuarine mixing are calculated by the subtraction of  $\int x_{obs} [\mu M] - \int x_{cons} [\mu M]$

Der Betrag der Komponente  $x$ , der während des Vermischungsprozesses von 0 bis 18 psu in der homogenen Deckschicht des Ästuars entzogen bzw. abgegeben wird, errechnet sich folglich nach:

$$\int_0^{18} x_{obs} - \int_0^{18} x_{cons} \quad (2)$$

wobei  $x_{obs}$  wieder die beobachtete Konzentration darstellt und  $x_{cons}$  die theoretische. Als Ausgangskonzentration wurde diejenige des aktuell gemessenen Donauwassers genommen. Als Ausgangskonzentration des voll marinen Schwarzmeerwassers wurde die auf der R/V Prof. VODEANITZKY gemessene Konzentrationen ( $DIN = \sum NO_3 + NO_2 + NH_4 = 2 \mu M$ ; Phosphat =  $0,2 \mu M$ ; Silikat =  $2 \mu M$ ; Chl  $a = 1 \mu g/l$ ; POC =  $2,5 \mu M$ ; PON =  $0,35 \mu M$ ; TPP =  $0,02 \mu M$ ) verwendet, wenn kein aktueller Wert bei der jeweiligen Ausfahrt für 18 psu-Wasser an der Oberfläche erhoben werden konnte.

Der Vergleich der Differenz der Integrale einer entsprechenden gelösten und partikulären Komponente (**Wiederfundrate**) kann dazu genutzt werden, einen Eindruck über eventuelle Sedimentationsereignisse partikulärer organischer Substanz zu bekommen. Da keine PSI-Daten (particulate silicate) aufgenommen wurden, scheint hierfür der Vergleich des Phosphataufnahme-Integrales ( $\int PO_4 obs - \int PO_4 cons$ ) mit demjenigen des TPP-Bildungs-Integrales ( $\int TPP obs - \int TPP cons$ ) am geeignetsten, da der Phosphorkreislauf im Gegensatz zum Stickstoffkreislauf keine Gasphase beinhaltet (Denitrifikation).

Die relative Aufnahme, d.h wieviel Prozent einer gelösten Komponente während der Vermischung aufgenommen wird, kann durch den Quotienten der Integrale  $\int x_{obs} / \int x_c$  berechnet werden. Die berechneten Werte wurden dazu verwandt, die absolute Aufnahme der Nährstoffe innerhalb der

Vermischungszone des Donau-Ästuars abzuschätzen. Lag der Wert z.B. bei 0,4 (40% Aufnahme), so wurde dieser mit den vorliegenden Nährstoff-Frachten der Donau in Tonnen [t] multipliziert. Das stöchiometrische Verhältnis der aufgenommenen Komponenten (N/Si/P) sowie der gebildeten partikulären Komponenten (C/N/P sowie C/Chl  $a$ ) ermöglicht Aussagen über die möglichen Mechanismen der Nährstoffaufnahme, da die Aufnahme der Nährstoffe und die Bildung der partikulären Substanz durch die Primärproduzenten stöchiometrische Verhältnisse aufweisen (Redfield, 1934; Redfield et al., 1963; Goldman et al., 1979), die sie von abiotischen Transformationsprozessen unterscheiden läßt.

#### 2.4.2 Berechnung der Primärproduktion

In Ästuaren ist die Primärproduktion (**PP**) wie in anderen Gebieten des Ozeans mit der Phytoplanktonbiomasse  $B$  (Chl  $a$ -Konzentration) und einem Index der Lichtverfügbarkeit in der euphotischen Zone  $Z_p I_0$  (Tiefe der euphotischen Zone multipliziert mit der Oberflächeneinstrahlung) korreliert (Cole & Cloern, 1987; 1984). Die beiden Autoren setzten die in 6 verschiedenen Ästuaren (San Francisco-Bay, Pudget Sound, Delaware-Bay, Hudson-, Neuse- und South River-Ästuar) mit der  $^{14}\text{C}$ -Methode gemessene Primärproduktion (in  $\text{mgC}/\text{m}^2\text{d}$ ) mit dem oben genannten Produkt in Beziehung. Korreliert wurden insgesamt 211 Inkubationsexperimente mit dem jeweiligen Lichtverfügbarkeitsindex multipliziert mit der Biomasse. Es ergab sich über einen hohen Primärproduktionsbereich von ca 50 bis 6000  $\text{mgC}/\text{m}^2\text{d}$  eine signifikante Korrelation ( $R^2 = 0,82$ ). Die empirische Formel lautet:

$$\int P = 150 + 0,73 (B Z_p I_0) \quad (3)$$

Die Tiefe der euphotischen Zone im Donau-Ästuar lag bei nahezu allen durchgeführten Messungen unterhalb der durchmischten Schicht. Die von Cole und Cloern (1984) untersuchten Ästuarzeigten schlechtere Lichtverhältnisse in der Deckschicht, die Tiefe der durchmischten Schicht war meist größer als die der euphotischen Zone. Um die Primärproduktion innerhalb der Deckschicht der Vermischungszone im Donau-Ästuar abschätzen zu können, wurde die empirische Formel dahingehend modifiziert, daß anstatt der Tiefe der euphotischen Zone ( $Z_p$ ) die Deckschichttiefe (ML) Berücksichtigung findet:

$$\int P = 150 + 0,73 (BMLI_0) \quad (4)$$

Auch Lafontaine & Peters (1986) wiesen darauf hin, daß zur Abschätzung der Primärproduktion die Chl  $a$ -Konzentration sowie die Deckschichttiefe entscheidend sind, die Lichtverfügbarkeit bei flachen Deckschichttiefen, wie im Falle des Donau-Ästuars, dagegen eine geringere Rolle spielt.

Licht ist in diesen stark stratifizierten und eine flache Deckschicht aufweisenden Ästuaren entgegen der klassischen Vorstellung (Sinclair, 1981) nicht limitierend.

Die nach dieser Formel berechneten Primärproduktionsraten stellen sicherlich eine Minimum-Abschätzung dar, da die euphotische Zone in der Vermischungszone des Donau-Ästuars tiefer reicht als die der homogenen Deckschicht. Um jedoch im Anschluß an die Budgetierung im Vermischungsbereich zwischen Donau- und Schwarzmeerwasser, die ebenfalls nur die homogene Deckschicht berücksichtigt, die jeweilige Rolle der Biologie gegebenenfalls auch saisonal abzuschätzen, ist diese Art der Berechnung der Primärproduktion gerechtfertigt. Würde die Tiefe der euphotischen Zone in die Formel eingehen, würden auch Prozesse unterhalb der Deckschicht in die Berechnung mit eingehen, die bei der Budgetierung der Nährstoffe sowie der partikulären organischen Substanz jedoch keine Berücksichtigung finden.

### 2.4.3 Berechnung der Lichttiefen

Bei den Ausfahrten, auf denen keine Lichtmessungen mit dem Quantameter durchgeführt wurden, wurde die Tiefe der euphotischen Zone berechnet, indem die Secchi-Tiefen mit einem Fak-

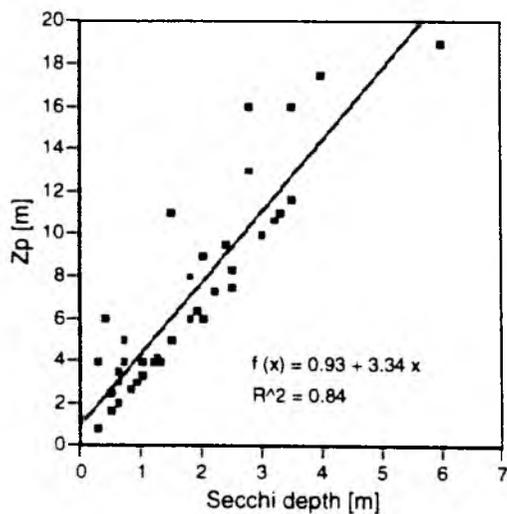


Fig. 7: Depth of the euphotic zone (1%-incident light level; Li-Cor measurements) vs Secchi readings in the Danube plume area

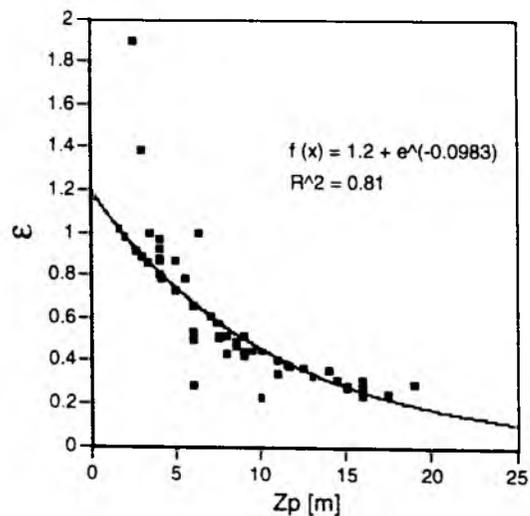


Fig. 8: Extinction coefficient vs depth of the euphotic zone in the Danube plume area (Li-Cor measurements)

tor (3,34) multipliziert wurde, der durch die Auftragung aller im Gebiet gemessenen 1%-Lichttiefen ( $Z_p$ ) gegen die gleichzeitig gemessenen Secchi-Tiefen ermittelt wurde (Abb. 7).

Um auch den Extinktionskoeffizienten anhand von Secchi-Tiefen ( $Z_s$ ) angeben zu können, wurde die Beziehung zwischen der gemessenen Tiefe der euphotischen Zone und des jeweiligen Koeffizienten ermittelt (Abb. 8).

Zusammenfassend ergeben sich für das Donau-Mündungsgebiet folgende Berechnungen für die Tiefe der euphotischen Zone sowie den jeweiligen Extinktionskoeffizienten aus Secchi-Messungen:

$$Z_p = 3,34 \times Z_s \quad (5)$$

$$e = e^{(-0,0983 Z_p)} \quad (6)$$

Um den jeweiligen Anteil der Lichtabsorption des Chl  $a$  und der anderen Bestandteile des Wassers (Tonminerale, gelöste Pigmente, Gelbstoffe, Detritus etc.) sowie der Klarwasserabsorption unterscheiden zu können, wird der Extinktionskoeffizient in der durchmischten Schicht ( $e_{ML}$ ) in einen Extinktionskoeffizienten des Chl  $a$  sowie eines Koeffizienten differenziert, der die oben genannten anderen Bestandteile des Wassers sowie den Koeffizienten für Klarwasser beinhaltet.

Allgemein gilt das Lambert-Beersche Gesetz:

$$I = I_0 \times e^{-(k_c C + k_w) dz} \quad (7)$$

wobei  $k_c$  den Extinktionskoeffizienten des Chl  $a$ ,  $C$  die Chlorophyll-Konzentration,  $k_w$  den Extinktionskoeffizienten des Wassers und  $dz$  die Tiefe darstellt.

Nach Bannister (1974a+b) gilt:

$$e_{chl} = k_c C / (k_c C + k_w) \quad (8)$$

wobei  $e_{chl}$  die anteilige Chlorophyllabsorption darstellt.

Bannister (1974a+b) gibt  $k_c$  mit  $0,016 \text{ [m}^2\text{mg}^{-1}\text{]}$  konstant über die Tiefe an. Bei den hier durchgeführten Untersuchungen wurde zunächst der Extinktionskoeffizient der durchmischten Schicht bestimmt ( $e_{ML}$ ), anschließend derjenige des Chl  $a$  ( $k_c C$ ). Durch eine einfache Subtraktion wird  $k_w$  ermittelt, der sämtliche das Licht absorbierende Bestandteile des Wassers beinhaltet und deswegen im weiteren  $e_{rest}$  genannt wird.

### 2.4.4 Zeitserienanalyse

Die von den rumänischen Wissenschaftlern in der Zeit zwischen 1979 und 1992 in Sulina (km 5) erhobenen Nährstoffdaten (monatliche Mittelwerte) und die in Cestail Ismail gemessene Schüttung (monatliche Mittelwerte) der Donau wurden anhand einer sogenannten Zeitserienanalyse ausgewertet, um die Abhängigkeit der Nährstoffkonzentrationen von der Schüttung der Donau aufzuzeigen (nähere Informationen siehe Imbry et al., 1984; Struck et al., 1993). Die Methoden, die in dieser Untersuchung zur Zeitserienanalyse angewendet wurden, umfassen Spektralanalyse und Kreuzkorrelation.

Die Spektralanalyse überträgt die zu untersuchende Zeitserie in ein Spektrum von dominanten Frequenzen, wobei das Varianzspektrum den Anteil der Gesamtvarianz über der Frequenz darstellt. Es ist also ein relatives Maß der Amplitude der dominanten Frequenz.

Die Kreuzkorrelation untersucht die Abhängigkeit von zwei Zeitserien innerhalb der Frequenzdomäne. Ermittelt werden in der Kreuzkorrelation dominante Frequenzen der Zeitserien Datensätze und deren Phasenverschiebung untereinander innerhalb spezifischer Frequenzen. Phasenverschiebung innerhalb einer bestimmten Frequenz werden hier als Winkel ( $\sigma$ ) angegeben, der den Anteil an einem kompletten  $360^\circ$ -Zyklus darstellt. Die Kohärenz zwischen zwei Variablen stellt somit die Korrelation der Zeitserien innerhalb der Frequenzdomäne dar und ist daher die einzig zulässige Methode zur Bestimmung der statistischen Beziehung von Datensätzen innerhalb der Zeitdomäne.

### 2.5 Methodenkritik

#### 2.5.1 Kritische Betrachtung der Budgetierung über Vermischungsdiagramme in Ästuaren

Um konservatives oder nicht-konservatives Verhalten der Komponenten während der Vermischung zu untersuchen, sind grundsätzlich zwei Ansätze verfolgt worden, zum einen der "reactant approach" zum anderen der "product approach" (Sholkovitz, 1976; Burton, 1976; Liss, 1976; Duinker, 1980; Aston, 1980; Kemp, 1989).

Der reactant approach vergleicht die beobachtete Verteilung der gelösten und partikulären Komponenten mit der konservativen Verteilung, die, wie unter Kapitel 2.4.1 beschrieben, aus den jeweiligen Ausgangskonzentrationen im Fluß- und Meerwasser berechnet werden kann. Dieser Ansatz wurde oft nur dazu benutzt, das generelle Verteilungsmuster gelöster oder partikulärer Komponenten zu erforschen. Eine kombinierte Untersuchung der gelösten und partikulären Komponenten eines Elementes, wie sie in dieser Arbeit für die biologisch kontrollierten Elemente (DIN,  $\text{PO}_4$ , PON, TPP) durchgeführt worden sind, liefert sehr viel detailliertere Informationen über die Transformationsprozesse in einem Ästuar (Duinker, 1980). Diese kom-

binierten Untersuchungen sind jedoch häufig nur für Schwermetallverteilungen durchgeführt worden (Duinker, 1979).

Ein wesentlicher Kritikpunkt des reactant approach ist in den als zeitlich konstant gesetzten Ausgangskonzentrationen im Fluß- und Meerwasser zu suchen (Liss, 1976; Sharp, 1984, 1986; Wollast & Duinker, 1982). Eine lineare Beziehung zwischen dem Salzgehalt und einer Komponente (konservatives Verhalten) ist unter Gleichgewichtsbedingungen nur zu erwarten, wenn die Zeitskalen der Variabilität der Konzentrationen im Fluß größer sind, als die der Vermischungsdauer (Cifuentes et al., 1991). In mehreren Ästuaren ist eine hohe zeitliche Variabilität in den Konzentrationen der zu untersuchenden Komponenten festgestellt worden (Sharp et al., 1986; Schemel & Hager, 1986; Shiller & Boyle, 1987). Vermischungsdiagramme einer an sich konservativen Komponente, deren Konzentration im Flußwasser großen Schwankungen in Zeitskalen unterliegen, die unter der Vermischungsdauer liegen, zeigen eine nicht-lineare Beziehung zum Salzgehalt und suggerieren damit ein nicht-konservatives Verhalten (Officer & Lynch, 1981; Loder & Reichard, 1981). Für die Budgetberechnungen können die Schwankungen theoretisch enorme Auswirkungen haben. Eine doppelt so hoch angenommene DIN-Ausgangskonzentration im Fluß würde z.B für die im Mai 1992 untersuchte Situation auf eine um 300% höhere Aufnahme hinweisen. Diese Schwankungen treten jedoch im Tagesbereich in der Donau nur nach starken Regenfällen und/oder in Zeiten der Eisschmelze auf. Aussagen über die Nährstoff-Variationen im Tagesbereich können jedoch bisher nicht angegeben werden, da nur monatliche Mittelwerte der Nährstoffkonzentration in der Donau vorliegen.

Eventuelle Schwankungen der Ausgangskonzentrationen des Meerwassers spielen für die Budgetierung aufgrund ihrer geringen absoluten Beträge keine wesentliche Rolle. Eine angenommene fünffach höhere DIN-Ausgangskonzentration für die im Mai 1992 untersuchte Situation würde nur zu einer Überschätzung von 6% der DIN-Aufnahme führen. Da die Nährsalzkonzentrationen unterhalb der Deckschicht mit denen der Oberfläche des Schwarzmeerwassers vergleichbar waren, würde auch eine theoretische diffusive, vertikale Einmischung die Berechnungen kaum verändern.

Ein weiterer Kritikpunkt am reactant approach ist die Annahme der Vermischung von nur zwei Wasserkörpern (Fluß- und Meerwasser) innerhalb des Ästuars (Sholkovitz, 1976; Aston, 1980). Mögliche andere Quellen, wie laterale Einmischung von Süßwasser anderen Ursprungs oder vertikale Einmischung durch Auftrieb, können in diesem eindimensionalen Vermischungsmodell nicht einbezogen werden. Das Donau-Ästuar weist eine zusätzliche Süßwasserquelle auf, die nicht beprobt werden konnte, da sie sich in ukrainischen Hoheitsgewässern befindet (Chilia-Arm). In den in dieser Arbeit vorgestellten Untersuchungen mußte daher davon ausgegangen werden, daß die Ausgangskonzentration in allen drei Armen des Donau-Ästuars konstant und die zeitliche Variabilität zu vernachlässigen war. Auftriebserscheinungen, die zu einem Transport von Nährstoffen aus dem Sediment in die Vermischungszonen führen können, sind innerhalb des Donau-Ästuars auf zwei Ausfahrten festgestellt worden (Meßgitter Dunare, Mai 1992; Meßgitter Gurile, September

1993). Diese Ausfahrten sind in der Budgetierung mittels des reactant approach daher nicht berücksichtigt worden.

Weiterhin wurde kritisiert, daß die während des Vermischungsprozesses gebildeten Komponenten (vor allem unlösliche Schwermetallverbindungen und Mineralien) schwer von den schon im Flußwasser vorhandenen Verbindungen zu trennen sind, und der reactant approach keine Informationen über die genauen Mechanismen der physiko-chemischen Transformationsprozesse liefert (Sholkovitz, 1976). Im Gegensatz dazu kann aufgrund der stöchiometrischen Verhältnisse der biologisch kontrollierten Elemente auf die relative Bedeutung der biologischen Prozesse bei den Transformationsprozessen im Ästuar geschlossen werden. Zudem wird bei der Ermittlung der Integrale der partikulären Substanz nur das gebildete partikuläre Material berechnet, das bereits im Flußwasser vorhandene Material bleibt unberücksichtigt.

Um die physiko-chemischen Prozesse im einzelnen zu untersuchen, bedient man sich des product approach. Im product approach werden die physiko-chemischen Rahmenbedingungen (Salzgehalt, Ionenzusammensetzung, pH-Wert, Redoxpotential etc.) der auftretenden Reaktionen kontrolliert überprüft. Dazu werden verschiedene Mengen des Fluß- und Meerwassers miteinander in vitro vermischt und die jeweiligen Konzentrationen der gelösten und partikulären Komponenten gemessen. Es treten keine Probleme durch variierende Ausgangskonzentrationen im Fluß- oder Meerwasser auf. Die chemische Form und Zusammensetzung der durch die Vermischung produzierten Komponenten kann gezielt analysiert werden. So können z.B. durch Ausflockung oder Ausfällung gebildete Komponenten von bereits im Fluß vorhandener Partikel unterschieden werden. Der product approach bietet sich für die Untersuchungen der Verteilung gelöster und partikulärer Komponenten an, die vorwiegend durch physiko-chemische Faktoren beeinflusst werden, wie z.B. die Schwermetalle. Für die Untersuchung der biologisch kontrollierten Elemente ist er ungeeignet, da die Akkumulation partikulären organischen Materials in einem Ästuar u.a. eine Funktion der Aufenthaltszeit ist (Mantoura et al., 1988), die nicht simuliert werden kann. Weiterhin sind durch die auftretenden Inkubations-Effekte die Ergebnisse schwer auf die in-situ-Verhältnisse zu übertragen. Der product approach eignet sich daher nicht für eine Budgetierung biologisch kontrollierter Elemente in einem Ästuar.

### **2.5.2 Kritische Betrachtung des Einsatzes von Sinkstoff-Fallen in Ästuaren**

Wie bereits in Kapitel 2.2.2 dargelegt, ist die Interpretation der Daten, die mittels driftender Sinkstoff-Fallen in Ästuaren gewonnen wurden, problematisch, da nicht nach dem Lagrangeschen Ansatz beprobt werden kann. In diesem hochdynamischen System, das innerhalb der Wassersäule, sowohl auf Raum- als auch Zeitskalen bezogen, gerade erst durch Gradienten definiert wird (Pritchard, 1952; s. auch Kap. 5), ist per Definition die Beprobung eines einheitlichen Wasserkörpers unmöglich. Aufgrund der geringen Schichtdicke der Vermischungszone von  $< 1-6$  m gestaltet sich die Installation der Sinkstoff-Falle an der unteren Grenze der homogenen Deck-

schicht schwierig. Die relativen Änderungen der Deckschichttiefe während der Vermischung, in diesem angenommenen Fall um einen bis zu 6-fachen Faktor, machen eine distinkte Probennahme der Vermischungszone durch driftende Sinkstoff-Fallen unmöglich.

Eine Verankerung von Sinkstoff-Fallen birgt aufgrund von Resuspensionseffekten bzw. Scherkräften in der Wassersäule ebenfalls Schwierigkeiten. Verankert man eine Falle direkt unterhalb der Deckschicht ist sie enormen Scherkräften ausgesetzt. Serpoianu et al. (1982) berichten von starken Oberflächenströmungen bis zu 0,6 m/sec im Bereich des Donau-Ästuars während unterhalb der homogenen Deckschicht in 5 m Tiefe entgegengesetzte Strömungen mit Geschwindigkeiten von > 0,3 m/sec auftraten. Eine verankerte Sinkstoff-Falle an der Basis oder unterhalb der homogenen Deckschicht wäre starken Scherkräften ausgesetzt, die zu einer Schräglage führen würden. Außerdem sind die auftretenden Strömungsgeschwindigkeiten zu groß, um das Fangverhalten des Trichters nicht zu beeinflussen. Strömungsgeschwindigkeiten zwischen 0,3 und 0,6 m/sec führen in dem Trichter zu Turbulenzerscheinungen, so daß die gewonnenen Daten schwer zu interpretieren sind (Bacon, 1989). Verankert man die Falle unterhalb des Salzgehaltsgradienten ist die Wahrscheinlichkeit sehr hoch, daß gefangenes Material zum Teil durch Resuspensionseffekte in die Falle gelangt, da sich die Falle nur wenige Meter über dem Boden befindet.

Aus den genannten Gründen wurden die Fallen in einer Tiefe (15 m) installiert, in der die Effekte der Scherkräfte und Resuspension möglichst gering waren. Die Wassertiefe während des ersten Driftexperimentes betrug zwischen 26 und 36 m, während des zweiten lag sie zwischen 28 und 47 m, so daß immer mehr als 10 m zwischen der Falle und dem Sediment lagen. Die Salzgehaltsgradienten in 15 m Tiefe sowie die Strömungsgeschwindigkeiten (ca. 0,1 m/sec; Serpoianu et al., 1982) waren vermutlich so gering, daß keine allzu große Schräglage der Falle zu erwarten war.

**3 Eutrophierungserscheinungen in den rumänischen Küstengewässern (historische Datensätze)**

In diesem Kapitel sollen die vom IRCM freundlicherweise zur Verfügung gestellten Daten, die die Veränderungen im Ökosystem des rumänischen Schelfes widerspiegeln, vorgestellt und diskutiert werden. Während der letzten Jahrzehnte mehren sich die Anzeichen für eine zunehmende Eutrophierung mit negativen Auswirkungen für das gesamte Küsten-Ökosystem des Schwarzen Meeres (Mee,1992). Die Hauptgründe der Eutrophierung sind in dem stark angestiegenen Eintrag von Nährstoffen und organischem Material über die Flüsse sowie anderer Punktquellen wie Industrie- und städtische Abwasser zu suchen. Diese Evaluation der historischen Datensätze soll den status quo widerspiegeln, vor dem die selbst durchgeführten Arbeiten diskutiert werden sollen.

**3.1 Methodik und Probennahme**

Die nachfolgend vorgestellten Datensätze stammen im wesentlichen aus dem Monitoringprogramm, das täglich bzw. monatlich durch das IRCM an verschiedenen Stationen entlang der Küste durchgeführt wird (Tab. 2). Tägliche Nährstoffmessungen existieren für die Donau (Station Sulina) seit 1979, für eine Pierstation nördlich von Constanta seit 1980. An dieser Station wurden zusätzlich zwischen 1960 und 1980 Phosphat-, Silikat- und Sauerstoffmessungen durchgeführt. Ferner werden Messungen biologischer Variablen (Phytoplankton Zellzahlen sowie Benthos-Proben) vorgestellt, die an der Pier in Constanta sowie entlang eines Meßgitters (Grid Larc) in rumänischen Küstengewässern entnommen worden sind (Abb. 3, Tab. 2).

*Tab. 2: Sampling periods and frequencies for measured variables at different stations (Monitoring programme of the Institute of Marine Research, Constanta)*

	Danube (Sulina)	Constanta station	offshore stations
nutrients	1979-92 (daily)*	1960-92 (daily)*;	-
	-	1980-92 (daily)	-
oxygen	-	1959-88 (daily)	-
plankton	-	1960-92 (daily)	1971-92 (monthly)**
benthos	-	-	1960-92 (monthly)**

\* only for phosphate and silicate; # Nitrate since 1988; \*\* between March and November

In dieser Arbeit wurden die vorhandenen Datensätze, die vor bzw. nach anthropogenen Einflüssen (der Bau des Iron Gate I, die Inbetriebnahme des Navodari-Industriekomplexes sowie die

verstärkten landwirtschaftlichen und städtischen Nährstoffeinträge in die Donau seit Beginn der 70er Jahre) untersucht, um die Auswirkungen dieser anthropogenen Aktivitäten auf die Nährstoffkonzentrationen in den rumänischen Küstengewässern darzustellen. Da die Meßwerte nicht normalverteilt waren, wurde als statistische Kenngröße der Verteilung der Median herangezogen. Dieser setzt keine vorgegebene Verteilungsform voraus und eignet sich daher zur Kennzeichnung unterschiedlicher Stichprobenverteilungen. Die Mediane der durchschnittlichen monatlichen Nährstoffkonzentration (Januar und Februar) der betreffenden Perioden wurden auf statistische Signifikanz mittels des Vier-Felder  $\chi^2$ -Tests (Sachs, 1979) untersucht.

Der Nährstofftransport der Donau wurde berechnet, indem die Nährstoffkonzentration, die in Sulina (km 5) gemessen wurde, mit der Schüttung, die in Cestail Ismail (km 85) aufgezeichnet wird, multipliziert wurde. Die dargestellten Frachten sind zwischen 1988-92 kalkuliert worden, da nur für diesen Zeitraum ein vollständiger Nährstoff-Datensatz zur Verfügung stand.

Generell wird die Evaluation historischer Datensätze durch die im Laufe der Zeit verschiedenen angewandten Methoden erschwert. Die Nährstoffkonzentrationen wurden ab Mitte der 70er Jahre nach den von Graßhoff et al. (1976) beschriebenen Methoden bestimmt. Ein Vergleich mit früheren Messungen (Chirila, 1965 sowie unveröffentlichte Daten des IRCM zwischen 1959 bis zur Mitte der 70er Jahre) scheint gerechtfertigt, da ähnliche analytische Methoden (ebenfalls spektrophotometrisch) verwandt wurden. Zudem sind die Konzentrationsunterschiede der untersuchten Nährstoffe in den betrachteten Perioden so groß (s.u.), daß Trends auch bei unterschiedlich angewandten Methoden deutlich sichtbar werden. Zwischen 1959 und Mitte der 70er Jahre wurde Phosphat nach der Methode von Denjes-Atkins, Silikat nach Dienert-Vandelbulke, Nitrat und Nitrit mittels der Diphenylamin-Methode bestimmt (nähere Informationen siehe *Ghidrometeoizad*, Kiew, 1959 (Hydrometeorological Publication Series, Kiew, 1959)). Interkalibrierungen wurden von A. Cociasu und ihren Mitarbeitern im Jahre 1968 durchgeführt. Die Ergebnisse zeigten keine größeren methodischen Unterschiede (Cociasu, pers. Mitteilung).

Die Phytoplanktonproben (Zellzählungen durch ein Umkehrmikroskop) sowie die Bestimmung der benthischen Biomasse (Naßgewichtbestimmung; Probennahme durch einen Van-Veen-Greifer) wurden monatlich an verschiedenen Stationen auf dem rumänischen Schelf zwischen 1960 und 1990 zwischen März und November entnommen. Zusätzlich wurden die Phytoplanktonproben während des gesamten Jahres an der Pierstation bei Constanta genommen.

### **3.2 Ergebnisse und Diskussion**

#### **3.2.1 Nährstoffeintrag der Donau**

Die Sulina Daten von 1988-1992 zeigen, daß  $6-8 \times 10^5$  t pro Jahr anorganische Stickstoffnährsalze

(DIN) durch die Donau in das Schwarze Meer transportiert wurden, wobei im Mittel 96 % des Transportes in Form von Nitrat erfolgte (Abb. 9). Die Ostsee empfängt zum Vergleich  $4,8 \times 10^5$  t pro Jahr anorganische Stickstoffnährsalze durch die Gesamtheit, der in sie mündenden Flüsse (Nehring et al., 1990). Der jährliche Phosphat- und Silikateintrag der Donau im selben Zeitraum lag zwischen  $0,23-0,32 \times 10^5$  t bzw.  $1,5-3,8 \times 10^5$  t (Abb. 9). Das jährliche durchschnittliche molare N/P- und N/Si-Verhältnis für den Zeitraum 1988-92 lag bei 61 bzw. 5,2.

In der Literatur sind bisher kaum Abschätzungen über den jährlichen Nährstofftransport der Donau zu finden (Tab. 3). Die bisherigen Abschätzungen über den Phosphateintrag stimmen mehr oder weniger überein. Die Unterschiede sind vermutlich durch natürliche Fluktuationen und/oder unterschiedlichen Probenahmestationen bedingt. Im Gegensatz dazu weichen die Abschätzungen über den Stickstoffeintrag stark voneinander ab. Buijs (1991) Abschätzungen sind ungefähr

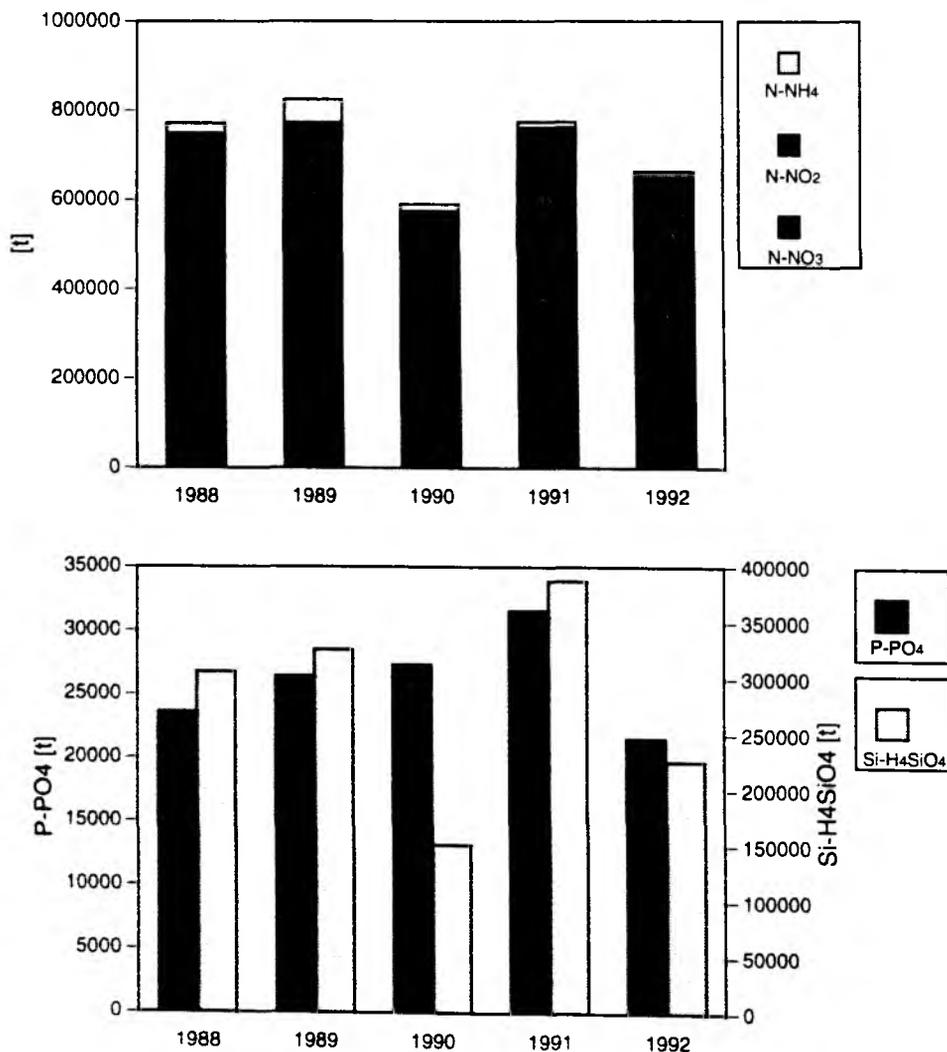


Fig. 9: Dissolved inorganic nitrogen, phosphate and silicate loads of the Danube. Nitrogen loads differentiated into N-NO<sub>3</sub>, N-NO<sub>2</sub> and N-NH<sub>4</sub>

halb so hoch wie die in dieser Arbeit kalkulierten, während Chirea & Gomoiu (1986) einen ca. dreimal so hohen Stickstoffeintrag berechneten.

Die bisher existierenden Datensätze sind sicherlich mit Vorsicht zu interpretieren, da sie mit Methoden, die nicht internationalen Standards entsprechen, gemessen worden sind (Chirea & Gomoiu-Daten). Die von Buijs präsentierten Daten basieren auf einer Probennahme, deren zeitliche Auflösung nicht hoch genug war, um die Fluktuationen der Nährstoffkonzentration und der Schüttung der Donau aufzulösen. Die Abschätzungen von Chirea & Gomoiu sind vermutlich auch deshalb zu hoch, da die Nährstoff-Proben an einer Station (Cestail Ismail, km 85) entnommen wurden, bevor das Donauwasser in das Delta eintritt. Somit werden alle Prozesse, die die gelösten anorganischen Stickstoffnährsalze im Delta aus dem System entziehen (Primärproduktion, Denitrifikation), vernachlässigt. Die in dieser Arbeit sowie in einer Veröffentlichung mit dem IRCM (Cociasu et al., submitted) dargestellten Daten beruhen im Gegensatz zu den oben genannten auf international standardisierten Methoden und wiesen eine wesentlich höhere zeitliche Auflösung auf. Um den gesamten Eintrag besser abzuschätzen, wäre jedoch ein tägliches Monitoringprogramm in allen drei Hauptarmen des Donau-Deltas notwendig.

*Tab. 3: Nutrient input by the Danube into the Black Sea as estimated by different authors for dissolved inorganic nitrogen (N-DIN) and phosphorus (P-PO<sub>4</sub>)*

station	estimated annual P-PO <sub>4</sub> load [t]	estimated annual N-DIN load [t]	sampling frequency	sampling period	method	author
Cestail Ismail (km 85)	0.18-0.46 x 10 <sup>5</sup>	12-26 x 10 <sup>5</sup>	several times a month	1976-1985	Romanian standards for surface and waste waters	Chirea& Gomoiu (1986)
Chilia (km 18)	0.31-0.41 x 10 <sup>5</sup>	3-4 x 10 <sup>5</sup>	monthly	1988-1989	no statement	Buijs (1991)
Sulina (km 5)	0.23-0.32 x 10 <sup>5</sup>	6-8 x 10 <sup>5</sup>	daily	1988-1992	Graßhoff et al. (1976; 1983)	Cociasu et al. (submitted)

Es existieren kaum Datensätze über den jährlichen Nährstoffeintrag der Donau vor 1970. Almazov (1961) schätzt den jährlichen Eintrag anorganischer Stickstoffnährsalze auf  $1,4 \times 10^5$  t, den Phosphat-Eintrag auf  $0,12 \times 10^5$  t sowie einen Silikattransport von  $7,9 \times 10^5$  t. Ein Vergleich dieser Daten mit den in dieser Arbeit präsentierten Schätzungen ergibt einen Anstieg der anorganisch gelösten

Stickstoff-Fracht der Donau um das Fünffache, einen Anstieg in der Phosphatfracht um das Doppelte sowie eine Abnahme in der Silikatfracht auf ein Drittel in den letzten 30 Jahren. Diese Abschätzungen sind aufgrund der methodischen Unterschiede und des geringen Datensatzes vor den 70er Jahren mit Vorsicht zu interpretieren, dennoch ist die drastische Erhöhung sicherlich nicht auf methodische Unzulänglichkeiten zurückzuführen.

Der zu beobachtende Anstieg der anorganisch gelösten Stickstoffnährsalze und des Phosphats ist sicherlich der verstärkten Einleitung durch die Landwirtschaft sowie städtischer Abwässer zuzuschreiben. Die Abnahme in der Silikatkonzentration ist auf den Bau des Iron Gate I zu Beginn der siebziger Jahre zurückzuführen. In diesem Stausee sedimentiert ein Großteil der suspendierten silikathaltigen Partikel (Tone) der Donau (Martin et al., 1993). Weiterhin kommt es in diesem Stausee durch die herabgesetzte Strömungsgeschwindigkeit und damit einhergehenden verbesserten Lichtverhältnissen zu intensiven Diatomeenblüten. Nach deren Sedimentation werden die Nährstoffe teilweise aus dem System entzogen. Im Falle des Silikats wird diese Entnahme im Gegensatz zum Stickstoff und Phosphor nicht durch die angestiegenen, anthropogenen Einträge kompensiert. Eine detailliertere Diskussion der Nährstoffchemie der Donau erfolgt im nächsten Kapitel.

### **3.2.2 Veränderungen der Nährstoffkonzentration in den rumänischen Küstengewässern**

Frühere Messungen, die in den Jahren 1959 und 1960 in den rumänischen Küstengewässern durchgeführt worden sind (Chirila, 1965), zeigen deutlich, daß am Ende der Wachstumsperiode des Phytoplanktons die Nährstoffe, vor allem Phosphat, in der homogenen Deckschicht erschöpft waren. Während der letzten 12 Jahre konnte eine die Primärproduktion limitierende Nährstofferschöpfung selbst nach starken Blütenereignissen nicht mehr festgestellt werden. Der über mehrere Jahre errechnete Median der stark streuenden, bei Constanta entnommenen Datensätze, lag für Ammonium und Nitrat bei 5,7  $\mu\text{M}$ , für Nitrit bei 0,6  $\mu\text{M}$ , für Phosphat bei 4,1  $\mu\text{M}$  sowie für Silikat bei 10,1  $\mu\text{M}$ .

Die Phosphat-Konzentration bei Constanta stieg nach der Eröffnung des Navodari Industriekomplexes, wo u.a. Düngemittel hergestellt werden, enorm an. Die Daten, die in Tab. 4 sowie in Abb. 11 dargestellt sind, weisen auf einen 13-fachen Anstieg der Mediane hin. Diese Entwicklung ist sicherlich nicht repräsentativ für die gesamten Gewässer der rumänischen Küste. Diese Station reflektiert jedoch den lokalen Effekt industrieller Abwässer entlang der Küste. Da der Anstieg der Phosphatkonzentration in der Donau sowie die Inbetriebnahme der Düngemittelfabrik zeitlich parallel auftrat, ist eine Abschätzung über den Beitrag dieser unterschiedlichen Quellen schwer durchführbar. Chirea & Gomoiu (1986) beziffern den Phosphat-Eintrag der Düngemittelfabrik auf 7400 t/a in den Jahren zwischen 1976 und 1985. Dieser Betrag würde ca. einem Drittel des in dieser Arbeit abgeschätzten Donaeintrages entsprechen. Ein genauer Vergleich ist hier wiederum

schwer zu ziehen, da unterschiedliche Methoden verwandt wurden (Romanian Standards for surface and waste waters).

Vor 1980 sind winterliche Stickstoffdaten nur in den Jahren 1959 und 1960 gemessen worden und können hier als Referenz dienen (Chirila, 1965). Es handelt sich um tägliche Messungen, die bei Constanta im Januar und Februar durchgeführt worden sind. Die Mediane in Abb. 10 sowie in Tab. 4 weisen auf einen 6-fachen Anstieg der Stickstoffnährsalze in den 80er Jahren im Vergleich zu den alten Messungen hin. Chirea & Gomoiu (1986) schätzen den Eintrag von anorganisch gelösten Stickstoff städtischer sowie industrieller Einleiter in dieses Gebiet auf 200 t, obwohl auch bei diesen Abschätzungen wieder beachtet werden muß, daß nicht international anerkannte Methoden verwandt wurden.

Die Abnahme der winterlichen Silikatkonzentration auf ungefähr ein Drittel auch in den Küstengewässern, ist u.a. auf das bereits oben erwähnte Iron-Gate I zurückzuführen (Abb. 12). Eine zusätzliche Aufnahme, vor allem durch intensive Diatomeenblüten während der Wachstumsperiode, führte in den Küstengewässern zu einer Verminderung der mehrjährigen Mediane auf ein Viertel (Tab. 4).

Tab. 4: Nutrient concentrations at Constanta station preceding and following certain human activities (see text)

	n	monthly means [µM]	median [µM]	95% CI	$\chi^2$	P
winter data						
PO <sub>4</sub> 1960-71	24	0.13 - 2.71	0.38	0.18 - 0.73	57.6	xx
PO <sub>4</sub> 1972-92	42	0.54 - 26.12	6.86	4.92 - 8.22		
winter data						
NO <sub>3</sub> 1959-60	4	0.99 - 3.76	1.29	—		
NO <sub>3</sub> 1980-92	26	3.06 - 22.55	7.87	5.54 - 12.25	4.5	x
winter data						
SiO <sub>4</sub> 1960-75	32	23.64 - 106.77	57.57	46.61 - 71.15	34.0	xx
SiO <sub>4</sub> 1976-92	34	6.57 - 46.46	19.81	14.18 - 30.04		
summer data						
SiO <sub>4</sub> 1960-75	119	1.64 - 81.11	36.25	32.14 - 40.40	68.5	xx
SiO <sub>4</sub> 1976-92	119	3.82 - 45.64	9.78	8.68 - 11.25		

x = p < 0.05; xx = p < 0.001

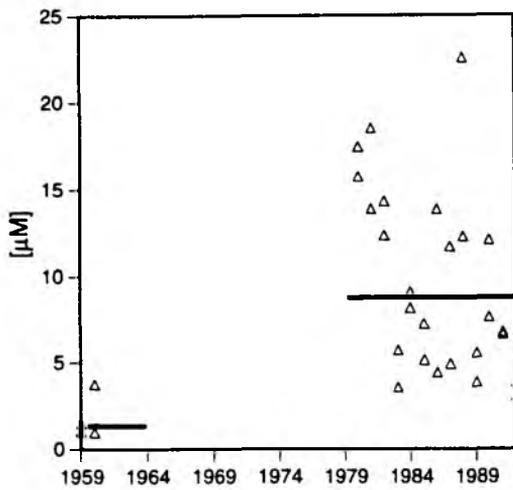


Fig. 10: Mean nitrate winter concentration at Constanta station (January and February); the bold lines give the overall medians 1959-60 and 1980-1992

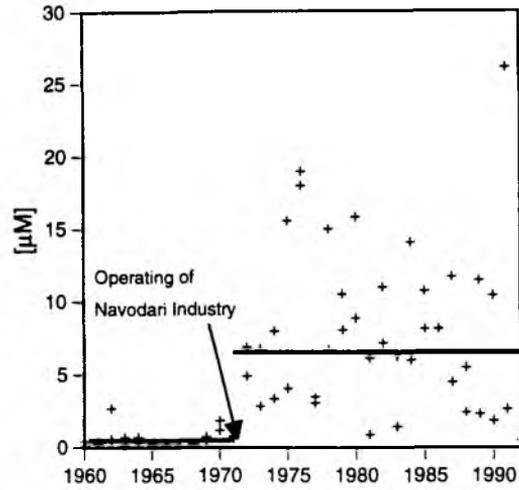


Fig. 11: Mean phosphate winter concentration at Constanta station (January and February); the bold lines give the overall medians 1960-71 and 1972-92

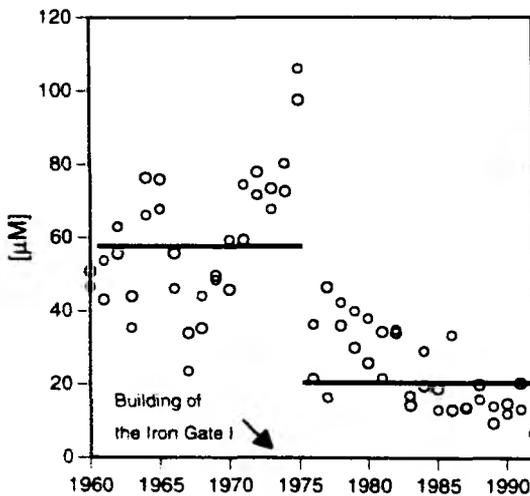


Fig. 12: Mean silicate winter concentration at Constanta station (January and February); the bold lines give the overall medians 1960-74 and 1975-92

### 3.2.3 Veränderungen der Algenblüten

Als Folge des stark angestiegenen Nährstoffangebotes sind die Phytoplankton-Zelldichten in den letzten zwei Jahrzehnten innerhalb der rumänischen Küstengewässern stark angestiegen (Tab. 5). In den 60er Jahren waren die blütenbildenden Formen im Frühjahr die Diatomeen *Skeletonema*

*costatum*, *Nitzschia delicatissima*, *Leptocylindrus danicus* sowie im Sommer der Dinoflagellat *Prorocentrum cordatum* (Bodeanu, 1987-1988). Beginnend mit dem Jahr 1974 ist ein signifikanter Anstieg in der Blütenfrequenz sowie in der Zelldichte festgestellt worden (Bodeanu, pers. Mitteilung). Von 1980 bis 1990 sind intensive Blüten von *Skeletonema costatum* (bis zu  $90 \times 10^6$  Zellen/l) und von *Prorocentrum cordatum* (bis  $800 \times 10^6$  Zellen/l) aufgetreten (Bodeanu, 1993). Diese Arten entwickelten nahezu jedes Jahr starke Blüten. Bodeanus Messungen verfolgten insgesamt 42 Blüten mit einer Zelldichte  $> 5 \times 10^6$  Zellen/l zwischen 1980 und 1990 (Tab. 5). Im Gegensatz dazu wurden in den 60er Jahren nur 12 Blüten mit einer Zelldichte von  $> 5 \times 10^6$  Zellen/l aufgezeichnet, obwohl die Probennahmefrequenz vergleichbar war. Weiterhin stieg die Anzahl der blütenformenden Phytoplanktonarten von 4 in den 60er Jahren auf 15 in den 80er Jahren an. Im Anschluß an die Sedimentation dieser enormen Blüten kam es zu einem Massensterben der benthischen Lebensgemeinschaften sowie der Fische aufgrund von Sauerstoffmangel in den Bodenschichten der Wassersäule (s.u.).

Tab. 5: Phytoplankton cell densities and bloom frequency at different time periods in the romanian coastal waters (after Bodeanu, 1987-88 and 1993); blooms are defined here as  $> 5 \times 10^6$  cells /l

species	1960 - 1970		1980 - 1990	
	cell densities (mill. cells l-1)	number of blooms	cell densities (mill. cells l-1)	number of blooms
<i>Skeletonema costatum</i>	10 - 18	3	10 - 90	8
<i>Skeletonema subsalsum</i>	-	-	10 - 19	2
<i>Cyclotella caspia</i>	-	-	23 - 30	2
<i>Chaetoceros similis</i>	-	-	22	1
<i>Cerataulina pelagica</i>	-	-	5 - 6	3
<i>Nitzschia delicatissima</i>	6 - 21	4	17	1
<i>Nitzschia closterium</i>	-	-	13	1
<i>Nitzschia tenuirostris</i>	-	-	75	1
<i>Leptocylindrus danicus</i>	7	1	-	-
<i>Prorocentrum cordatum</i>	17 - 51	4	10-810	9
<i>Prorocentrum scutellum</i>	-	-	7	1
<i>Scrippsiella trochoidea</i>	-	-	26	1
<i>Heterocapsa triquetra</i>	-	-	5 - 12	3
<i>Eutreptia lanowii</i>	-	-	5 - 108	6
<i>Emiliana huxleyi</i>	-	-	220 - 300	2
<i>Chromulina sp.</i>	-	-	1000	1
total blooms		12		42

### **3.2.4 Veränderungen im Sauerstoffgehalt**

Die hier dargestellten durchschnittlichen Sauerstoffkonzentrationen (Tab. 6) sind anhand täglicher, an der Pier in Constanta zwischen 1959 und 1969 (Cociasu & Popa, 1980) sowie zwischen 1984 und 1988 durchgeführten Messungen ermittelt worden. Ein Vergleich dieser beiden Perioden zeigt einen Anstieg der Sauerstoffkonzentration um 2,4 cm<sup>3</sup>/l. Da der Salzgehalt sich kaum verändert hat, ist der Anstieg auf höhere Photosyntheseraten in der euphotischen Zone zurückzuführen, die wiederum durch den erhöhten Nährstoffeintrag verursacht worden ist.

Tab. 6: Mean T, S, O<sub>2</sub> concentration at Constanta station

	1959-1969	1984-1988
mean S	14.78	13.62
mean O <sub>2</sub> [cm <sup>3</sup> /l]	6.22	8.65

Nach der Sedimentation von Algenblüten kann die sauerstoffverbrauchende Remineralisation des organischen Materials am Meeresboden zu sub- bzw. anoxischen Bedingungen führen (Graf et al., 1983). Aufgrund der starken thermohalinen Schichtung während des Sommers wird die Sauerstoffzulieferung hauptsächlich über die Diffusion gesteuert, die den Sauerstoff-Verbrauch des Benthos nicht decken kann. Suboxische Bedingungen sind häufig auftretende Erscheinungen während des Sommers entlang des rumänischen Schelfes. Sie treten meistens zwischen der 10 m und 40 m Isobathen und bis zu 20 nm von der Küste entfernt auf. Eine Übersättigung von mehr als 300% an der Oberfläche, verursacht durch die enorm hohe Primärproduktion sowie anoxische Verhältnisse unterhalb der Pyknokline, sind in den rumänischen Küstengewässern häufig beobachtet worden (Cociasu, pers. Mitteilung).

### **3.2.5 Veränderungen im Benthos**

Einhergehend mit den oben beschriebenen Phänomenen im Pelagial fand eine drastische Veränderung der benthischen Lebensgemeinschaften während der letzten 20 Jahre in den rumänischen Küstengewässern statt. Allgemein wies das Benthos im Jahre 1983 (Gomoiu & Tiganus, 1990) eine sehr viel geringere Biomasse sowie Diversität im Vergleich zu den Daten auf, die zwischen 1960 und 1969 gemessen wurden (Bacescu et al., 1971). Von 19 Mollusken-Arten und 24 Polychaeten-Arten, die noch in den 60er Jahren aufgezeichnet worden sind, konnten nur 11 bzw. 9 Arten 1987 festgestellt werden. Die Amphipoden nahmen von 17 auf 3 Arten ab. Decapoden sind heutzutage überhaupt nicht mehr in den rumänischen Küstengewässern zu finden. Insgesamt sind von 79 Makrobenthosarten, die 1961 festgestellt wurden, nur noch 26 geblieben (Tiganus,

1990). Der Bestand des Zoobenthos, der 1989 gemessen wurde, repräsentiert nur 26% des Bestandes von 1960 (Gomoiu & Tiganus, 1990). Gomoiu (1985) berichtet über die Abnahme der benthischen Biomasse von 430 auf 180 g/m<sup>2</sup> Naßgewicht in 10 m Wassertiefe, in 40 m eine Abnahme von 500 auf 200 g/m<sup>2</sup> sowie eine Verringerung von 300 auf 40 g/m<sup>2</sup> in 70 m Tiefe. Ein einziges suboxisches Ereignis im Jahre 1991 vernichtete ca. 50% des gesamten demersalen Fischbestandes (Bologa, 1991).

### **3.3 Zusammenfassung der historischen Entwicklung**

Die in diesem Teil der Arbeit vorgestellte Zeitserie von den durch das IRCM zur Verfügung gestellten Daten zeigt die dramatischen ökologischen Veränderungen deutlich auf. Das pelagische Ökosystem des rumänischen Schelfes veränderte sich von einem hoch diversen System zu einer eutrophen Plankton-Kultur (Mee, 1992), die zu Umweltbedingungen geführt hat, die für viele höhere Organismen lebensfeindlich sind. Die abgeschätzte 5- und 6-fache Erhöhung von gelösten anorganischen Stickstoff, die 2- bis 18-fach angestiegenen Phosphatkonzentrationen in der Donau und in den Küstengewässern, Phytoplankton-Zellzahlen um eine Größenordnung höher und benthische Biomassen um mehr als die Hälfte reduziert, können nicht durch die natürliche Variabilität des Ökosystems erklärt werden. Das Donauwasser weist ein sehr hohes N/P-Verhältnis auf, was die Vermutung auf eine potentielle Phosphatlimitierung in diesem Gebiet zuläßt. Während der Vermischung erhält das brackige Wasser ca. 60 Seemeilen südlich des Deltas jedoch zusätzlich Phosphat über die Düngemittelfabrik in Navodari, die die Wachstumsbedingungen des Phytoplanktons nochmal verbessern. Es liegt auf der Hand, daß der Hauptgrund für die ökologischen Veränderungen in den rumänischen Küstengewässern der stark angestiegene Nährstoffimport durch die Donau ist. Zu einem sicherlich geringeren, jedoch nicht zu vernachlässigenden Anteil steuern städtische und industrielle Abwässer, vor allem Phosphat, zur Eutrophierung bei. Die in dieser Arbeit aufgestellte Analyse der Daten ist als ein erster Schritt anzusehen, die historischen Daten zu evaluieren, um zukünftige Monitoringprogramme in diesem Gebiet initiieren.

#### **4 Saisonale Variationen der Nährstoffe und des suspendierten Materials in der Donau**

Im folgenden Kapitel werden die von den rumänischen Kollegen in der Donau (Sulina, km 5) täglich über einen Zeitraum von 14 Jahren gemessenen Nährstoffkonzentrationen sowie die eigenen Untersuchungen der partikulären organischen Substanz in der Donau vorgestellt und diskutiert. Bei den rumänischen Datensätzen handelt es sich um monatliche Mittelwerte. Es sei betont, daß in diesem Kapitel nur die reinen Süßwasserproben aus dem Delta besprochen werden. Die Prozesse, die während der Vermischung ablaufen, sind Thema des nächsten Kapitels.

##### **4.1 Natürliche C-, N-, P- und Si-Quellen im Flußwasser**

Meybeck (1993) gibt 8 natürliche Prozesse an, die zu einem Transfer der genannten Elemente vom Land in die Flüsse führen können. In Klammern sind die im Flußwasser gefundenen Endprodukte genannt.

- 1) Chemische Verwitterung von Mineralien wie Kalzit, Dolomit (DIC = dissolved inorganic carbon), Apatit ( $\text{PO}_4$ ) oder Aluminosilikaten ( $\text{H}_4\text{SiO}_4$ ),
- 2) Oxidation sedimentierter organischer Substanz in Gestein (DIC),
- 3) Mechanische Erosion von Gesteinspartikeln (PIC = particulate inorganic carbon, PIP = particulate inorganic phosphorus, PSi),
- 4) Mechanische Erosion organischer Bestandteile des Bodens (POC, PON, POP),
- 5) Bodenauswaschung (DIN,  $\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ , DOC = dissolved organic carbon, DON = dissolved organic nitrogen, DOP = dissolved organic phosphorus),
- 6) Aufnahme von in der Atmosphäre sowie dem Boden befindlichem  $\text{CO}_2$  während Verwitterungsprozessen (DIC),
- 7) Direkter Eintrag atmosphärischen Stickstoffs in gelöste Stoffe des Bodens und anschließende Weitergabe an Oberflächengewässer (DIN); dieser Prozeß wird durch die Luftverschmutzung z.B. durch Ammonium verstärkt,
- 8) Autochthone Ausfällung von Kalzit (PIC); autochthone Produktion organischen Materials im aquatischen Milieu (POC, PON, POP, PSi).

Die genannten Prozesse 1) bis 3) stehen im Zusammenhang mit Gesteinserosion, das "Alter" dieser Verbindungen wird mit > 100 Mill. Jahre angegeben. Unter Alter ist hier die Zeit zwischen Bildung der Mineralien und dem Abtransport durch die Flüsse zu verstehen. Die Prozesse 4) und 6) stehen mit der Erosion organischer Partikel im Boden in Verbindung. Das Alter dieser Stoffe, d. h. hier die Zeit, die seit der aktiv wachsenden Vegetation vergangen ist, wird auf ca. 100 Jahre beziffert. Das Alter der durch Bodenauswaschung (Punkt 5) entstandenen Verbindungen wird auf < 100 Jahre geschätzt. Die unter Punkt 7) und 8) aufgeführten Verbindungen sind dagegen nur 1 Jahr alt oder jünger.

Die Variationen in der Konzentration der genannten Verbindungen im Flußwasser ist eine Funktion der Schüttung eines Flusses (Meybeck, 1982; -1993; Liss, 1976; Burton, 1976), die vor allem in temperierten Gebieten mit einer starken Saisonalität und der damit einhergehenden jahreszeitlichen Variabilität der Niederschlags- bzw. Schmelzwassermenge verbunden ist. In temperierten Gebieten, wie dem Entwässerungsgebiet der Donau, ist im Frühjahr die höchste Schüttung zu erwarten. Generell ist ein Anstieg der Konzentration der genannten Elemente mit ansteigender Schüttung sowohl in der partikulären, als auch in der gelösten Phase zu erwarten. Dabei zeigen sich jedoch elementspezifische Muster (Meybeck, 1993). Die Elemente C und N sowie die mineralischen Partikel (TSS) werden durch die im Frühjahr einsetzende Eisschmelze und verstärkten Niederschläge aus dem Boden ausgewaschen. Dabei ist oft eine Phasenverschiebung von einigen Tagen bis Wochen zwischen den Maxima der Konzentration der betreffenden Verbindungen und der Schüttung zu beobachten (Auswaschungseffekt). Im Frühjahr bzw. Herbst wird zunächst die leichter auswaschbare Fraktion aus dem Boden entfernt. Bei einem weiteren Anstieg der Wassermenge ist die Hauptfraktion bereits ausgewaschen. Die maximale Konzentration von C und N erfolgt somit früher als das Maximum der Schüttung. Phosphat sowie Silikat zeigen in vielen Flüssen keine Veränderung in der Konzentration mit einem unterschiedlichen Abflußregime (s.u.).

#### **4.2 Konzentration gelöster anorganischer Nährstoffe in der Donau**

Wie im vorhergehenden Kapitel dargestellt, sind durch anthropogene Einträge die Konzentrationen einiger Nährstoffe (DIN,  $PO_4$ ) in der Donau stark angestiegen. Im Gegensatz dazu verringerte sich die Silikatkonzentration des Flusses vermutlich aufgrund der Inbetriebnahme des Iron Gate I und/oder der erhöhten Primärproduktion. Diese Veränderungen der Konzentration führte auch vermutlich zu einem veränderten saisonalen Muster einiger Nährstoffe.

##### **4.2.1 Silikat**

Silizium kommt im Flußwasser hauptsächlich in drei Formen - als Quarzpartikel, Alumino-Silikat (Tone) sowie gelöstes Silizium- vor (Aston, 1980). In Gewässern, die einen pH-Wert  $< 9$  aufweisen, liegt gelöstes Silizium als Kieselsäure ( $H_4SiO_4$ ) vor (Siever, 1971). Für Silikat ist im wässrigen Milieu eine Sättigungskonzentration beschrieben worden. Mackenzie et al. (1967) und Wollast (1973) haben in Laborversuchen eine Gleichgewichtskonzentration von ca.  $230 \mu M$  ermittelt. Unterhalb dieser Sättigungskonzentration, so argumentieren die Autoren, gehen die siliziumhaltigen Tonmineralien in Lösung. Einige Freilanduntersuchungen unterstützen die Sättigungshypothese. So ist in vielen Flüssen eine geringe Variabilität der Silikatkonzentration sowohl geographisch als auch in Abhängigkeit von der Schüttung festgestellt worden (Edwards & Liss, 1973; Gibbs, 1972; Davis, 1964). Neben der rein durch die chemische Gleichgewichtskonstante bestimmten Ausfällung partikulären Siliziums bei höheren Konzentrationen, sollen noch hydratisierte Metalloxide als

Adsorber dienen (Harder, 1965).

Der Konzentrationsbereich des Silikats im Flußwasser liegt im Bereich zwischen ca. 50 und 650  $\mu\text{M}$  (Liss, 1976), die globale Durchschnittskonzentration bei 260  $\mu\text{M}$  (Livingston, 1963), die sich mit den Untersuchungen von Wollast (1973) deckt, und die postulierte Sättigungskonzentration unterstützen würde. Die angegebene Variationsbreite der Konzentration in den verschiedenen Flüssen weist jedoch darauf hin, daß nicht alle Flüsse diese Sättigungskonzentration aufweisen. Mögliche Faktoren für ein abweichendes Verhalten könnten in der Strömungsgeschwindigkeit, i.e. Aufenthaltszeit des Flußwassers, sowie in der unterschiedlichen Konzentration suspendierter silikathaltiger Sedimente zu suchen sein. Bei einer zu geringen Aufenthaltszeit und/oder zu geringen Konzentration silikathaltiger Partikel könnte sich eine Sättigung nicht mehr einstellen.

Die Silikatkonzentration in der Donau wies deutliche Variationen auf und lag in dem betrachteten Zeitraum zwischen 10-130  $\mu\text{M}$ , der Median betrug 58,8  $\mu\text{M}$ . Sie lag damit deutlich niedriger als die von Wollast ermittelte Sättigungskonzentration von 230  $\mu\text{M}$ . Silikat wäre somit in der Donau permanent untersättigt.

In Abb. 13 ist die Silikatkonzentration und die Schüttung der Donau gegen die Zeit aufgetragen. Es ist deutlich zu erkennen, daß in den meisten Jahren die maximale Silikatkonzentration früher auftrat, als die maximale Schüttung. Die Spektralanalyse der Silikatkonzentration sowie der Schüttung ergab (Abb. 14), daß die Frequenz von 0,084 pro Monat oder anders ausgedrückt die Ein-Jahres-Frequenz ( $1/0,084 = 12$  Monate) die größte Varianzdichte aufwies. Das Spektrum wird in beiden Fällen durch diese Frequenz dominiert. Die beiden Hauptfrequenzen der beiden Parameter stimmten damit überein. Die Ergebnisse der Kreuzkorrelation zeigen für die Ein-Jahres-Frequenz eine deutlich kohärente Beziehung ( $k = 0,86$ ) zwischen der Schüttung und Silikat, wobei Silikat mit einer Phasenverschiebung von 30,3 Tagen vorauseilte. Ein Auswaschungseffekt, wie er in der Einleitung zu diesem Kapitel erwähnt wurde, ist für den Fall des Silikats in der Donau wahrscheinlich.

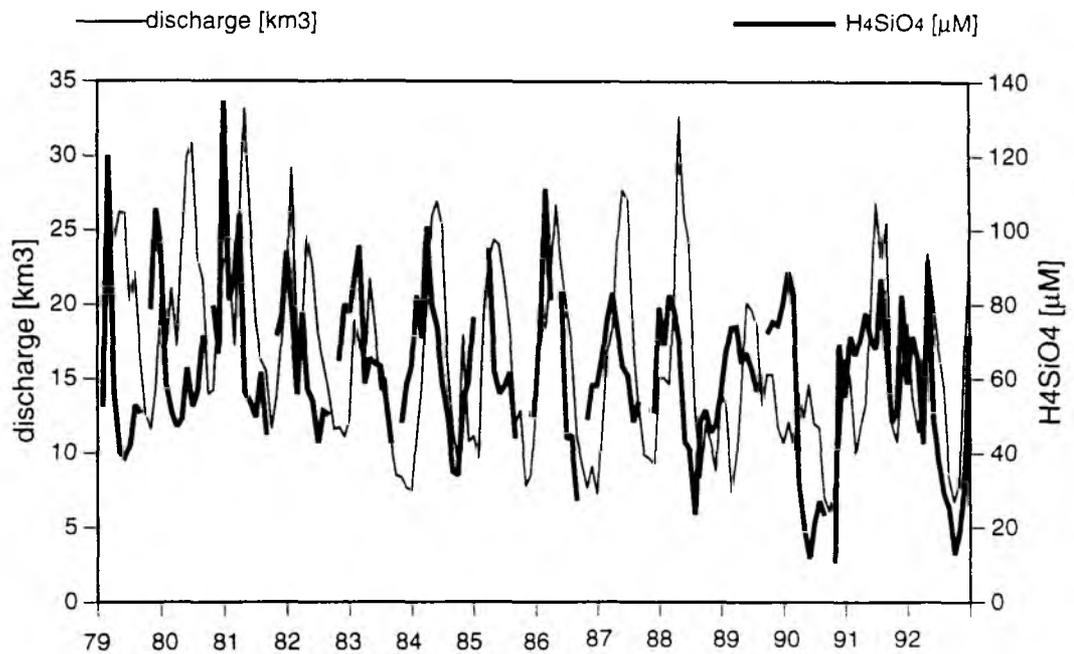


Fig. 13: Silicate concentration and discharge of the Danube from 1979 - 1992 (Sulina measurements)

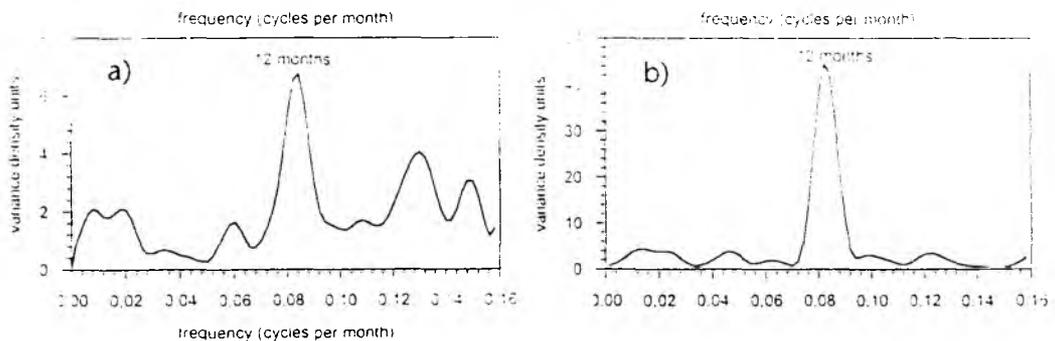


Fig. 14: Variance density spectra of a) silicate and b) discharge time series 1979-92 (monthly means)

Wie bereits in Kap. 3 erwähnt, ist die Silikatkonzentration in der Donau nach dem Bau des Iron Gate I auf ein Drittel der Konzentration, die in den 60er Jahren gemessen wurde, gefallen. Auch in anderen Flüssen ist eine Abnahme der Silikatkonzentration nach der Errichtung von Staudämmen beobachtet worden. So sank die Silikatkonzentration im Nil nach der Inbetriebnahme des Assuan-Staudammes um bis zu  $200 \mu\text{M}$  (Wahby & Bishara, 1979). In der Donau sank sie vermutlich um ca.  $100 \mu\text{M}$ . Die Aufstauung der Flüsse in diesen Stauseen hat zu einer verstärkten Sedimentation mineralischer Partikel geführt. Die Sedimentfrachten der Donau sind seit der Inbetriebnahme des Iron Gate I gesunken. Pro Jahr akkumulieren in diesem Stausee ca. 30 Millionen Tonnen Sedimente, dies entspricht ca. 35% der gesamten Sedimentfracht der Donau (Martin et al., 1993). Der beobachtete Auswaschungseffekt könnte durch die permanente Untersättigung des Donauwassers zu erklären sein. Da sich aufgrund der gesunkenen Partikelkonzentration möglicherweise eine

Sättigungskonzentration in der Donau nicht mehr einstellen kann, ist ein saisonales Muster deutlich zu erkennen. Nach dieser Vorstellung würden selbst die im Frühjahr durch die verstärkten Regenfälle und Eisschmelze eingetragenen erhöhten Konzentrationen silikathaltiger Partikel nicht ausreichen, die Sättigungskonzentration zu erreichen. Prozesse wie durch die Eutrophierung verursachten verstärkten Diatomeenblüten im Stausee und in den Seen des Deltas oder zu hohe Strömungsgeschwindigkeiten, i.e. zu geringe Aufenthaltszeiten des Donauwassers, können dabei überlagert sein. Im Gegensatz dazu ist in den Flüssen, in denen die Sättigungskonzentration des Silikats erreicht wird, ein Auswaschungseffekt aufgrund ausreichender Konzentration suspendierter silikathaltiger Mineralien wahrscheinlich nicht mehr sichtbar. In diesen Flüssen könnte sich die Sättigungskonzentration aufgrund einer ausreichenden Konzentration mineralhaltiger Partikel und entsprechender Aufenthaltszeit des Flußwassers schnell einstellen.

Die genauen Ursachen für die beobachteten stark gesunkenen Silikatkonzentration, den Auswaschungseffekt und die jeweilige Rolle des Iron Gate I, eventuell veränderten Strömungsgeschwindigkeiten der Donau, der abgenommenen TSS-Konzentrationen und der Diatomeenblüten, können jedoch auf der Grundlage der in dieser Arbeit dargestellten Daten nicht ausreichend überprüft werden und bedürfen weiterer Untersuchungen.

### **4.2.2 Phosphat**

Phosphat stellt die wichtigste Komponente, im Mittel 20 bis 70%, des gelösten P-Pools im Flußwasser. Die Median-Konzentration liegt in gemäßigten Breiten bei  $0,3 \mu\text{M}$  (Meybeck, 1982). Phosphat liegt in Flußwasser mit einem pH-Wert  $< 8$  hauptsächlich als  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  vor (Kester & Pytkowicz, 1967). Es unterliegt in dieser Form vielen Wechselwirkungen, vor allem mit suspendierten Partikeln sowie dem Sediment. Dabei reagiert  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  mit Anion-Austausch-Liganden der Partikel. Die  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ -Konzentration ist somit eine Funktion der Sedimentoberfläche (Carritt & Goodgal, 1954). Steigt die Schüttung und somit auch die Konzentration der suspendierten Partikel, wird das durch Bodenauswaschung in den Fluß eingebrachte Orthophosphat zu einem großen Teil sofort wieder adsorbiert. Dies erklärt die bereits schon erwähnte gleichbleibende Konzentration bei einer steigenden Schüttung. In Laborversuchen (Pomeroy et al., 1965) konnte gezeigt werden, daß sich bei gleichbleibender Konzentration suspendierter Partikel und einer anfänglichen  $\text{PO}_4^-$ -Konzentration zwischen ca.  $0 - 5 \mu\text{M}$  nach einer gewissen Zeit in allen Ansätzen eine Konzentration von  $0,7-0,9 \mu\text{M}$  einstellte. Das Sediment stellt also unter oxidischen Bedingungen für Orthophosphat einen Puffer dar, der bei geringen Phosphat-Konzentrationen P freisetzt, bei höheren Konzentrationen P aufnimmt.

Die Phosphatkonzentration in der Donau wies entsprechend der Silikatkonzentration deutliche Variationen auf und lag in dem betrachteten Zeitraum zwischen Konzentrationen nahe der Nachweisgrenze bis  $11 \mu\text{M}$ . Die Mediankonzentration betrug  $3,1 \mu\text{M}$  und lag damit ca.  $10 \times$  höher als der Median unverschmutzter Flüsse temperierter Gebiete.

In Abb. 15 ist die Phosphatkonzentration und die Schüttung gegen die Zeit aufgetragen. Das Maximum der Phosphatkonzentration lag in einigen Jahren vor demjenigen der Schüttung. Die Spektralanalyse der Phosphatkonzentration sowie der Schüttung (Abb. 16) ergab wiederum, daß die Frequenz von 0,084 oder die Ein-Jahres-Frequenz das Spektrum dominierte, obwohl weniger deutlich, als im Falle des Silikats. Die Kreuzkorrelation ergab für die Ein-Jahres-Frequenz eine kohärente Beziehung ( $k = 0,77$ ) zwischen der Schüttung und Phosphat, wobei Phosphat mit einer Phasenverschiebung von 23,4 Tagen vorseilte. Ein Auswaschungseffekt ist daher auch für den Fall von Phosphat wahrscheinlich.

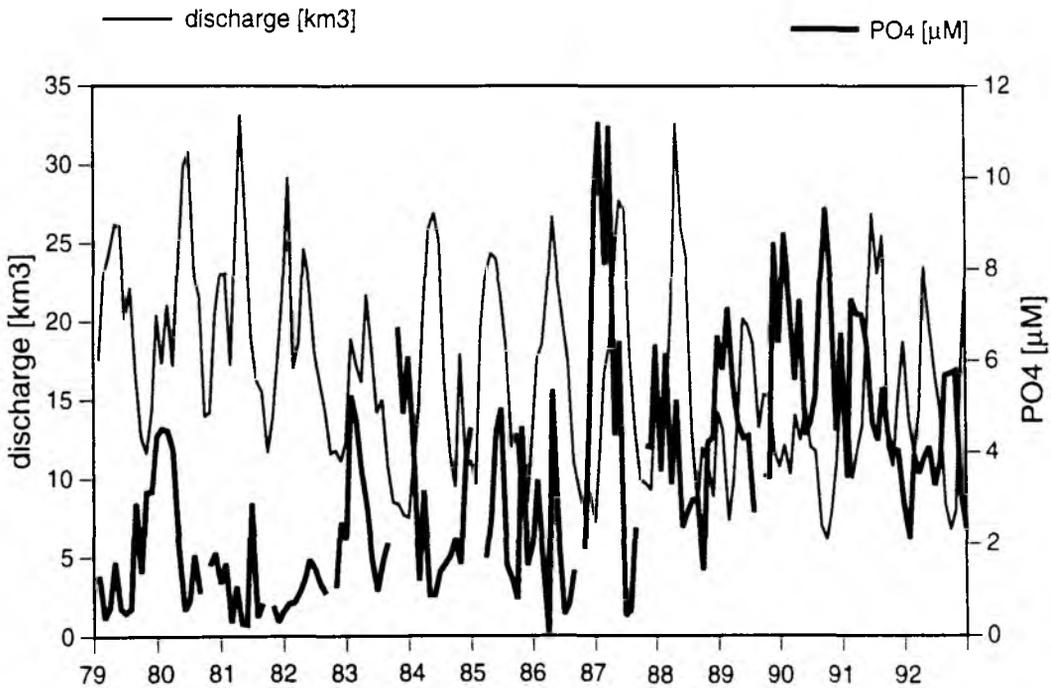


Fig. 15: Phosphate concentration and discharge of the Danube from 1979-92 (Sulina measurements)

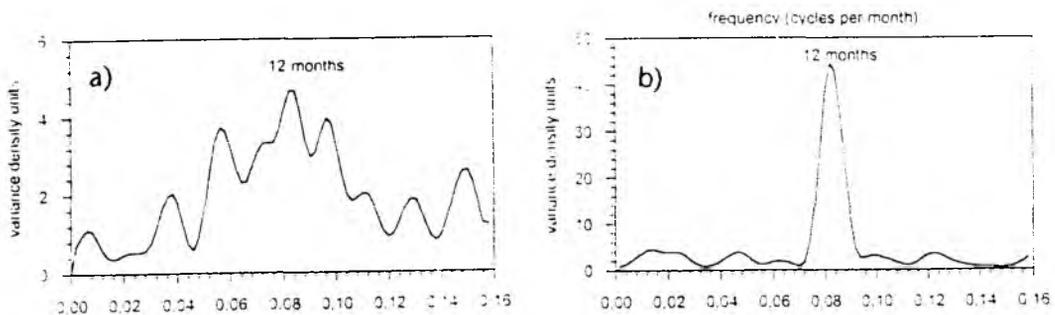


Fig. 16: Variance density spectra of a) phosphate and b) discharge time series 1979-92 (monthly means)

In der Einleitung zu diesem Kapitel wurde erwähnt, daß die Phosphatkonzentration in vielen Flüssen unbeeinflusst von der Schüttung ist. In der Donau liegen die Phosphatkonzentrationen jedoch um eine Größenordnung höher als in unbelasteten Flüssen, so daß diese hohen Konzentrationen durch die sich in Suspension befindlichen Sedimente sowie die Flußbettsedimente nicht mehr abgepuffert werden können. Desweiteren verringerte die durch die Aufstauung der Donau gesunkene TSS-Konzentration die Pufferkapazität des Donauwassers für Phosphat.

### **4.2.3 DIN**

Die wichtigste Komponente am DIN im Flußwasser stellt  $\text{NO}_3^-$ . In unverschmutzten Flüssen werden Konzentrationen zwischen 1-17  $\mu\text{M}$  gemessen. Größere unverschmutzte Flüsse weisen in temperierten Gebieten bis zu 15  $\mu\text{M}$  auf. Die  $\text{NH}_4^+$ - sowie  $\text{NO}_2^-$ -Konzentrationen sind generell gering ( $\text{NH}_4^+$  0,3 - 3  $\mu\text{M}$ ,  $\text{NO}_2^-$  um 0,2  $\mu\text{M}$ ) und machen ca. 15 % bzw. 1,5% (Median-Werte) des gesamten gelösten anorganischen Stickstoffs aus (Meybeck, 1982). Für Nitrat und Nitrit sind keine Wechselwirkungen zwischen der mineralischen Phase und diesen Molekülen beschrieben, so daß eine Sättigungskonzentration, wie im Falle des Silikats, oder ein Puffermechanismus, wie für den Fall des Phosphats, nicht bekannt sind. Ammonium hingegen adsorbiert an organische wie anorganische Partikel (Rosenfeld, 1979).

Nitrat stellt bei weitem den größten anorganischen Stickstoff-Pool in der Donau. Der Medianwert betrug 258  $\mu\text{M}$  und lag damit ca. 17 mal höher als vergleichbare unbelastete Flüsse temperierter Gebiete. Die Konzentration unterlag starken jahreszeitlichen Schwankungen (Abb. 17) zwischen 150-420  $\mu\text{M}$ . Nitratmessungen liegen erst seit 1988 vor, so daß aufgrund der zu geringen Wertepaare ( $n = 60$ ) durch die Spektralanalyse keine signifikanten Frequenzen bzw. Kohärenzen zwischen der Nitratkonzentration und der Schüttung berechnet werden konnten. Auffällig ist jedoch, daß die maximalen Nitratkonzentrationen der untersuchten Jahre in der gleichen Jahreszeit (Frühjahr) wie die maximale Schüttung auftraten und in den Jahren 1991/92 eine deutliche Phasenverschiebung zu erkennen ist. In diesen Jahren eilt die maximale Nitratkonzentration der Schüttung um ca. einen Monat vorraus. Ein Auswascheffekt, wie er für den Fall des Nitrat in der Literatur beschrieben worden ist (Meybeck, 1993), kann daher auch für die Donau angenommen werden. Für Nitrit liegt ein vollständiger Datensatz seit 1979 vor. Der Medianwert (1,8  $\mu\text{M}$ ) lag 9 mal höher als der von Meybeck (1982) angegebene Median unbelasteter Flüsse temperierter Breiten. Die Konzentrationen wiesen große Variationen auf und schwankten zwischen Werten nahe der Nachweisgrenze bis 34  $\mu\text{M}$  (Abb. 18). Die extrem hohen Werte der Jahre 1980, 1982 und 1986 sind aufgrund der fehlenden Nitratmessungen in diesem Zeitraum schwer zu interpretieren.

Die Spektralanalyse der Nitritkonzentrationen (Abb. 19) ließ erkennen, daß wiederum die Einjahrs-Frequenz die größte Varianzdichte aufwies. Die Kreuzkorrelation zeigte für die Einjahrs-Frequenz wie auch im Fall des Silikats und Phosphats eine kohärente Beziehung zwischen der

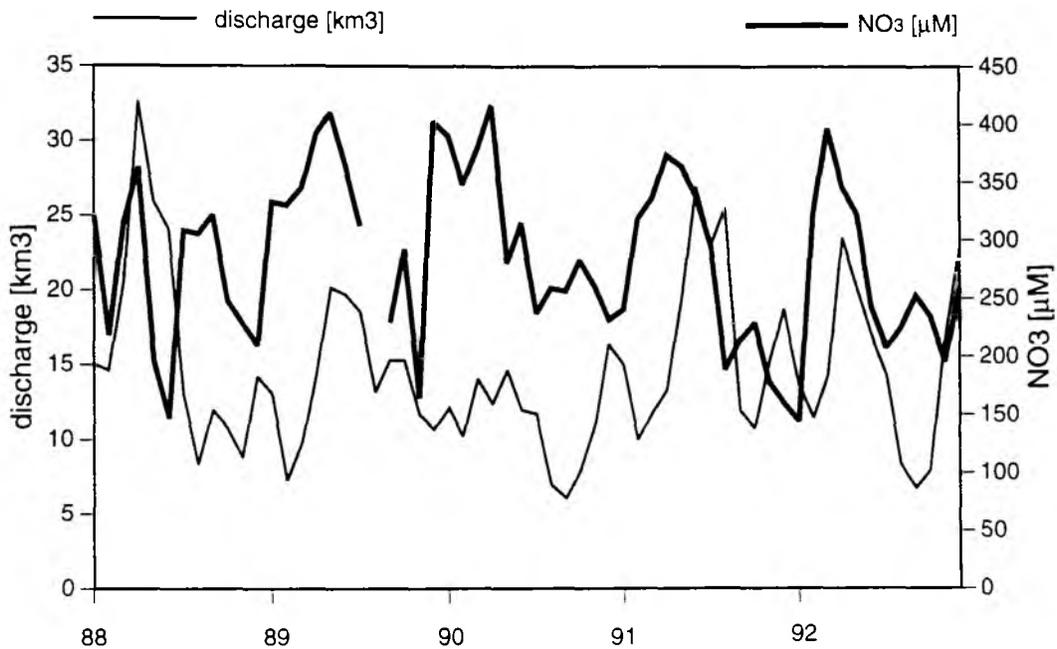


Fig. 17: Nitrate concentration and discharge of the Danube from 1988-92 (Sulina measurements)

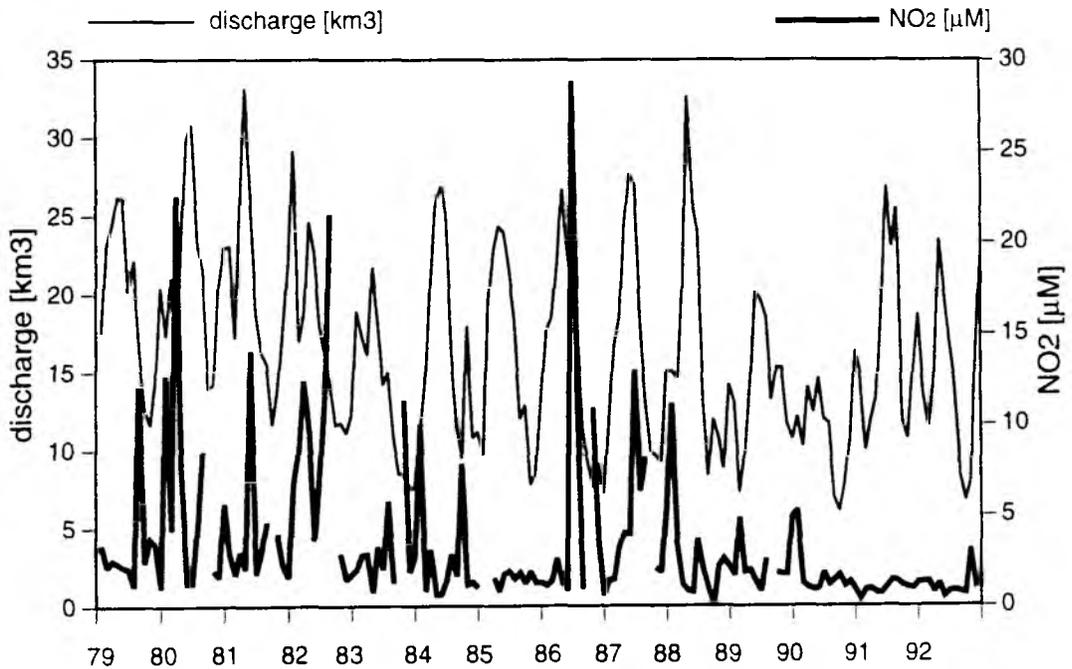


Fig. 18: Nitrite concentration and discharge of the Danube from 1979-92 (Sulina measurements)

Schüttung und Nitrit ( $k = 0,78$ ). Nitrit eilte dabei mit einer Phasenverschiebung von 27 Tagen der Schüttung voraus. Ein Auswaschungseffekt ist für den Fall des Nitrits in der Donau daher wahrscheinlich.

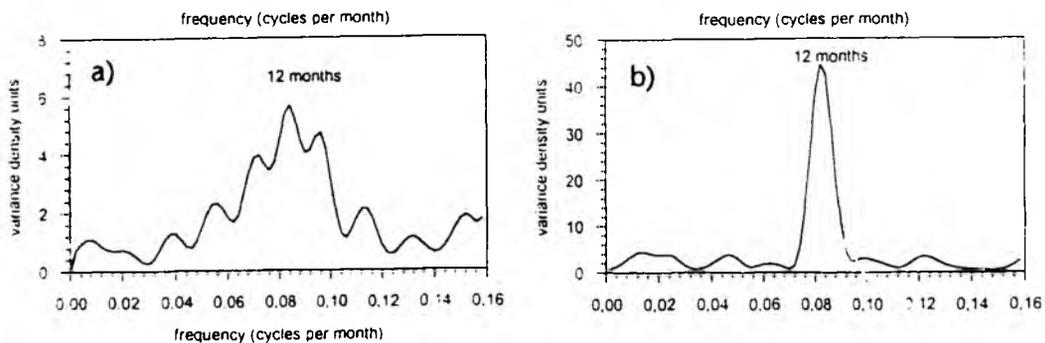


Fig. 19: Variance density spectra of a) nitrite and b) discharge time series 1979-92 (monthly means)

Der Median des Ammoniums von  $8,9 \mu\text{M}$  im betrachteten Zeitraum machte 3,5 % des Medians des DIN aus. Die Mediankonzentration des Ammoniums in dem betrachteten Zeitraum ist ca. 6 mal so hoch im Vergleich zu unbelasteten Flüssen mittlerer Breiten.

Die Ammoniumkonzentration lagen zwischen Werten nahe der Nachweisgrenze und  $32 \mu\text{M}$  (Abb. 20). Die Spektralanalyse der Ammoniumkonzentration (Abb. 21) zeigte wiederum, daß die jährliche Frequenz die größte Varianzdichte aufwies. Die Kreuzkorrelation ergab für die Ein-Jahres-Frequenz keine kohärente Beziehung ( $k=0,60$ ) zwischen der Schüttung und Ammonium, wobei das Kohärenzniveau ( $k_0=0,64$ ) jedoch nur geringfügig unterschritten wurde. Ammonium eilte wiederum der Schüttung um ca. einen Monat (26,4 Tage) voraus.

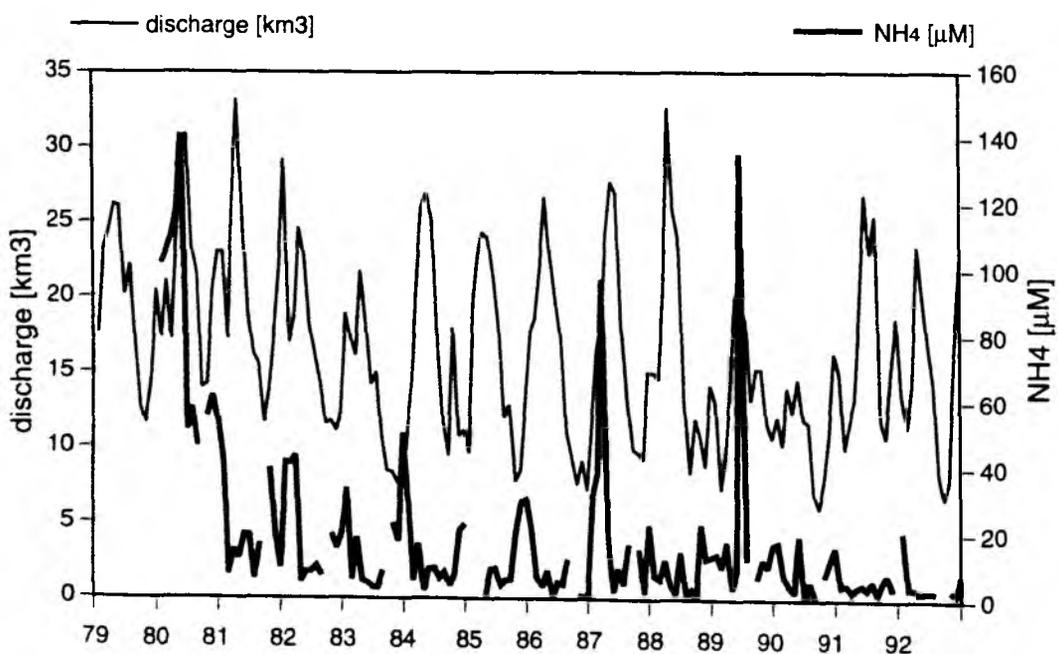


Fig. 20: Ammonium concentration and discharge of the Danube from 1979-92 (Sulina measurements)

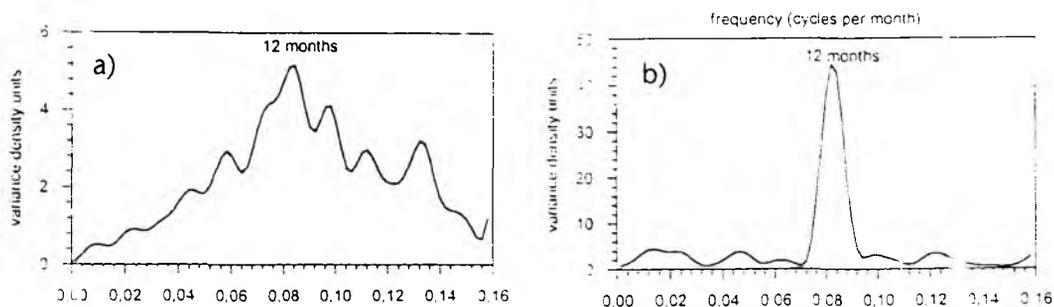


Fig. 21: Variance density spectra of a) ammonium and b) discharge time series 1979-92 (monthly means)

Ein möglicher Grund für die fehlende Korrelation zwischen der Ammonium-Konzentration und der Schüttung ist in der Heterogenität der Ammoniumquellen im Einzugsgebiet der Donau zu suchen. Im Gegensatz zu Nitrat und Nitrit, die in eutrophierten Flüssen hauptsächlich durch die Landwirtschaft eingetragen werden, wird Ammonium zusätzlich durch städtische Abwässer in den Fluß transportiert (Meybeck, 1982).

#### 4.2.4 Zusammenfassung

Für diese Arbeit wurden Zeitseriendatensätze aus dem Zeitraum 1979 bis 1992 aus dem Donau-Delta (km 5) benutzt, die die jährlichen Schwankungen (monatliche Mittelwerte) von Nährstoffen ( $\text{NO}_3$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NH}_4$ ,  $\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ ) und der Schüttung beinhalten. Dominante Frequenzen der Zeitserien liegen einheitlich bei 12 Monaten, was deutlich durch die ausgeprägte Saisonalität in diesem Gebiet induziert ist. Die deutlichste Frequenz im annualen Bereich ist bei den Variablen Schüttung und Silikat ausgeprägt.

Die Ergebnisse der Kreuzkorrelation zeigen für die Ein-Jahres-Frequenz deutlich kohärente Beziehungen zwischen der Schüttung einerseits und Silikat, Phosphat und Nitrit andererseits, wobei die Nährstoffe mit einer Phasenverschiebung von ca. einem Monat vorausliefen. Die exakten Beziehungen der kreuzkorrelierten Zeitserien sind in Tab. 7 zusammengefaßt. Ammonium unterschreitet das Kohärenzniveau nur knapp, für Nitrat konnte keine Spektralanalyse und Kreuzkorrelation aufgrund der zu geringen Wertepaare durchgeführt werden.

Tab. 7: Phase relationships of cross correlated variables at the 12 month (annual) frequency band; items tabled are: coherency ( $k$ ); phase angle ( $\phi$ ) with 80% confidence interval; phase displacement in month; 80% test statistics for non-zero coherency ( $k_0$ ); length of the time series ( $T$ ) in month; positive phases mean that the second variable leads the first variable

Variable	$\phi$ (in °)	phase displacement	coherency	zero-coherency	T
discharge/ $\text{NO}_3$	98.2±44.7	3.32	(0.42)	0.64	60
discharge/ $\text{NO}_2$	26.7±19.8	0.90	0.78	0.64	168
discharge/ $\text{NH}_4$	26.1±30.8	0.88	(0.60)	0.64	156
discharge/ $\text{PO}_4$	22.7±20.4	0.78	0.77	0.64	168
discharge/ $\text{H}_4\text{SiO}_4$	29.8±15.1	1.01	0.86	0.64	168

### 4. 3 Partikuläre organische Substanz

Die POC-Konzentration liegt in Flüssen gemäßigter Breiten im Mittel bei 2,5 mg/l (Meybeck, 1982). POC ist invers korreliert zur TSS-Konzentration. Je höher die Konzentration suspendierten Materials, desto geringer ist der relative Anteil des POC am TSS. In sehr trüben Flüssen wie dem Missouri oder dem Huang He (TSS  $\gg$  1000 mg/l) macht POC weniger als 1% am gesamten suspendierten Material aus. In klareren Flüssen (TSS < 10 mg/l) liegt dieser Anteil bei bis zu 30 % (Meybeck, 1982).

Auf drei Ausfahrten wurden in der Donau Proben zur Ermittlung der partikulären organischen Substanz (POC, PON und TPP) genommen. Die Ergebnisse sind in Tab. 8 zusammengefasst. Die Konzentrationen im Mai sind nur geringfügig höher als im August, obwohl die Schüttung im Mai 1992 mit 20,2 km<sup>3</sup> mehr als doppelt so hoch war wie im August 1992 (8,4 km<sup>3</sup>). Deutlich höher jedoch war die Konzentration der suspendierten Partikel mit ca. 200 mg/l im Mai. Diese Ergebnisse decken sich mit den Darstellungen Meybecks (1982). Die POM-Konzentration in der Donau ist invers korreliert zur TSS-Konzentration. Im August stellte POC 11,4%, PON 1,7% sowie TPP 0,3% des suspendierten Materials. Im Mai dagegen lag diese Fraktion um eine Größenordnung niedriger.

Meybeck (1982) teilt die Flüsse nach ihrem Gehalt an suspendierten Material in 9 verschiedene Kategorien ein, von Flüssen die im Mittel < 10mg/l suspendiertes Material enthalten bis zum Huang He, der weltweit die größte Sedimentkonzentration von im Mittel 65 000 mg/l aufweist. Die Donau würde nach dieser Einteilung in die 50 - 150 mg/l-Kategorie mit einem mittleren POC-Gehalt von 5,5% am TSS fallen. Meybeck (1982) charakterisiert diese Flüsse als Gewässer, die zumeist durch Tiefebene fließen, was für die Donau sicherlich zutrifft. Andere Flüsse, die unter diese Kategorie fallen, sind z.B. der Amazonas (Maede et al., 1979) und der Zhambesi (Meybeck, 1982). Diese Flüsse stellen global 75% des Wassertransportes in den Ozean, aber nur 20% des

Sedimenttransportes. Das bei den Untersuchungen gefundene C/N/P-Verhältnis (Gewicht) der partikulären organischen Substanz von 86:15:1 im Mai sowie 38:6:1 im August lag über dem von Meybeck angegebenen globalen Verhältnis von 22:2,5:1 für unbelastete Flüsse. Auffällig ist das sehr viel höhere N/P-Verhältnis in der Donau. In diesem stark eutrophierten Fluß könnte eine Ammonium-Adsorption -die Donau weist eine 6 x so hohe Ammoniumkonzentration wie unbelastete Flüsse auf- an partikulärer Substanz zu diesem hohen Verhältnis führen. PON stellt im Flußwasser in einem noch stärkeren Maße als in Küstengewässern eine Mischkomponente aus PON, adsorbiertem NH<sub>4</sub> sowie DON an suspendiertem Material dar (Meybeck, 1982).

Die relativ konstanten Konzentrationen der partikulären organischen Substanz zu Zeiten maximaler und minimaler Trübung, weist darauf hin, daß die Primärproduktion in der Donau, zumindest im eigentlichen Flußbett, zu vernachlässigen ist. Bei Tiefen von ca. 15 m und vertikaler Durchmischung der Wassersäule, sind die Lichtverhältnisse selbst bei minimaler Trübung nicht ausreichend. Die Secchi-Tiefen lagen im Mai sowie im August unter 50 cm.

*Tab. 8: Particulate organic matter concentration in the Danube ; POC/PON- and PON/TPP ratios in weight units*

Cruise	POC [µg/l]	PON [µg/l]	TPP [µg/l]	TSS [mg/l]	POC/ PON	PON/ TPP	POC [%TSS]	PON [%TSS]	TPP [%TSS]
Gurile Mai 92	1863	319	21.7	197	5.8	14.7	0.9	0.16	0.01
Dunare Mai 92	1727	281	-	-	6.1	-	-	-	-
Dunare Aug 92	1334	212	42.2	16.2	6.3	5.0	8.2	1.3	0.3
	1641	233	33.2	10.6	7.0	7.0	15.5	2.2	0.3
	1379	215	38.1	13.0	6.4	5.6	10.6	1.7	0.3
Aug 92 Ø	1451	220	37.8	13.3	6.6	5.9	11.4	1.7	0.3

### 5 Prozesse im Donau-Ästuar

#### 5.1.1 Die Vermischung von Donau- und Schwarzmeerwasser im Donau-Ästuar

Im weitesten Sinne sind Ästuar diejenigen Küstenabschnitte, wo Interaktionen zwischen Meer- und Flußwasser stattfinden (Day et al., 1989). Ein "klassisches" Ästuar ist schwer zu definieren, da die geomorphologische Ausprägung der Flüsse und Küstenformen hoch variabel sind. Nach Pritchard (1967) ist ein Ästuar ein durch die Küstenmorphologie halb umschlossener Wasserkörper, der in Verbindung mit dem offenen Meer steht und in dem das Meerwasser permanent von Süßwasser verdünnt wird. Bei dieser Definition steht die Vermischung von Süß- und Salzwasser und die dabei ablaufenden chemischen Prozesse im Vordergrund, sie umfaßt jedoch nicht den Einfluß von Tiden in diesen Gebieten, der weit bis in das Flußbett reichen kann. So ist im Falle des Amazonas ein Tideneinfluß bis zu 300 km flußaufwärts feststellbar, ohne daß hier noch Vermischung stattfindet (Fairbridge, 1980). Nach Dionne (1963) und Fairbridge (1980) ist ein Ästuar ein Meeresarm, der in ein Flußtal reicht. Seine obere Grenze ist bis zu dem Punkt definiert, an dem ein Tidenhub noch meßbar ist. Sie teilen ein Ästuar in drei Unterregionen ein: a) ein marines oder unteres Ästuar, das in freier Verbindung mit dem Ozean steht, b) ein mittleres Ästuar, der den Vermischungsbereich zwischen Flußwasser und Meerwasser darstellt, und c) ein oberes Ästuar, das reinen Süßwassercharakter hat, jedoch einem Tideneinfluß unterliegt. Diese Definition schließt einige Typen von Flußmündungen aus, wie z.B. einige Lagunen-Formen, Deltas und Sunde. Nach Kjerfve (1989) ist ein Ästuar eine Küsteneinbuchtung, die eine beschränkte Verbindung zum Ozean hat und zumindest zeitweise geöffnet ist. Dieser Autor hat die Definition von Fairbridge (1980) um eine küstennahe Trübungszone im Ozean, die zwischen der Vermischungszone und dem seeseitigen Ende des Tidenausflusses bei Niedrigwasser liegt, erweitert.

Diese Begriffsdefinitionen treffen nur teilweise für das Donau-Ästuar zu. Die Donau mündet in ein weitgehend von Tiden unbeeinflußtes Meer. Die Schüttung der Donau ist so hoch, daß der Einfluß des Meerwassers im eigentlichen Flußbett sowie im Donau-Delta zu vernachlässigen ist. Die Vermischung von Donau- und Schwarzmeerwasser vollzieht sich meist vollständig vor der Küste. Ein deutlicher Einfluß des Donauwassers ist noch vor Constanta zu messen, das sich 60 Seemeilen südlich vom Donau-Delta befindet. Der mittlere Salzgehalt beträgt hier ca. 14 psu (s. Kap. 3) im Vergleich zu 18 psu des Oberflächenwasserkörpers des zentralen Beckens. Vergleichbare Ästuar sind diejenigen des Amazonas und Zaire. Diese Ästuar werden häufig auch als "äußere Ästuar" definiert. Eine Unterteilung in ein oberes, mittleres und unteres Ästuar ist bei diesen Ästuartypen aufgrund der fehlenden geomorphologischen Eingrenzung durch das Flußbett nicht möglich.

#### 5.1.2 Physiko-chemische und biologische Transformationsprozesse der Nährstoffe sowie des suspendierten Materials während der Vermischung im Donau-Ästuar

Während der Vermischung zeigen viele gelöste Komponenten Wechselwirkungen mit suspendier-

ten Partikeln oder anderen gelösten Komponenten aufgrund des sich ändernden pH-Wertes, der Ionenzusammensetzung, des Redox-Potentials etc.. Weiterhin wird die Verteilung der gelösten Komponenten wie z.B. der Nährstoffe durch biologische Transformationsprozesse beeinflusst. In einigen Ästuaren dominieren neben der Verdünnung die biologischen Transformationsprozesse die Nährstoffverteilung (Fox et al., 1985), in anderen Ästuaren die physiko-chemischen (Stefansson & Richards, 1963; Morris et al., 1981).

Generell geht man davon aus, daß sich Nitrat und Nitrit konservativ vermischen, da wie auch im Flußwasser keine nennenswerten Wechselwirkungen zwischen diesen Molekülen und dem suspendierten bzw. gelösten Komponenten auftreten (Liss, 1976; Aston 1980). Stefansson und Richards (1963) berichten über eine lineare Beziehung der Nitratkonzentration zum Salzgehalt im Columbia-Ästuar. Auch im Delaware- (Sharp et al., 1982) und Zaire-Ästuar (van Bennekom et al., 1978) sowie der Chesapeake Bay (Fisher et al., 1988) wurde ein konservatives Verhalten außerhalb der Wachstumsperiode des Phytoplanktons beobachtet. Ammonium hingegen adsorbiert wie bereits erwähnt an Partikeln sowie gelöstem organischen Material (Mackin & Aller, 1984). Da Ammonium jedoch nur 3,3 % des DIN-Medians stellte, kann davon ausgegangen werden, daß der Hauptteil des DIN im Donau-Ästuar keinen physiko-chemischen Wechselwirkungen unterlag. Phosphat zeigt in einigen Ästuaren ein nicht-konservatives Verhalten während des Vermischungsprozesses. Eine konstante Konzentration ist im Columbia-, Delaware- und Tamar-Ästuar über den gesamten Salzgehaltssgradienten beobachtet worden (Stefansson & Richards, 1963; Morris et al., 1981; Butler & Tibbitts, 1972; Sharp et al., 1982). Die über weite Bereiche des Salzgradienten konstante Phosphatkonzentration in diesen Ästuaren wird durch einen Puffermechanismus erklärt (Liss, 1976; Aston, 1980), der durch einen pH- sowie Salzeffekt verursacht werden soll. Wie bereits in Kap. 4 erwähnt liegt das Orthophosphat Molekül im Flußwasser hauptsächlich in Form von  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  vor und wird teilweise an die Sedimente gebunden. Bei höheren pH-Werten liegt es als  $\text{HPO}_4^{2-}$  vor, das ein weit weniger reaktives Verhalten zeigt. Am unteren Ende des Ästuars bei höheren pH-Werten um 8 ist eine Adsorption daher nicht zu erwarten. Zusätzlich konnte gezeigt werden, daß bei gleichbleibendem pH-Wert und steigendem Salzgehalt die Partikel-Adsorption abnimmt (Carrit & Goodgal, 1954), da die Kation-Austausch-Liganden der Mineralien durch die im Meerwasser dominierenden und höher konzentrierten Chlorid- sowie Sulfationen blockiert werden. Dieser Salzeffekt würde zusätzlich eine Phosphatadsorption am unteren Ende des Ästuars verhindern. Der Puffermechanismus wird also über die reversible Adsorption des Phosphats an die suspendierten Partikel erklärt (Morris et al., 1981).

Fox et al. (1985; 1986) vermuten, daß hauptsächlich die Flußbettsedimente und nicht die suspendierten Sedimente für die gleichbleibende Konzentration in einigen Ästuaren verantwortlich sind. Sie beobachteten eine gleichbleibende Phosphatkonzentration im oberen Bereich des Mississippi-Ästuars zwischen 0-8 psu. In diesem Bereich ist die Wassersäule zeitweise homogen bis zum Boden durchmischt. Durch die Phosphatfreisetzung aus den Flußbettsedimenten im oberen Bereich des

Ästuars wird Phosphat in der Wassersäule angereichert und die Verdünnung kompensiert. Im unteren Teil des Ästuars (8-35 psu), wo die homogene Deckschicht nicht bis zum Boden reichte und eine deutliche Schichtung zu erkennen war, zeigte Phosphat konservatives Verhalten. Konservatives Verhalten von Phosphat ist ebenfalls im Po- (Wiryawan & Horstmann, 1994) sowie im Rhone-Ästuar (Denant & Saliot, 1990) außerhalb der Wachstumsperiode des Phytoplanktons festgestellt worden.

Der Einfluß der physiko-chemischen Transformationsprozesse auf die Phosphatkonzentration im Donau-Ästuar ist vermutlich ebenfalls zu vernachlässigen. Das Donau-Ästuar ist in Bezug auf den Eutrophiegrad sowie die Art der Vermischung durchaus vergleichbar mit dem der Rhone und des Po. Alle drei Flüsse münden in ein weitgehend von Tiden unbeeinflusstes Meer. Die sehr flache Vermischungszone breitet sich ungestört aus, so daß der Einfluß der Flußbettsdimente zu vernachlässigen ist. Die Median-Konzentration von  $3,1 \mu\text{M}$  ist ähnlich hoch wie im Po und in der Rhone (Vollenweider et al., 1992; Denant & Saliot, 1990), so daß ein theoretischer Puffermechanismus bei der zusätzlich gesunkenen TSS-Konzentration (Martin et al., 1993) vermutlich nicht mehr erkennbar ist. Wie in Kap. 4 gezeigt werden konnte, zeigte Phosphat in der Donau im jahreszeitlichen Verlauf einen deutlichen Auswaschungseffekt, ein Puffermechanismus war auch hier nicht zu erkennen.

Der Vollständigkeit halber soll noch ein Mechanismus erwähnt werden, der zu einem Entzug von Phosphat während der Vermischung führen könnte. Phosphat bildet mit Eisen unlösliche Komplexe (Strengite  $\text{FePO}_4$  oder Vivianite  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ ) (Sharp, 1984).

Für Silikat ist sowohl nicht-konservatives Verhalten als auch konservatives Verhalten in Ästuaren beschrieben worden (Liss, 1976). In den bereits erwähnten Untersuchungen von Stefansson & Richards im Columbia-River ist konservatives Verhalten, im Mississippi zwischen 7 und 20% Aufnahme beobachtet worden (Fanning & Pilson, 1973; Schink, 1967). In Anwesenheit von Elektrolyten und mineralischen Partikeln kann Silikat vermutlich durch Adsorptionsprozesse aufgenommen werden (Bien et al., 1958).

Die Ausgangskonzentration im Flußwasser scheint jedoch entscheidend für die Aufnahme während der Vermischung zu sein (Liss, 1976). Nur in denjenigen Ästuaren, die eine höhere Ausgangskonzentration als die im vorherigen Kapitel bereits erwähnte Sättigungskonzentration im Flußwasser von ca.  $230 \mu\text{M}$  (Wollast, 1973) aufwies, ist eine Aufnahme während der Vermischung festgestellt worden. Für die Ästuar, die eine geringere Ausgangskonzentration zeigten, ist konservatives Verhalten beschrieben worden (Aston, 1980; Liss, 1976). Daher scheint auch im Ästuar das Lösungsgleichgewicht und nicht eine hypothetische Partikeladsorption entscheidend für das Verhalten von Silikat zu sein.

Die Median-Konzentration des Silikats in der Donau lag bei  $58,8 \mu\text{M}$  und damit weit unterhalb der ermittelten Sättigungskonzentration. Daher erscheint ein nicht-konservatives Verhalten aufgrund physiko-chemischer Transformationsprozesse im Donau-Ästuar wenig wahrscheinlich. Eine

Abgabe während der Vermischung, d. h. die Silikatfreisetzung aus der mineralischen Fraktion, ist in keinem Ästuar beobachtet worden (Liss, 1976).

Abschließend zu diesen Betrachtungen sollen noch einige physiko-chemische Prozesse vorgestellt werden, die zu einer Partikelbildung durch Adsorptions- sowie Ausflockungsprozesse in Ästuaren führen. Kleinere mineralische Partikel wie Tone ( $< 2 \mu\text{m}$ ) sowie Kolloide werden während des Vermischungsprozesses stark in ihrem physiko-chemischen Verhalten beeinflusst (Duinker, 1980). Gelöstes organisches Material wie z.B. Huminsäuren flocken während der ersten Schritte der Vermischung aus (Sholkovitz, 1976). Unter dem Begriff der Ausflockung ist die physiko-chemische Bildung kolloidaler Substanzen mit einer Größe von unter 1 mm zu größeren Aggregaten zu verstehen. Viele suspendierte Partikel wie z.B. Silte und Tone sind im Süßwasser, wie Messungen ihres elektrokinetischen Potentials ergeben haben, negativ geladen (Duinker, 1980). Treten diese negativ geladenen Partikel in den Vermischungsprozeß ein, nehmen die Netto-Ladungen mit steigendem Salzgehalt immer mehr ab. Eine Ladungsumkehr ist häufig während der frühen Schritte der Vermischung beobachtet worden (Martin et al., 1971; Pravdic, 1970). Diese Ladungsumkehr der zuvor negativ geladenen Partikel ist vermutlich auf die Neutralisation der negativen Ladungsträger an der Partikeloberfläche durch andere Kationen, die mit zunehmenden Salzgehalt konzentrierter werden und eine höhere Aktivität aufweisen, zurückzuführen (Kemp, 1989). Insgesamt werden die Partikel durch diese Substitution der Kationenhülle, die jetzt die Netto-Ladung des Partikels ausmachen, positiv geladen. Die abstoßenden Kräfte, wie sie im Flußwasser auftreten, werden abgeschwächt und anziehende Kräfte wie die van der Waals Kräfte werden mit steigendem Salzgehalt immer stärker, was letztendlich zu Partikelkollisionen führt (Duinker, 1980). Diese können ausflocken und anschließend sedimentieren. Generell ist die Ausflockung als Resultat einer Ladungsumkehr am stärksten zwischen 0 und 5 psu (Stumm & Morgan, 1970).

Prozesse, die zu einer physiko-chemischen Partikelbildung führen, haben meist ihre Ursache in der Aufhebung der negativen Nettoladungen der suspendierten Partikel und gelösten organischen Substanzen während der Vermischung. So ist die Adsorption von gelöstem organischem Material an Tone zu sogenannten "coatings" sowie die Adsorption von Spurenmetallen an Huminsäuren, die jedoch anodischen Charakter haben, häufig beobachtet worden. Ferner tragen direkte Fällungsprozesse wie im Falle von Eisen- und Manganhydroxiden, die häufig auch noch andere Spurenmetalle adsorbieren, zur Partikelbildung in Ästuaren bei (Duinker, 1980). Diese Prozesse der physiko-chemischen Partikelbildung führen häufig dazu, daß Ästuar ein Trübungsmaximum aufweisen, d.h. bei einem bestimmten Salzgehalt eine deutlich höhere Konzentration partikulären Materials anzutreffen ist (Maede et al., 1979; Postma, 1980).

Die vorgestellten physiko-chemischen Wechselwirkungen der Nährstoffe und der suspendierten Sedimente mit gelösten oder partikulären Komponenten in einem Ästuar sind bisher nur qualitativ beschrieben worden. In welchem Umfang diese Mechanismen die Verteilung der Nährstoffe während der Vermischung beeinflussen, ist bisher nur wenig verstanden. Da sich der Hauptteil des gelösten anorganischen Stickstoffs, Silikats sowie vermutlich auch Phosphats im Donau-Ästuar

konservativ verhält, sind Abweichungen von der theoretischen Verdünnung vermutlich auf biologische Prozesse zurückzuführen. Physiko-chemische Prozesse mögen dabei überlagert sein.

Vergleichbar mit Auftriebsgebieten bildet sich die Entwicklung von Phytoplanktonblüten in Ästuaren entlang einer horizontalen Achse ab. Die Art der Vermischung, i.e. die vertikale Struktur der Wassersäule und damit einhergehend das Lichtklima, sowie die Aufenthaltszeit des Wassers sind entscheidend für die Auswirkungen der biologischen Transformationsprozesse auf die Nährstoffverteilung in Ästuaren (Mantoura et al., 1988; Wolff, 1980). Ästuarie werden häufig entsprechend ihrer Schichtung in drei Kategorien unterteilt (Bowden, 1980; Day et al., 1989). Am stärksten geschichtet ist das sogenannte "salt wedge estuary", in dem eine homogene Deckschicht deutlich ausgeprägt ist und der Dichtegradient auf eine sehr kleine vertikale Raumskala begrenzt ist. Eine weniger deutliche Stratifizierung findet man in den teilweise durchmischten ("partially mixed estuaries"), in denen keine deutliche Trennung zweier Wasserkörper durch eine Halokline zu finden ist, sondern der Salzgehaltsgradient graduell mit der Tiefe ansteigt. In Ästuaren, in denen der Tideneinfluß im Vergleich zum Flußwassereinfluß überwiegt, findet man kaum noch eine Stratifizierung ("well mixed estuaries"). Generell weisen die Ästuarie, die geschichtet sind (salt wedge estuary, partially estuary) aufgrund der besseren Lichtverhältnisse höhere Primärproduktionsraten auf wie ungeschichtete (Monbet, 1992; vergl. Tab. 15). Die Nährstoffverteilung wird neben der Verdünnung daher in diesen Ästuarientypen häufig durch biologische Transformationsprozesse dominiert (Fox et al., 1985).

Das Donau-Ästuar nimmt eine Zwischenstellung zwischen dem "salt wedge-" und dem "partially mixed estuary" ein. Die homogene Deckschicht variiert zwischen 1 und 6 m Tiefe, jedoch ist ein Salzgehaltsgradient mit einer Schichtdicke zwischen 10-15 m ausgeprägt. Dieser erstreckt sich in küstennahen Bereichen häufig bis zum Boden. Aufgrund der sehr flachen Deckschicht ist eine große Bedeutung der biologischen Transformationsprozesse auf die Nährstoffverteilung im Donau-Ästuar zu erwarten.

## 5.2 Ergebnisse

### 5.2.1 Meßgitter Gurile 08.-09. Mai 1992

#### 5.2.1.1 Hydrographische Bedingungen

Die Schüttung der Donau betrug im Mai 1992  $20,2 \text{ km}^3$  und lag damit geringfügig unterhalb der maximalen Schüttung des Jahres 1992, die im April ( $23,5 \text{ km}^3$ ) gemessen wurde. Die Probennahme erfolgte somit am Ende des Frühjahrsmaximums der Schüttung. Das gesamte Gebiet ( $20 \times 15$  Seemeilen) südlich und östlich des Sulina Armes stand unter dem Einfluß des Donauwassers, was aus der Salinitätsverteilung in der homogenen Deckschicht zwischen ca. 0 -15 psu zu erkennen ist (Abb. 22). Eine mäandrierende Front erstreckte sich parallel zur Küste in einer Entfernung zwischen ca. 4 - >15 nm von der Küste.

Da die vertikale Auflösung des Salzgehaltes in 5 m Abständen erfolgte, liegen genaue Angaben über die Tiefe der homogenen Deckschicht nicht vor. Unterhalb der homogenen Deckschicht ist ein scharfer Salinitätsgradient bis ca. 18 psu in 15 m Tiefe zu erkennen (Abb. 22). Der stärkste Gradient trat im Bereich der Sulina-Mündung (Station A4) auf. Dort wies die Deckschicht einen Salzgehalt von 0,54 psu auf, in 5 m Tiefe wurden schon 12,53 psu gemessen. Am südöstlichen Rand des Meßgitters (Station E1) wurden in der homogenen Deckschicht 9,94 psu, in 5 m Tiefe 12,86 psu gefunden. Aufgrund dieser großen Salinitätsunterschiede zwischen 0 und 5 m ist zu vermuten, daß die homogene Deckschicht der Vermischungszone vermutlich nur zwischen 1 und

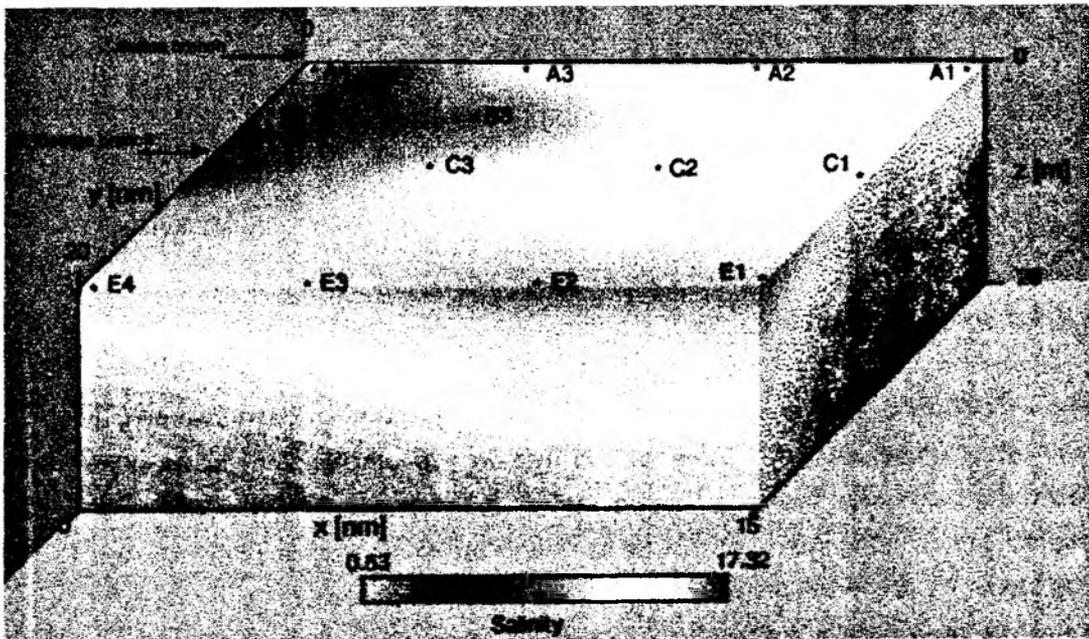


Fig. 22: Salinity distribution within the Danube plume in May 1992 (Grid Gurile)

2 m Tiefe lag. Dieser mittlere Wert wurde während der anderen Ausfahrten in das Donau-Ästuar ermittelt.

Inwieweit das Donauwasser des nördlich von Sulina einmündenden Chilia-Armes, der in ukrainische Gewässer einmündet und daher nicht beprobt werden konnte, die Salinitätsverteilung entlang des Meßgitters beeinflusst, ist nur zu vermuten. Bei einer angenommenen südwärtigen Strömung ist zumindest ein Einfluß östlich der Front anzunehmen. Wie aus Abb. 23 hervorgeht, herrschten vor der Ausfahrt vor allem Nordostwinde mit Windgeschwindigkeiten von bis zu 6 m/s. Es ist daher wahrscheinlich, daß sich das Donauwasser aufgrund dieser Windfelder und der Corioliskraft in südlicher Richtung parallel zur Küste mit dem Schwarzmeerwasser vermischte. Auch der von Norden nach Süden innerhalb der Front kontinuierlich ansteigende Salinitätsgradient spricht für eine südwärtige Strömung. In erster Näherung kann daher vermutet werden, daß das Wasser zwischen der Küste und der Front vorwiegend aus dem Sulina- sowie St. George-Arm stammte, das Wasser östlich davon auch von Chilia-Wasser beeinflusst wurde.

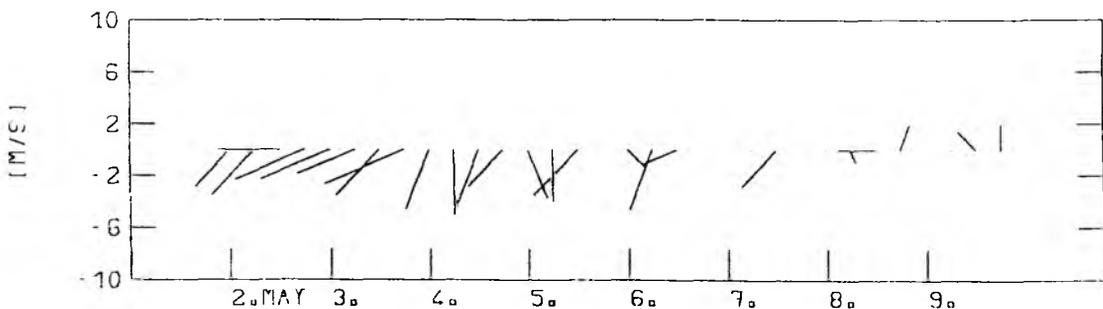


Fig. 23: Time series of wind vectors from 02.-09.05. 1992 (Grid Gurile)

### 5.2.1.2 Lichtverhältnisse in der Vermischungszone

Für diese Ausfahrt sind keine Lichtmessungen mit dem Quantameter erstellt worden, es liegen nur Bestimmungen der Secchi-Tiefen vor. Die Tiefe der euphotischen Zone ist daher wie unter Kap. 2.4.3 beschrieben berechnet worden. Der mit 2,7 m niedrigste Wert wurde direkt an der Mündung (Station A4) gemessen. Am tiefsten lag sie östlich der Front auf den Stationen A1, C1 und C2 mit 11,7 m. Westlich der Front betrug die Tiefe der euphotischen Zone zwischen 2,7 und 6,4 m. Da keine vertikale Auflösung des Salzgehaltes in den oberen 5 m der Wassersäule aufgenommen wurde, konnte kein exaktes Verhältnis zwischen der Tiefe der durchmischter Schicht und der Tiefe der euphotischen Zone angegeben werden, das die Voraussetzung für eine Abschätzung der Primärproduktion ist. Die Deckschichttiefe lag geschätzt zwischen 1 und 2 m. Daher ist

davon auszugehen, daß die mittlere Tiefe der euphotischen Zone von 7,2 m auf allen Stationen unterhalb der Deckschichttiefe lag (Tab.9).

Tab. 9: Light conditions within the Danube plume in May 1992 (Grid Gurile)

Station	Secchi-depth [m]	$Z_p$ [m]	e [m <sup>-1</sup> ]
A4	0.8	2.7	0.77
A3	2.2	7.4	0.49
A2	3.3	11.0	0.34
A1	3.5	11.7	0.32
B3	0.9	3.0	0.74
C3	1.8	6.0	0.55
C2	3.5	11.7	0.32
C1	3.5	11.7	0.32
E6	1.0	3.3	0.72
E5	1.2	4.0	0.67
E4	1.9	6.4	0.53
E2	1.5	5.0	0.61
E1	3.0	10.0	0.37
Ø	2.2	7.2	0.52

### 5.2.1.3 Vermischungsdiagramme

#### Nährstoffe

In Abb. 24 sind die für das Meßgitter Gurile ermittelten Nährstoffkonzentrationen gegen die entsprechenden Salzgehalte aufgetragen. Alle drei durch die Polynom-Interpolation ermittelten Kurven weisen bis zu einem Salzgehalt von 12 psu einen konkaven Verlauf auf. Die Nährstoffkonzentrationen haben folglich während des Vermischungsprozesses in einem stärkeren Maß, als durch die Verdünnung zu erklärende verringerte Konzentration, abgenommen. Abb. 25 stellt die hypothetische konservative Vermischung der Nährstoffe und die durch die Polynom-Interpolation berechnete Kurve dar. Alle Nährstoffkonzentrationen haben relativ betrachtet in vergleichbaren Maße abgenommen. Diesen Berechnungen zufolge sind insgesamt 1036  $\mu\text{M}$  DIN (44,1% des über den Salzgehaltsgradienten verfügbaren DIN), 12,4  $\mu\text{M}$   $\text{PO}_4$  (48,2% des über den Salzgehaltsgradienten verfügbaren  $\text{PO}_4$ ) sowie 163  $\mu\text{M}$   $\text{H}_4\text{SiO}_4$  (42,3% des über den Salzgehaltsgradienten verfügbaren  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ ) in der homogenen Deckschicht des Ästuars entzogen worden. Die Nährstoffe DIN,  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  und  $\text{PO}_4$  haben in einem Verhältnis von 84:14:1 abgenommen.

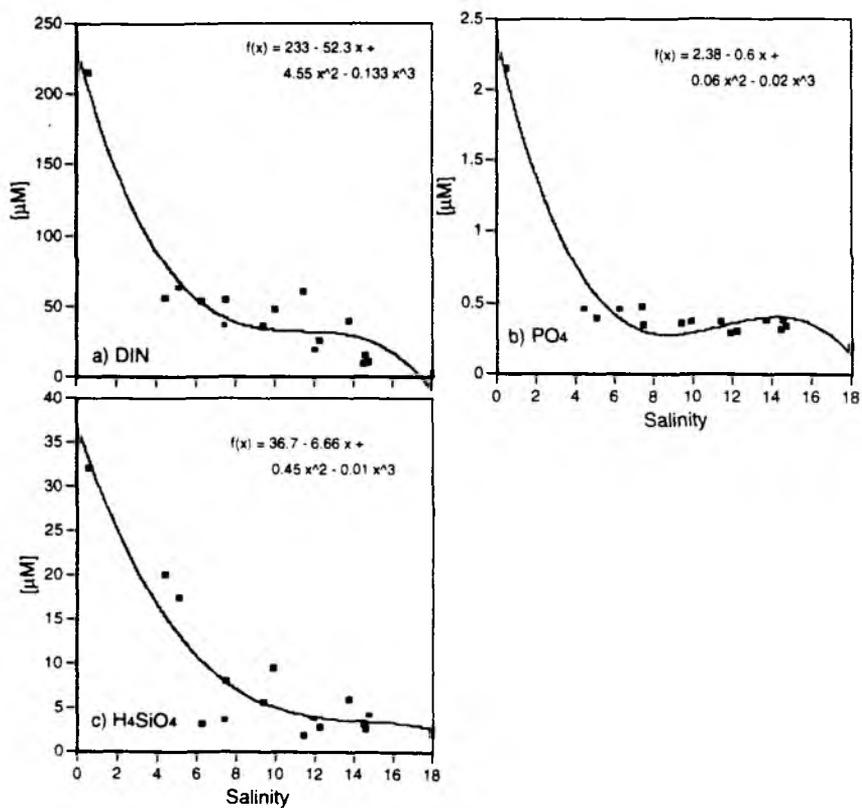


Fig. 24: Nutrients vs salinity within the Danube plume in May 1992 (Grid Gurile); curve fitting by means of the polynom interpolation

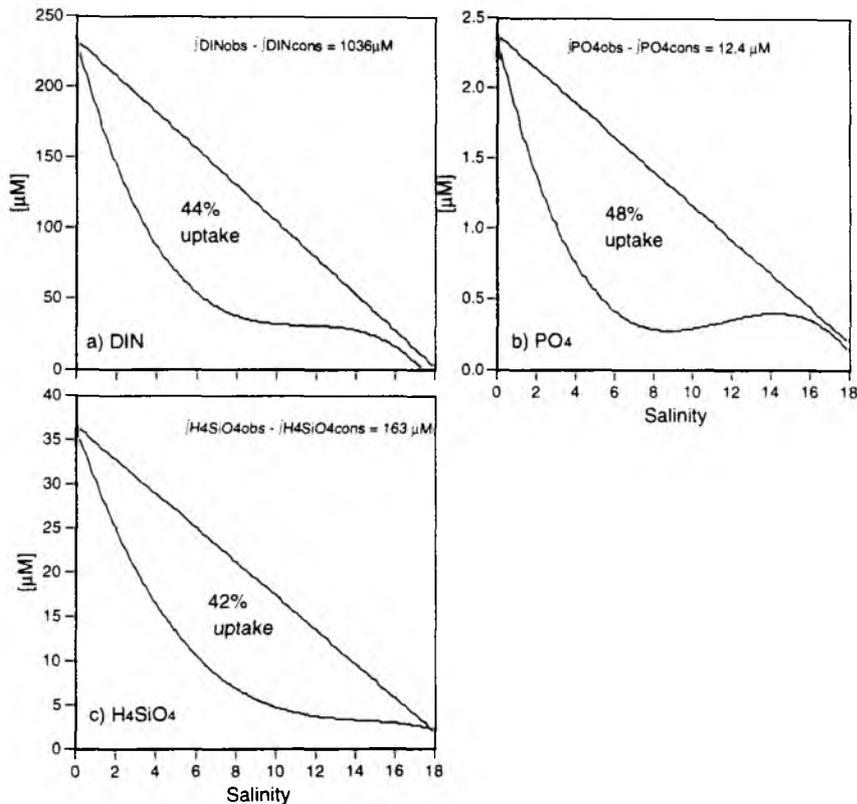


Fig. 25: Calculated uptake of dissolved inorganic nitrogen, phosphate and silicate during estuarine mixing of Danube and Black Sea water in May 1992 (Grid Gurile)

### Partikuläre organische Substanz

Die Vermischungsdiagramme der partikulären organischen Substanz zeigen einen konvexen Verlauf (Abb. 26), der auf die Bildung während der Vermischung von Donau- und Schwarzmeerwasser hinweist. Die maximalen Werte sind bei mittleren Salzgehalten zwischen 10-12 psu gemessen worden. Die höchsten POC-, PON-, TPP- und Chl *a*-Konzentrationen wurden am südwestlichen Rand des Meßgitters auf Station E 4 gemessen, die deutlich höhere Werte, vor allem im Chl *a*, aufwiesen.

Chl *a* wies im Gegensatz zu den hohen Ausgangskonzentrationen von POC und PON in der Donau nur sehr geringe Konzentrationen auf. Eine Erhöhung der Konzentration während der ersten Schritte der Vermischung wie im Falle des POC, PON und TPP war für die Chl *a*-Konzentration nicht zu beobachten. Die TPP-Konzentration war vor der Mündung höher als im marinen Milieu,

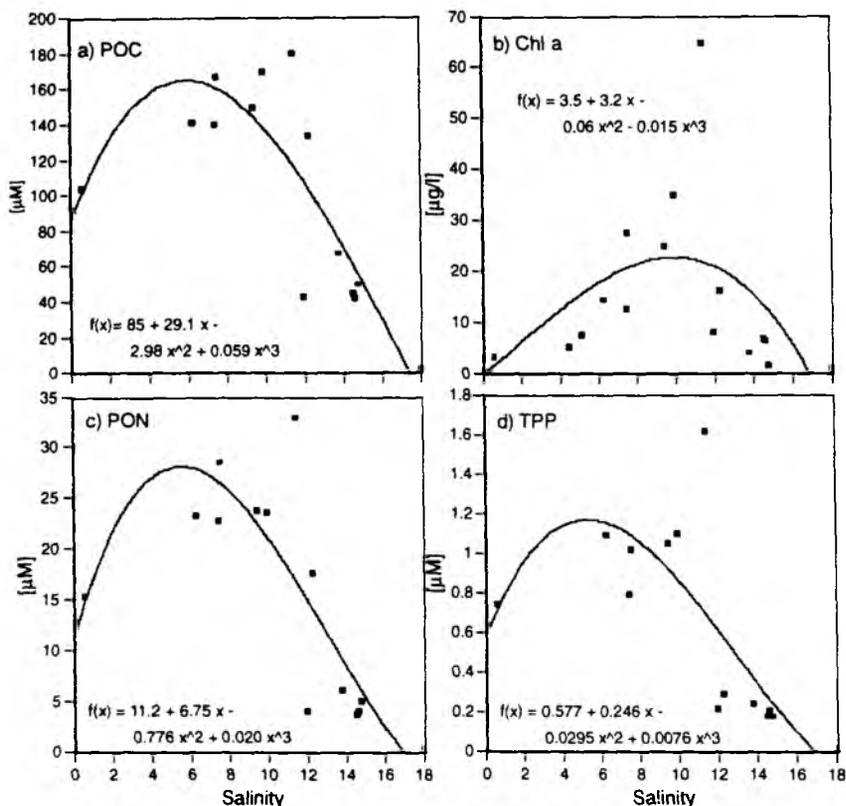


Fig. 26: Particulate organic matter vs salinity within the Danube plume in May 1992 (Grid Gurile); curve fitting by means of the polynom interpolation

zeigte aber einen relativ stärkeren Anstieg als POC und PON. In Abb. 27 ist deutlich zu erkennen, daß das Maximum der durch die Polynom-Interpolation ermittelten Chl *a*-Kurve bei einem höheren Salzgehalt lag, als die Maxima der POC-, PON- und TPP-Kurven. Die Budgetberechnungen der partikulären organischen Substanz ergaben eine Bildung von 1218  $\mu\text{M}$  POC, 209  $\mu\text{M}$  PON sowie 7,6  $\mu\text{M}$  TPP in einem Verhältnis von 160:27:1. Die Chl *a*-Konzentration erhöhte sich integriert über den Salzgehaltsbereich um 281  $\mu\text{g}$ . Das POC/Chl *a*-Verhältnis betrug 52.

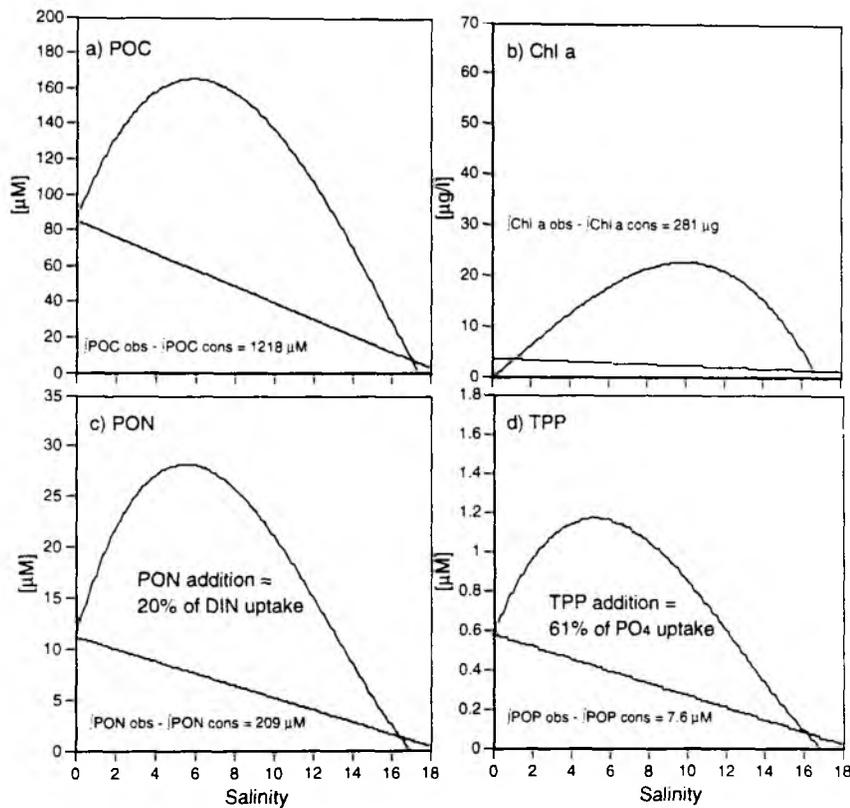


Fig. 27: Calculated addition of particulate organic matter during estuarine mixing of Danube and Black Sea water in May 1992 (Grid Gurile)

#### 5.2.1.4. Chl *a*-Verteilung

Da auf dieser Ausfahrt keine exakte Abschätzung des Verhältnisses zwischen Tiefe der euphotischen Zone und der durchmischten Schicht aufgestellt werden konnte, wurde für dieses Experiment keine Abschätzung der Primärproduktion durchgeführt. Wie aus der Oberflächen-Chl *a*-Verteilung (Abb. 28) hervorgeht, ist eine Zunahme der Konzentration bis > 60 µg/l innerhalb der Front von Norden nach Süden, der Strömung folgend, zu erkennen. Die Chl *a*-Verteilung innerhalb der Front wies also eine prinzipiell ähnliche Struktur wie die Salzgehaltsverteilung auf. Die höchsten Chl *a*-Konzentrationen wurden entlang des südlichen Transekts in einer Entfernung zwischen 20 und 32 Seemeilen von der Sulina-Mündung des Donau-Deltas gemessen. Ein weiteres relatives Maximum lag im Bereich der Front in ca. 8 Seemeilen Entfernung. Von der Küste östlich der Front betrug die Konzentration 10 µg/l und wies kaum Gradienten auf.

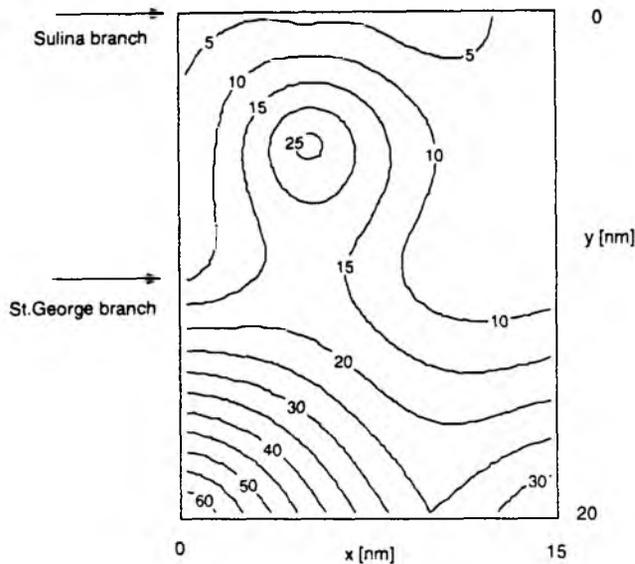


Fig. 28: Surface Chl *a* distribution within the Danube plume in May 1992 (Grid Gurile)

Die Blüte war vorwiegend durch Diatomeen der Gattung *Nitzschia sp.* bestimmt. Weitere vorgefundene Arten waren *Leptocylindrus danicus*, *Cerataulina pelagica*, *Rhizosolenia calcar-avis*, *Ditylum brightwellii* sowie Arten der Gattung *Chaetoceros sp.*

### 5.2.1.5 Zusammenfassung

Die während der Frühjahrsstudie bei maximaler Schüttung der Donau erhobenen Daten deuten darauf hin, daß im Vermischungsbereich zwischen Donau- und Schwarzmeerwasser ca. 45% der Nährstoffe in einem Verhältnis von 84:24:1 (N/Si/P) aus dem System entzogen worden sind. Die Tiefe der euphotischen Zone lag unterhalb der Deckschichttiefe. Es wurden bis zu 60 µg/l Chl *a* im Donau-Ästuar gebildet. Die Blüte wurde durch Diatomeen bestimmt. Das C/N/P-Verhältnis der gebildeten partikulären organischen Substanz betrug 160:27:1.

### 5.2.2 Meßgitter Gurile 29.-30. Mai 1993

#### 5.2.2.1 Hydrographische Bedingungen

Die Schüttung der Donau betrug im Mai 1993 19,5 km<sup>3</sup> und lag damit ähnlich hoch wie im Vorjahr. Die Probennahme erfolgte gegen Ende des Frühjahrmaximums der Schüttung.

Die hydrographische Situation in der Vermischungszone wies eine heterogenere Verteilung im Vergleich zum Vorjahr auf (Abb.29). Der Salzgehaltsgradient in der homogenen Deckschicht lag zwischen 4 und 16 psu. Der niedrigste Wert wurde vor der Mündung des Sulina-Armes (Station

A3), der höchste Wert auf Station B4 unmittelbar an der Küste zwischen der Sulina- und St. George-Mündung gemessen. Im wesentlichen waren innerhalb der Vermischungszone drei Wasserkörper zu unterscheiden. Am nördlichen Rand des Meßgitters erstreckte sich ein Band ausgesüßten Wassers mit einer Salinität zwischen 4 und 9 psu. Südlich des St. George Armes lag ein Wasserkörper mit einem Salzgehalt zwischen 10 und 15 psu. Zwischen diesen beiden Wasserkörpern befand sich eine wirbelartige Struktur (Station B4 und B3) mit einem Salzgehalt um 16 psu in der Deckschicht.

Die homogene Deckschicht war wie im Vorjahr extrem flach und wies auf allen Stationen eine Tiefe zwischen 1 und 2 m auf, nur auf Station C3 lag sie bei 4 m Tiefe. Der Salzgehaltsgradient erstreckte sich über einen geringeren vertikalen Bereich als im Jahr zuvor, so daß Salzgehalte > 17 psu innerhalb des beprobten Meßgitters schon in 5 m Tiefe zu finden waren.

Die Ausbreitung dieser flachen Vermischungszone ist vermutlich durch die aktuellen Windfelder beeinflusst worden. Wie auf Abb. 30 zu erkennen ist, herrschten 6 Tage vor der Ausfahrt ausschließlich südliche Winde mit einer Geschwindigkeit zwischen 2 und 6 m/sec. Diese Winde verhinderten bzw. verlangsamten vermutlich südwärtige durch die Coriolis-Kraft verursachte Strö-

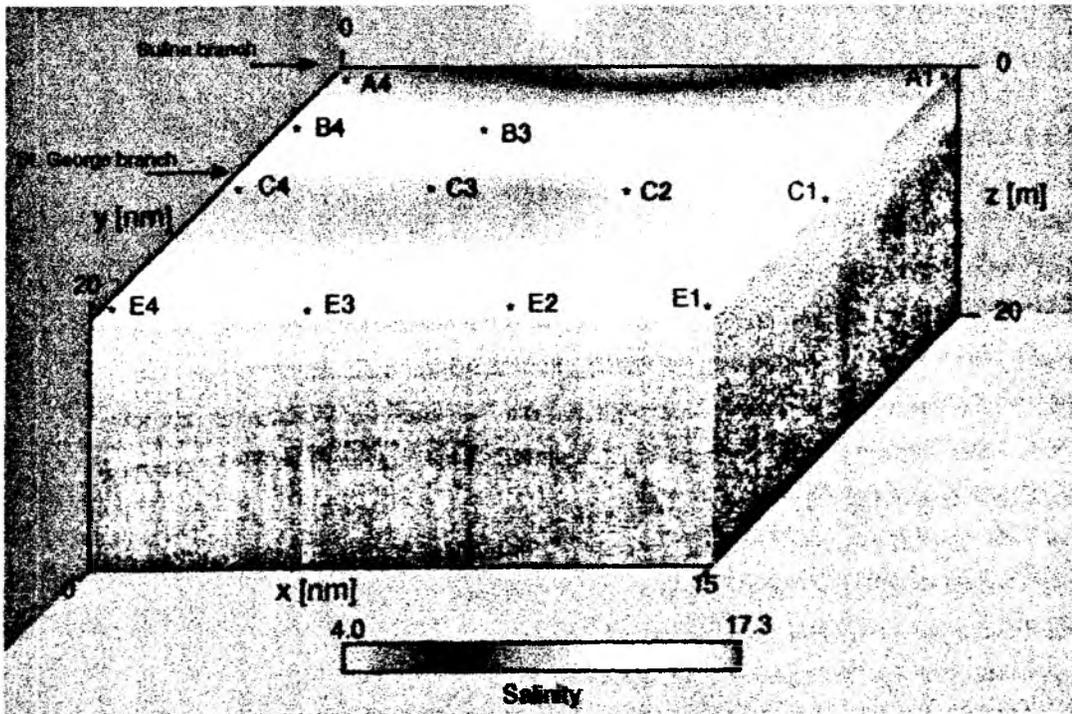


Fig. 29: Salinity distribution within the Danube plume in May 1993 (Grid Gunle)

mungskomponente der homogenen Deckschicht.

Inwieweit die Vermischungszone eine Mischkomponente aus Chilia-, Sulina- sowie St. George-

Wasser darstellte ist nur zu vermuten. Aufgrund der angenommenen nordwärts gerichteten Strömung wird das Wasser vor allem eine Mischkomponente aus Sulina, St. George und Schwarzmeerwasser darstellen. Da ausgesüßtes Wasser unter 9 psu nur am nördlichen Rand des Meßgitters in west-östlicher Richtung zu finden war, scheint eine nordwärtsgerichtete Oberflächenströmung zu dieser Zeit dominierend gewesen zu sein. Ein Einfluß des ca. 6 Seemeilen nördlich von der Sulina- Mündung einströmenden Chilia-Wassers war vermutlich nicht so stark wie im Vorjahr.

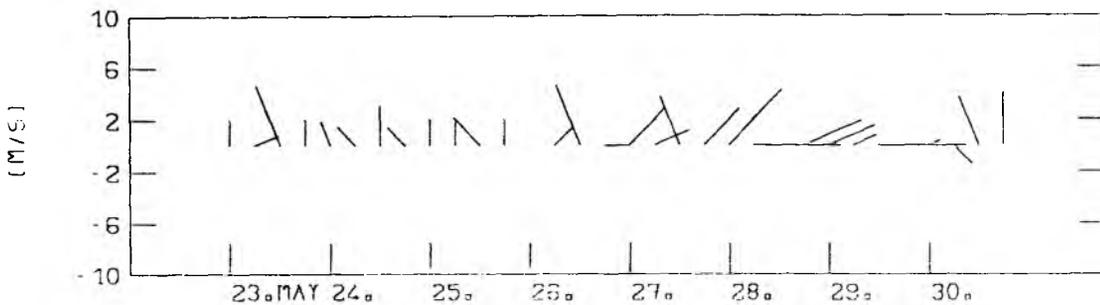


Fig. 30: Time series of wind vectors from 23. - 30. Mai 1993 (Grid Gurile)

### 5.2.2.2 Lichtverhältnisse in der Vermischungszone

Der  $I_0$ -Wert wurde aus zehn Oberflächen-Messungen, die mit dem Quantameter zwischen 8:00 und 18:00 Uhr aufgenommen wurden, berechnet (der Lichttag wurde mit 10 Stunden angenommen). Die Lichtmessungen ergaben einen  $I_0$ -Wert in der Wasseroberfläche von 20,3 E/m<sup>2</sup>d. Aufgrund der konstanten Einstrahlung bei klarem Himmel während der Aufnahme der Lichtprofile ist die Abnahme des Lichtes mit der Tiefe allein auf die Extinktion der Wassersäule zurückzuführen. Die Lichtverhältnisse der Stationen E2 bis E6 konnten nicht untersucht werden, weil sie erst nach 18.00 Uhr beprobt wurden.

Die Tiefe der euphotischen Zone lag zwischen 4 (unmittelbar vor der Sulina-Mündung Station A4) und 18 m innerhalb der wirbelartigen Struktur. Unmittelbar an der Basis der homogenen Deckschicht wurden Lichtwerte zwischen 9% (Station C4) und 73% (B3) des Oberflächenwertes ( $I_0$ ) gemessen. Die mittlere Tiefe der euphotischen Zone lag bei 9,2 m und übertraf die Tiefe der Deckschicht um das siebenfache (Tab. 10). In Tab. 10 ist der jeweilige Anteil des Chl  $a$  an der Gesamttrübung in der homogenen Deckschicht angegeben. Er lag im Mai 1993 bei 26%. Der Extinktionskoeffizient innerhalb der Deckschicht lag aufgrund der hohen Konzentration suspendierten Materials in der homogenen Deckschicht mit einem mittleren Wert von 1,28 deutlich höher als der Extinktionskoeffizient der gesamten Wassersäule (0,75).

Tab. 10: Light conditions within the Danube plume in May 1993 (Grid Gurile)

St.	$Z_p$ [m]	$e$ [ $m^{-1}$ ]	ML [m]	$I_{ML}$ [% $I_0$ ]	$Chl_{ML}$ [mg/m <sup>3</sup> ]	$k_c C$	$e_{ML}$ [ $m^{-1}$ ]	$k_c C/e_{ML}$	$e_{rest}$ [ $m^{-1}$ ]
A4	4.0	0.88	1.0	16.5	94.8	1.52	1.80	0.84	0.28
A3	3.0	1.00	1.0	25.6	19.0	0.30	1.36	0.22	1.06
A2	9.0	2.43	1.0	19.1	20.4	0.33	1.66	0.20	1.33
B4	18.0	0.22	1.5	53.6	2.5	0.04	0.44	0.09	0.40
B3	16.5	0.24	1.5	72.9	1.5	0.02	0.23	0.09	0.21
C4	3.5	0.75	1.0	9.2	16.4	0.26	2.40	0.11	2.14
C3	6.5	0.29	1.5	9.6	11.5	0.18	1.72	0.10	1.54
C2	13.0	0.26	2.0	26.0	16.1	0.26	0.66	0.39	0.40
$\bar{\sigma}$	9.2	0.76	1.3	29.0	22.8	0.36	1.28	0.26	0.92

$Z_p$  = depth of the photic zone

$e$  = extinction coefficient of the water column

$e_{ML}$  = extinction coefficient of the mixed layer

$e_{rest}$  = extinction coefficient of the mixed layer excluding the Chl  $a$ - extinction coefficient of the mixed layer

ML = mixed layer depth

$I_{ML}$  = incident light at the bottom of the mixed layer

$Chl_{ML}$  = concentration within the mixed layer

$k_c$  = Chl  $a$ - extinction coefficient in the mixed layer

$C$  = Chl  $a$ -concentration

$k_c C/e_{ML}$  = fraction of Chl  $a$ - extinction coefficient as a function of the total extinction coefficient in the mixed layer

### 5.2.2.3 Vermischungsdiagramme

#### Nährstoffe

Die Nährstoffkurven zeigen wie im Jahr zuvor einen konkaven Verlauf, der auf einen Entzug von Nährstoffen während des Vermischens von Donau- und Schwarzmeerwasser hindeutet (Abb. 31). Den Berechnungen zufolge sind 200,3  $\mu M$  (20,8% des über den Salzgehaltssgradienten verfügbaren DIN), 2,21  $\mu M$   $PO_4$  (11,5% des über den Salzgradienten verfügbaren  $PO_4$ ) sowie 152  $\mu M$   $H_4SiO_4$  (25,6% des über den Salzgehaltssgradienten verfügbaren  $H_4SiO_4$ ) in einem Verhältnis 90:69:1 entzogen worden (Abb. 32).

Es bleibt noch festzustellen, daß absolut wie relativ betrachtet bei weitem weniger anorganischer Stickstoff sowie Orthophosphat im Vergleich zum vorherigen Jahr entzogen worden sind. Die Stickstoffaufnahme betrug 19%, die Phosphataufnahme 18% des Betrages, der im Mai 1992 ermittelt wurde. Die Silikataufnahme war im Gegensatz dazu ungefähr gleich hoch.

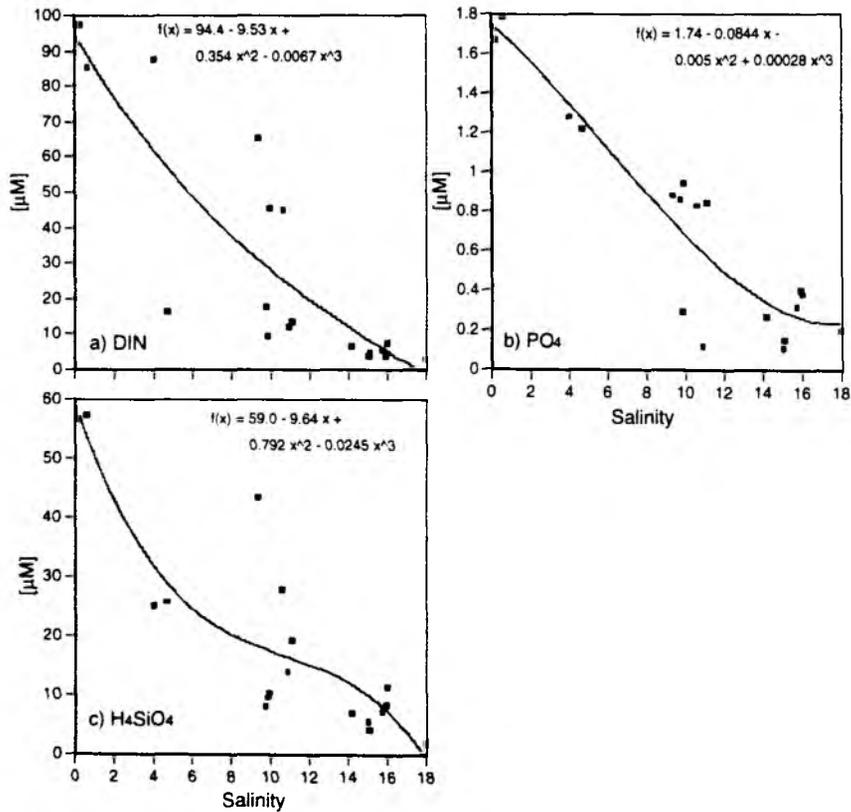


Fig. 31: Nutrients vs salinity within the Danube plume in May 1993 (Grid Gurile); curve fitting by means of the polynom interpolation

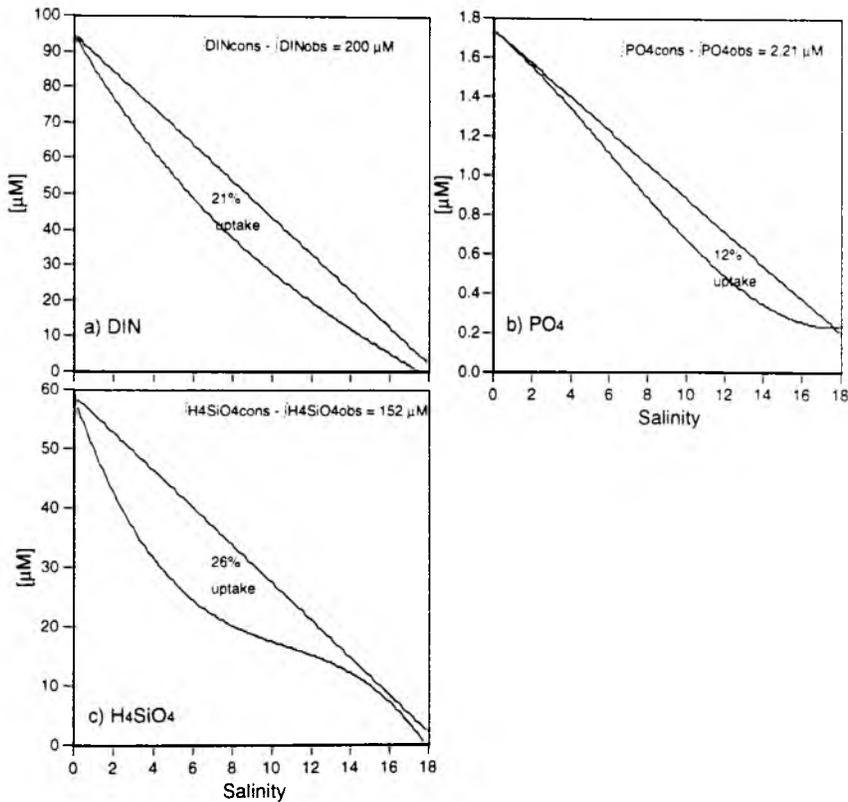


Fig. 32: Calculated uptake of dissolved inorganic nitrogen, phosphate and silicate during estuarine mixing of Danube and Black Sea water in May 1993 (Grid Gurile)

### Partikuläre organische Substanz

Die Vermischungsdiagramme der partikulären organischen Substanz zeigen einen konvexen Verlauf (Abb. 33), der wie schon im Frühjahr des Vorjahres, auf eine Bildung dieser Substanzen im Verlaufe der Vermischung hinweist.

Die maximalen Konzentrationen des POC, PON und TPP lagen wie auch im Frühjahr des vorherigen Jahres bei geringeren Salzgehalten (ca. 4 psu) als die maximalen Konzentrationen des Chl *a* (8-10 psu). Die POC-, PON- sowie TPP-Maxima korrelierten mit dem maximalen Wert für suspendiertes Material (TSS), der in Abb. 34 dargestellt ist, aber auch bei mittleren Salzgehalten sind relativ zum Vermischungsgrad stark erhöhte POC- und PON-Konzentrationen gemessen worden.

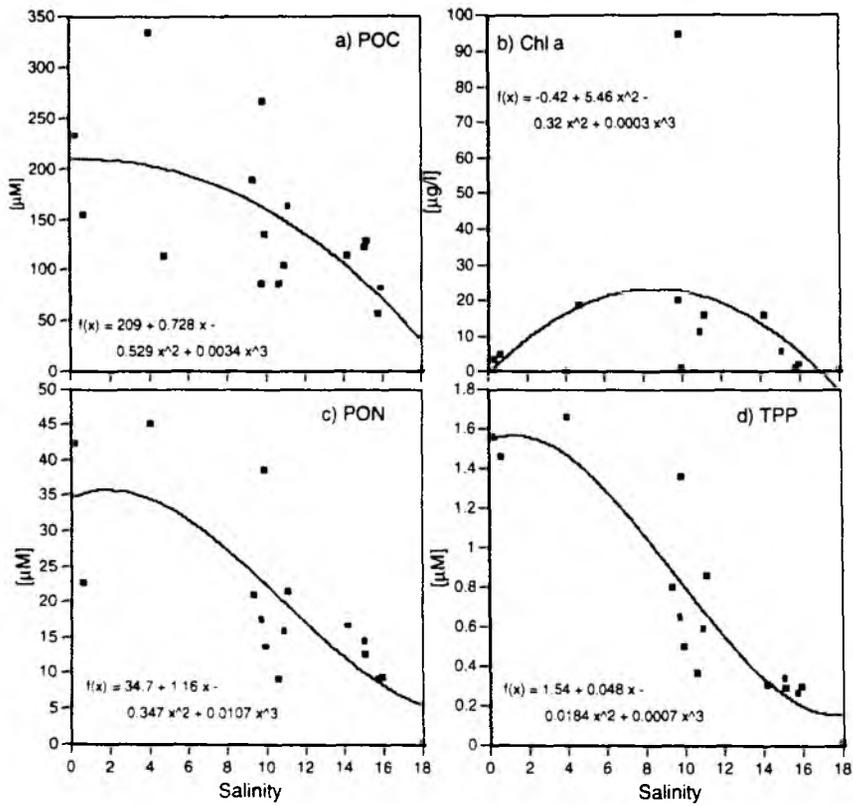


Fig. 33: Particulate organic matter vs salinity within the Danube plume in May 1993 (Grid Gurile); curve fitting by means of the polynom interpolation

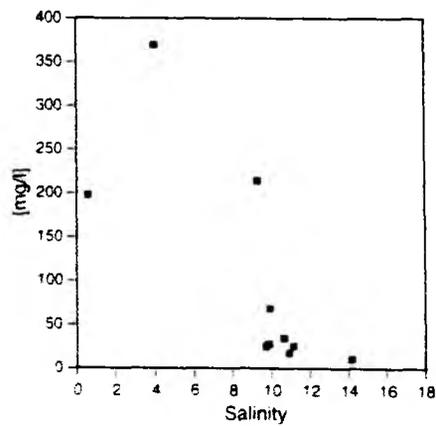


Fig. 34: Total suspended sediment concentration vs salinity within the Danube plume in May 1993 (Grid Gurile)

Die Budgetberechnungen ergeben eine Bildung von 1037  $\mu\text{M}$  POC, 103  $\mu\text{M}$  PON, 2,1  $\mu\text{M}$  TPP sowie 256  $\mu\text{g}$  Chl *a* (Abb. 35). Die Werte lagen damit bis auf TPP in der gleichen Größenordnung wie zur gleichen Jahreszeit des Vorjahres. Das C/N/P-Verhältnis der gebildeten partikulären organischen Substanz betrug 519:51:1.

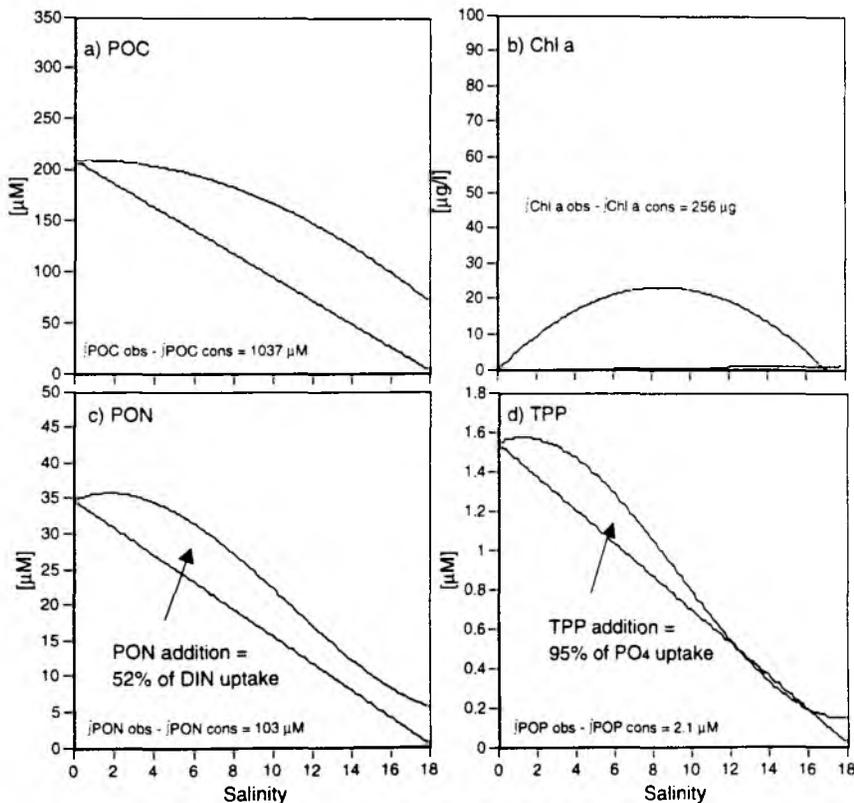


Fig. 35: Calculated addition of particulate organic matter during estuarine mixing of Danube and Black Sea water in May 1993 (Grid Gurile)

#### 5.2.2.4 Primärproduktion und Chl *a*-Verteilung

Die berechnete Primärproduktion lag zwischen 194 und 921  $\text{mg C/m}^2\text{d}$ . Die räumliche Verteilung der Produktion (nicht dargestellt) deckte sich mit der Verteilung der Chl *a*-Konzentration, da die Tiefe der Deckschicht sehr konstant war. Diese zeigte wie im Vorjahr ein ähnliches Muster wie die Salzgehaltsverteilung (Abb. 36). Die höchsten Konzentrationen wurden am nordöstlichen Rand des Meßgitters gemessen. Die wirbelartige Struktur zwischen dem Sulina- und dem St. George-Arm war deutlich an den geringen Chl *a*-Konzentrationen zu erkennen. Die am südlichen Rand des Meßgitters gelegenen niedrigen Chl *a*-Konzentrationen (ca. 6  $\mu\text{g/l}$ ) unterstützen die Hypo-

these des von Süden gegen die Vermischungszone anströmenden Wassers. Bei südwärtiger Strömung im Bereich der Vermischungszone wurden die Chl *a*-Maxima jeweils am südlichen Rand des Meßgitters gefunden (s. Grid Gurile Mai 1992, Dunare Juli 1993, Dunare August 1992).

Die Phytoplanktonblüte wurde vor allem durch die zu den Diatomeen zählenden Arten *Leptocylindrus minimus*, *Nitzschia delicatissima*, *N. closterium* bestimmt. Weiter vorkommende Arten waren zu den *Dinophyceae* zählenden *Prorocentrum sp.*, *Dinophysis sp.* sowie in geringer Zahl *Ceratium fusus*.

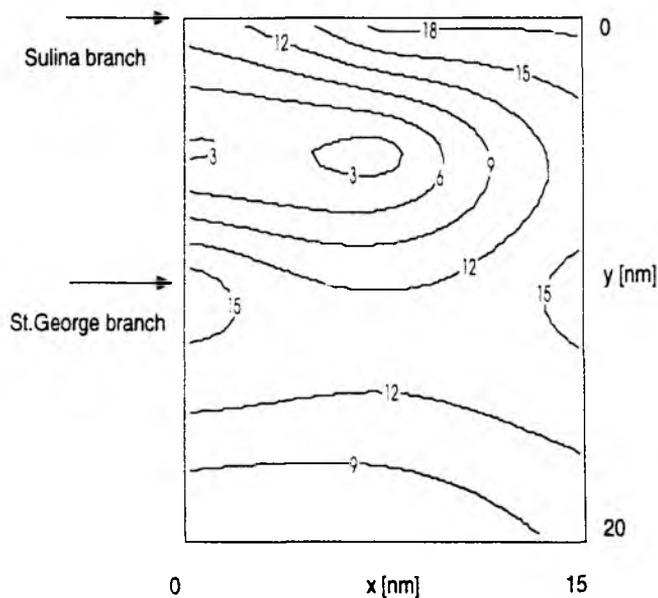


Fig. 36: Surface Chl *a* distribution within the Danube plume in May 1993 (Grid Gurile)

### 5.2.2.5 Zusammenfassung

Die Daten, die während der zweiten Frühjahrsstudie im Vermischungsbereich zwischen Donau- und Schwarzmeerwasser erhoben worden sind, deuten darauf hin, daß ca. 20% der Nährstoffe in einem Verhältnis von 90:69:1 (N/Si/P) entzogen worden sind. Die Tiefe der euphotischen Zone übertraf die Deckschichttiefe. An der Basis der homogenen Deckschicht sind im Mittel 29% der Oberflächeneinstrahlung gemessen worden. In der Vermischungszone sind bis zu 95 µg/l Chl *a* gebildet worden. Die Blüte wurde durch Diatomeen bestimmt. Die Primärproduktion betrug 200-900 mgC/m<sup>2</sup>d. Das C/N/P-Verhältnis der gebildeten partikulären organischen Substanz betrug 519:51:1.

### 5.2.3 Meßgitter Dunare 22. Juli 1993

#### 5.2.3.1 Hydrographische Bedingungen

Die Schüttung der Donau erreichte im Juli ihr Minimum des Jahres 1993 mit 8,94 km<sup>3</sup>. Der Süßwassereintrag vor der Sulina- sowie der St. George-Mündung war bis ca. 2 Seemeilen vor der Küste deutlich zu erkennen (Abb. 37). Der Salinitätsgradient innerhalb des Meßgitters reichte von 0,3 psu unmittelbar vor der Sulina-Mündung bis 17 psu am südöstlichen Rand des Meßgitters. Eine mäandrierende Front erstreckte sich küstenparallel, über die gesamte Länge des Meßgitters, in einer Entfernung zwischen 3 und 7 Seemeilen vor der Küste. Die exakte Tiefe der homogenen Deckschicht konnte nicht angegeben werden, da die vertikale Auflösung der Wassersäule in 5 m-Abständen erfolgte. Da die Salinität in 5 m Tiefe auf allen Stationen des Meßgitters mehr als 17,8 psu betrug, ist von einer sehr flachen Deckschicht zwischen 1-2 m, wie sie auch auf den anderen Ausfahrten gemessen wurde, auszugehen. Über die Ausrichtung der Vermischungszone ist aufgrund der aktuellen Windfelder (Abb. 38), die nur sehr geringe Windgeschwindigkeiten aufwiesen, keine Aussage zu treffen. 3 Tage vor der Ausfahrt herrschten schwache südliche Winde. Der Einfluß von Chilia-Wasser auf die Vermischungszone ist somit nicht abzuschätzen.

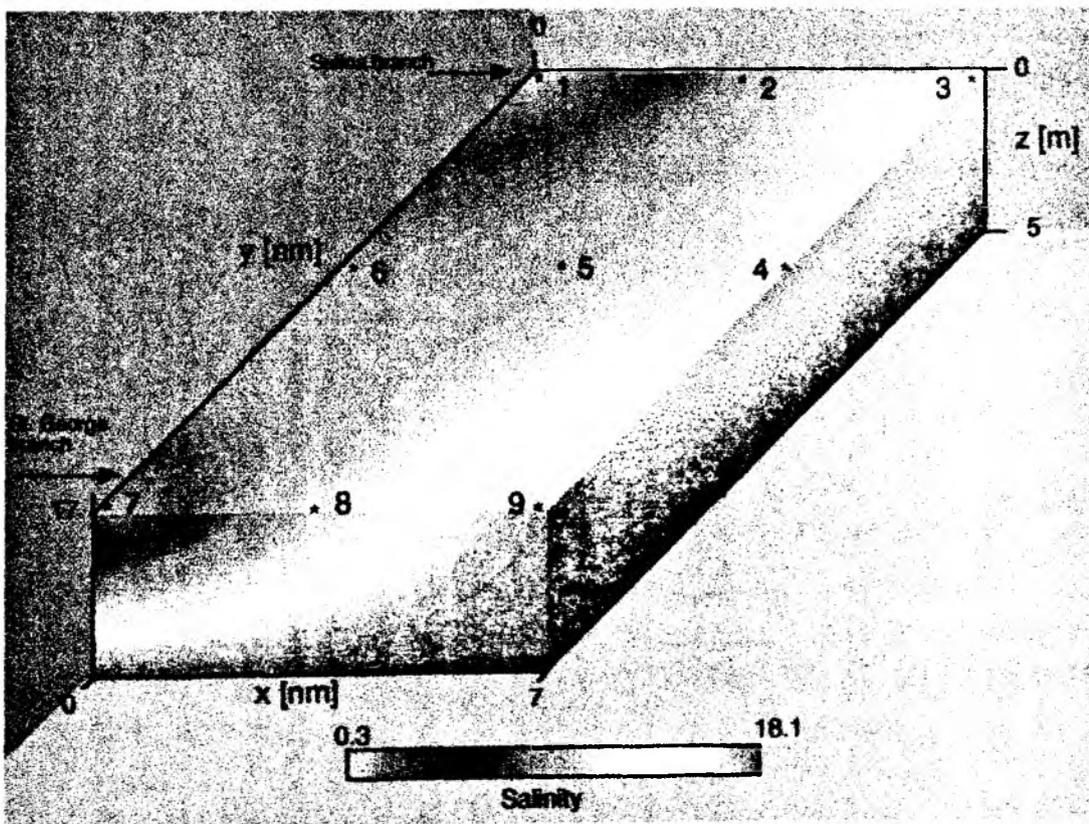


Fig. 37: Salinity distribution within the Danube plume in July 1993 (Grid Dunare)

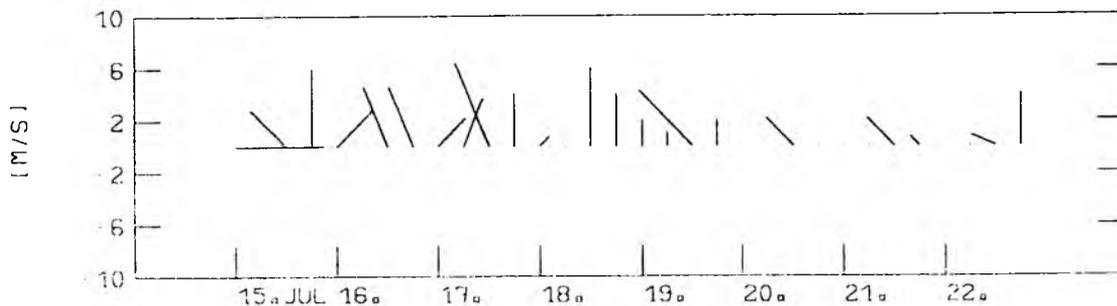


Fig. 38: Time series of wind vectors from 15. - 22. July 1993 (Grid Dunare)

### 5.2.3.2 Lichtverhältnisse in der Vermischungszone

Die Tiefe der euphotischen Zone wurde aus den Secchi-Daten errechnet und betrug zwischen 1,7 und 4 m, die mittlere Tiefe lag im Juli 1993 bei 2,9 m (Tab. 11). Obwohl die ermittelten Secchi-Tiefen die geringsten waren, die auf den insgesamt 8 Ausfahrten in das Donau-Ästuar gemessen wurden, ist auch bei dieser Studie zu vermuten, daß die Tiefe der euphotischen Zone unterhalb der Deckschichttiefe lag. Nur an einer Station direkt vor der St. George-Mündung lag die Tiefe der euphotischen Zone unter 2 m. Die Lichtmenge an der Basis der durchmischten Schicht kann aufgrund der fehlenden Quantameter-Messungen nicht angegeben werden.

Tab. 11: Light conditions within the Danube plume in July 1993 (Grid Dunare)

Station	Secchi-depth [m]	$Z_p$ [m]	$e$ [ $m^{-1}$ ]
2	0.6	2.0	0.82
3	1.3	4.3	0.66
4	0.8	2.7	0.77
5	0.9	3.0	0.74
6	1.2	4.0	0.67
7	0.5	1.7	0.85
8	0.8	2.7	0.77
9	0.9	3,0	0.74
$\bar{\mu}$	0.9	2.9	0.75

### 5.2.3.3 Vermischungsdiagramme

#### Nährstoffe

Die Vermischungsdiagramme der Nährstoffe weisen wie auch diejenigen, die während der Frühjahrsstudien ermittelt wurden, einen konkaven Verlauf auf (Abb. 39). Auffällig war die sehr geringe Ausgangskonzentration des Silikats ( $6,54 \mu\text{M}$ ), dessen Konzentration sich, im Gegensatz zum DIN sowie  $\text{PO}_4$ , zwischen 8-18 psu kaum mehr verringerte. Die Konzentrationen streuten nicht so stark wie die Werte, die auf dem Grid Gurile im Mai 1993 ermittelt wurden, was durch die räumlich homogenere Verteilung des Salzgehaltsgradienten zu erklären ist. Das N/Si/P-Aufnahmeverhältnis der gelösten Nährstoffe betrug 31:2:1 und lag damit deutlich niedrigerer als das Verhältnis, das während der Frühjahrsstudien ermittelt wurde.

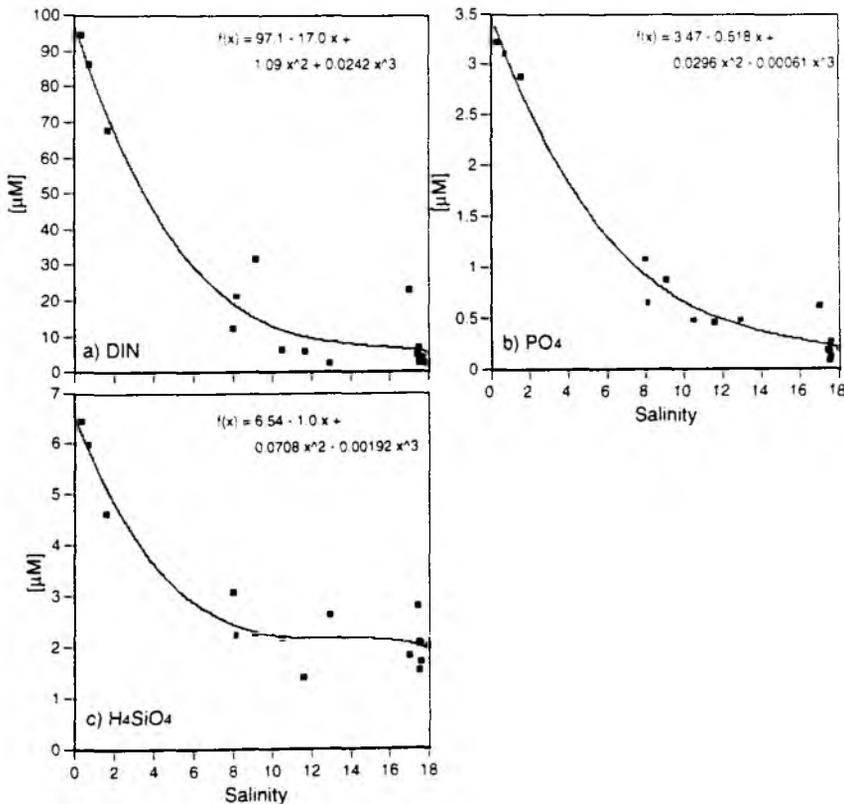


Fig. 39: Nutrients vs salinity within the Danube plume in July 1993 (Grid Dunare); curve fitting by means of the polynom interpolation

Während der Vermischung von Donau- und Schwarzmeerwasser sind den Berechnungen zufolge nur  $24 \mu\text{M}$   $\text{H}_4\text{SiO}_4$  entzogen worden, das entspricht 29% des über den Salinitätsgradienten theoretisch verfügbaren  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ . Weiterhin sind  $414 \mu\text{M}$  DIN (42% des über den Salzgehaltsgradienten verfügbaren DIN) und  $13 \mu\text{M}$   $\text{PO}_4$  (36% des über den Salzgehaltsgradienten verfügbaren  $\text{PO}_4$ ) dem System entzogen worden (Abb. 40).

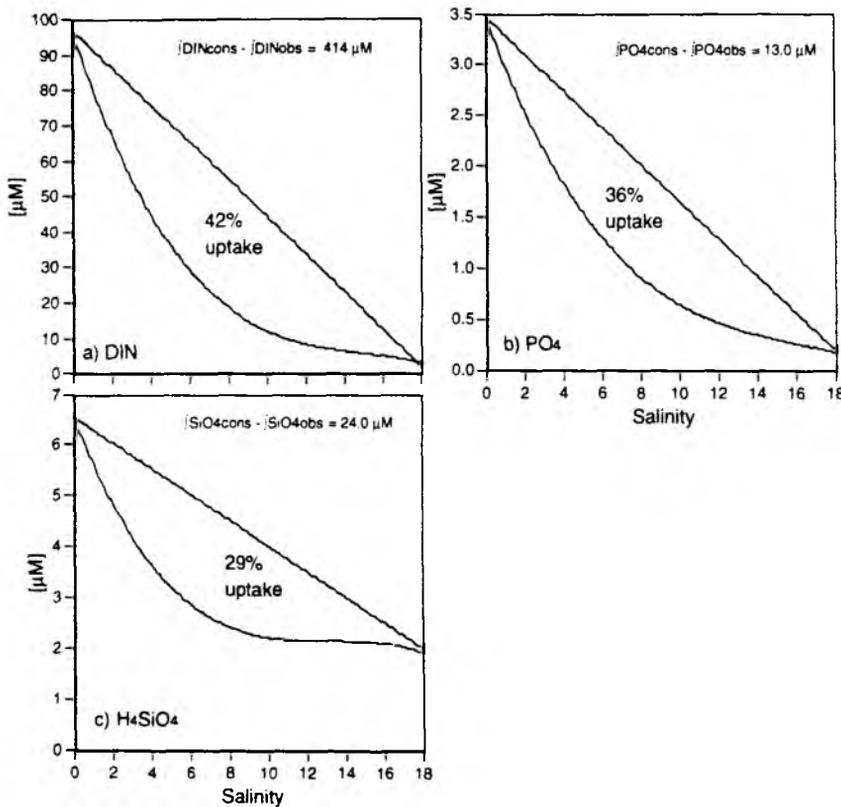


Fig. 40: Calculated uptake of dissolved inorganic nitrogen, phosphate and silicate during estuarine mixing of Danube and Black Sea water in July 1993 (Grid Dunare)

### Partikuläre organische Substanz

Während dieser Ausfahrt ist nur die Chl *a*-Konzentration in der Vermischungzone ermittelt worden. Die maximalen Konzentrationen wurden wiederum bei mittleren Salzgehalten zwischen 8 und 12 psu gemessen (Abb. 41). Die Ausgangskonzentration im Flußwasser lag bei ähnlich geringen Konzentrationen wie diejenigen, die während der Frühjahrsuntersuchungen gemessen wurden. Während der Vermischung sind innerhalb des untersuchten Meßgitters  $241 \mu\text{g}$  Chl *a* gebildet worden (Abb. 42).

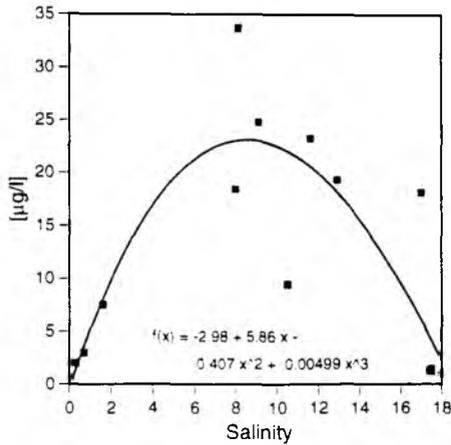


Fig. 41: Chl *a* vs salinity within the Danube plume in July 1993 (Grid Dunare); curve fitting by means of polynom interpolation

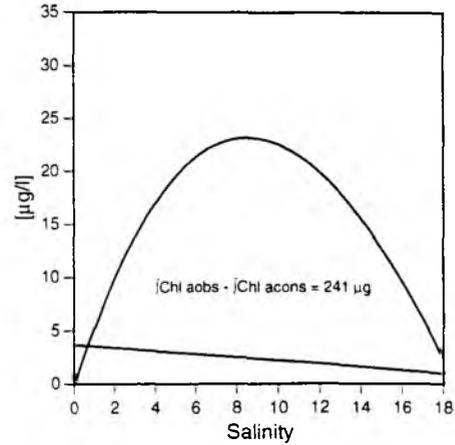


Fig. 42: Calculated addition of Chl *a* during estuarine mixing of Danube and Black Sea water in July 1993 (Grid Dunare)

### 5.2.3.4 Chl *a*-Verteilung

Die horizontale Verteilung der Chl *a*-Konzentration innerhalb des Meßgitters wies ein ähnliches Muster wie die Salzgehaltsverteilung auf (Abb. 43). Deutlich zu erkennen sind die Minima in den stark ausgesüßten Bereichen unmittelbar vor den Mündungen des Sulina- und St.-George-Armes. Die Oberflächenverteilung des Chl *a* zeigte ein Maximum zwischen der Sulina- und St. George-Mündung unmittelbar an der Küste.

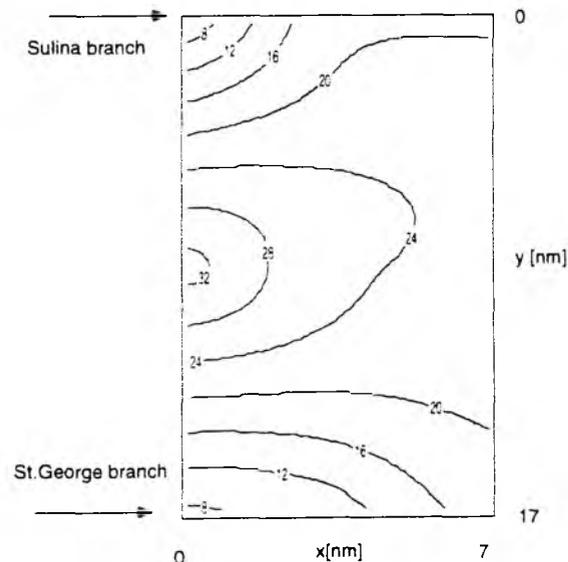


Fig. 43: Surface Chl *a* distribution within the Danube plume in July 1993 (Grid Dunare)

### 5.2.3.5 Zusammenfassung

Die Datensätze, die während dieser Sommerstudie bei minimaler Schüttung der Donau im Donau-Ästuar erhoben worden sind, deuten darauf hin, daß ca. 40 % des gelösten anorganischen Stickstoffs sowie des Phosphats während der Vermischung entzogen worden sind. Im Gegensatz zu den Frühjahrsstudien war absolut betrachtet die Silikataufnahme weit geringer. Die Silikatausgangskonzentrationen in der Donau lagen weit unter den Frühjahrswerten. Das Aufnahmeverhältnis (N/Si/P) der Nährstoffe lag bei 32:2:1. Die Tiefe der euphotischen Zone übertraf die Deckschichttiefe. In der Vermischungszone sind bis zu 35 µg/l Chl *a* gebildet worden. Die über den Salzgehaltgradienten integrierte Chl *a*-Zunahme ist vergleichbar mit den Werten der Frühjahrsstudien.

### 5.2.4 Meßgitter Dunare 31. August 1992

#### 5.2.4.1 Hydrographische Bedingungen

Die mittlere monatliche Schüttung der Donau lag im August 1992 bei 8,36 km<sup>3</sup> und erreichte im September ihr Minimum mit 6,74 km<sup>3</sup>, so daß auch im Jahre 1992 die Vermischungszone bei minimaler Schüttung der Donau beprobt werden konnte. In den Tagen vor der Ausfahrt herrschten wechselnde Winde mit für diese Jahreszeit typischen geringen Windgeschwindigkeiten (Abb.

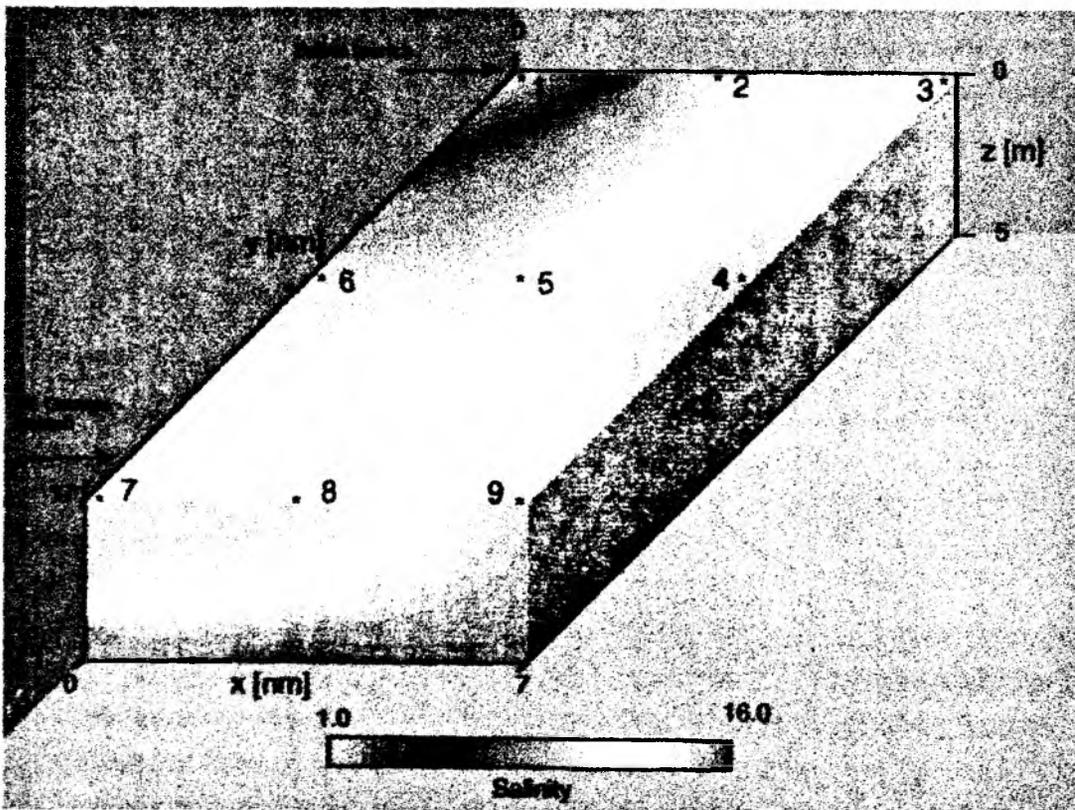


Fig. 44: Salinity distribution within the Danube plume in August 1992 (Grid Dunare)

45). Aus den aktuellen Windfeldern ist daher schwer eine aktuelle Strömungsrichtung der Vermischungszone herleitbar.

Der in Nord-Süd-Richtung verlaufende Salinitätsgradient innerhalb der Vermischungszone weist jedoch auf eine südliche Strömungskomponente hin, die sich bei geringen Windgeschwindigkeiten durch die Coriolis-Kraft einstellen würde. In Abb. 44 ist eine mäandrierende Front zu erkennen, die sich in einer Entfernung von ca. 3 Seemeilen parallel zur Küste erstreckte. Westlich der Front lag die Salinität bei ca. 1-11 psu, östlich davon zwischen ca. 11-15 psu. Unmittelbar vor der St. George-Mündung sind keine verringerten Salzgehalte gemessen worden. Die Schüttung des St. George-Armes war vermutlich zu dieser Jahreszeit minimal.

Die Tiefe der homogenen Deckschicht lag westlich der Front zwischen 1-3 m und östlich der Front zwischen Tiefen von 3-6 m. Inwieweit das Oberflächenwasser innerhalb der vermessenen Fläche auch von Chilia-Wasser beeinflusst wurde, ist schwer abzuschätzen. Westlich der Front scheint das Oberflächenwasser aufgrund des konstant ansteigenden Salinitätsgradienten von 1,0-11,2 psu in nord-südlicher Richtung hauptsächlich durch Sulina-Wasser beeinflusst worden zu sein.

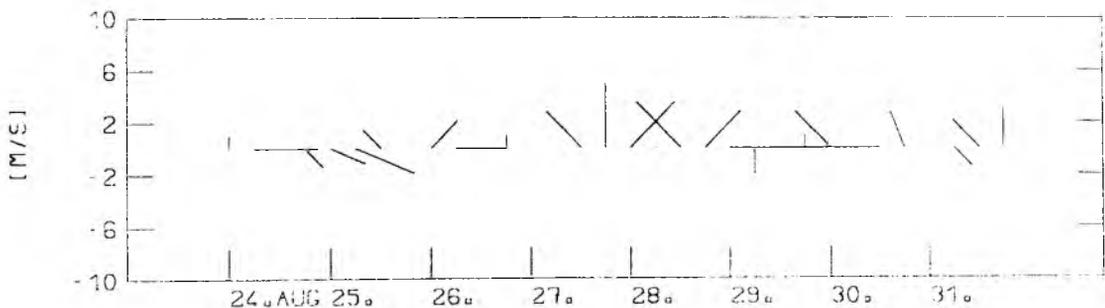


Fig. 45: Time series of wind vectors from 24. - 31. August 1992 (Grid Dunare)

#### 5.2.4.2 Lichtverhältnisse in der Vermischungszone

Die Lichtmessungen, die mit Hilfe des Quantameters erstellt wurden, ergaben eine mittlere tägliche Einstrahlung von  $37,7 \text{ E/m}^2\text{d}$ , die damit fast doppelt so hoch lag wie im Mai 1993. Dieser Wert wurde aus 11 Messungen, die zwischen ca. 8:00 und 18:00 Uhr entlang des Meßgitters gemessen wurden, errechnet. Diese Zeitspanne wurde als Lichttag definiert. Aufgrund der konstanten Einstrahlung bei klarem Himmel während der Aufnahme der Lichtprofile war die Abnahme des Lichtes mit der Tiefe allein auf die Extinktion der Wassersäule zurückzuführen.

Die Tiefe der euphotischen Zone lag innerhalb der Front zwischen 2,5 und 5,5 m, außerhalb

betrug sie zwischen 4,5 und 11 m. Im Mittel lag sie bei 5,4 m und damit niedriger als diejenigen Tiefen, die im Frühjahr ermittelt wurden, jedoch dreimal so tief wie die durchmischte Schicht. Die Lichtwerte an der Basis der homogenen Deckschicht betragen am östlichen Rand des Meßgitters zwischen 23 und 56 % der Oberflächeneinstrahlung. Entlang der Front erreichten die Werte 25 bis 80 % des Oberflächenwertes, unmittelbar an der Küste lagen die Werte nur bei 1%.

Der mittlere Anteil des Chl a an der Gesamttrübung in der homogenen Deckschicht lag mit 29% geringfügig höher als im Mai 1993. In der Vermischungszone machte die Extinktion durch das Chl a damit ca. 1/3 der Gesamtextinktion aus (Tab. 12).

Tab. 12: Light conditions within the Danube plume in August 1992 (Grid Dunare)

St.	$Z_p$ [m]	$e$ [m <sup>-1</sup> ]	ML [m]	$I_{ML}$ [% $I_0$ ]	Chl <sub>ML</sub> [mg/m <sup>3</sup> ]	$k_c C$	$e_{ML}$ [m <sup>-1</sup> ]	$k_c C/e_{ML}$	$e_{res}$ [m <sup>-1</sup> ]
2	4.5	0.87	1.5	80.0	23.4	0.37	1.86	0.20	1.49
3	4.5	0.55	3.0	22.7	9.3	0.15	1.20	0.13	1.05
4	11.0	0.34	1.0	44.6	12.7	0.20	0.81	0.25	0.61
5	5.5	0.87	1.5	25.0	22.9	0.37	1.00	0.37	0.63
6	2.0	1.31	2.5	0.8	51.8	0.83	2.42	0.34	1.59
7	2.5	1.84	2.5	1.1	47.1	0.75	2.28	0.33	1.53
8	4.0	0.93	1.0	20.2	34.5	0.55	1.60	0.34	1.05
9	9.5	0.45	1.0	56.0	12.2	0.20	0.58	0.34	0.38
ø	5.4	0.90	1.8	31.3	26.7	0.43	1.47	0.29	1.04

$Z_p$  = depth of the photic zone

$e$  = extinction coefficient of the water column

$e_{ML}$  = extinction coefficient of the mixed layer

$e_{res}$  = extinction coefficient of the mixed layer excluding the Chl a- extinction coefficient of the mixed layer

ML = mixed layer depth

$I_{ML}$  = incident light at the bottom of the mixed layer

Chl<sub>ML</sub> = Chl a-concentration within the mixed layer

$k_c$  = Chl a- extinction coefficient in the mixed layer

$C$  = Chl a-concentration in the mixed layer

$k_c C/e_{ML}$  = fraction of Chl a- extinction coefficient as a function of the total extinction coefficient in the mixed layer

### 5.2.4.3 Vermischungsdiagramme

#### Nährstoffe

Die berechneten Vermischungskurven zeigen wie auch bei den Untersuchungen zuvor, einen konkaven Verlauf (Abb. 46). Im Gegensatz zu Stickstoff und Phosphat hatten die Silikatkonzentrationen wie im Juli 1993 während des Vermischungsprozesses kaum abgenommen. Die Silikat-Ausgangskonzentration im Flußwasser lag wie im Juli 1993 unter  $10 \mu\text{M}$ . Die Ausgangskonzentrationen des Stickstoffs sowie Phosphats lagen mit  $113$  und  $4,25 \mu\text{M}$  ähnlich hoch wie im Juli 1993. Stickstoff ist relativ betrachtet am meisten entzogen worden.

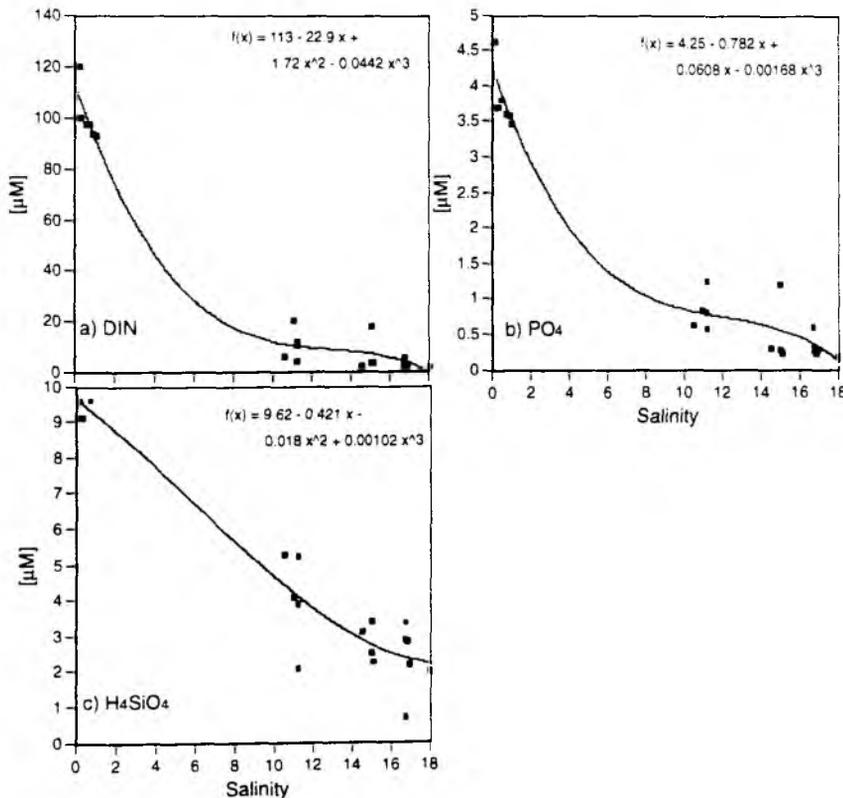


Fig. 46: Nutrients vs salinity within the Danube plume in August 1992 (Grid Dunare); curve fitting by means of polynom interpolation

Den Berechnungen zufolge sind während des Vermischungsprozesses  $527 \mu\text{M}$  (46 % des über den Salzgehaltsgradienten verfügbaren DIN),  $16,1 \mu\text{M}$  (36% des über den Salzgehaltsgradienten verfügbaren PO<sub>4</sub>) sowie  $7,6 \mu\text{M}$  H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> (7% des über den Salzgehaltsgradienten verfügbaren

$\text{H}_4\text{SiO}_4$ ) dem System entzogen worden (Abb. 47). Das N/Si/P-Aufnahmeverhältnis betrug 33:0,5:1 und ähnelte damit dem Verhältnis, das im Juli 1993 ermittelt wurde.

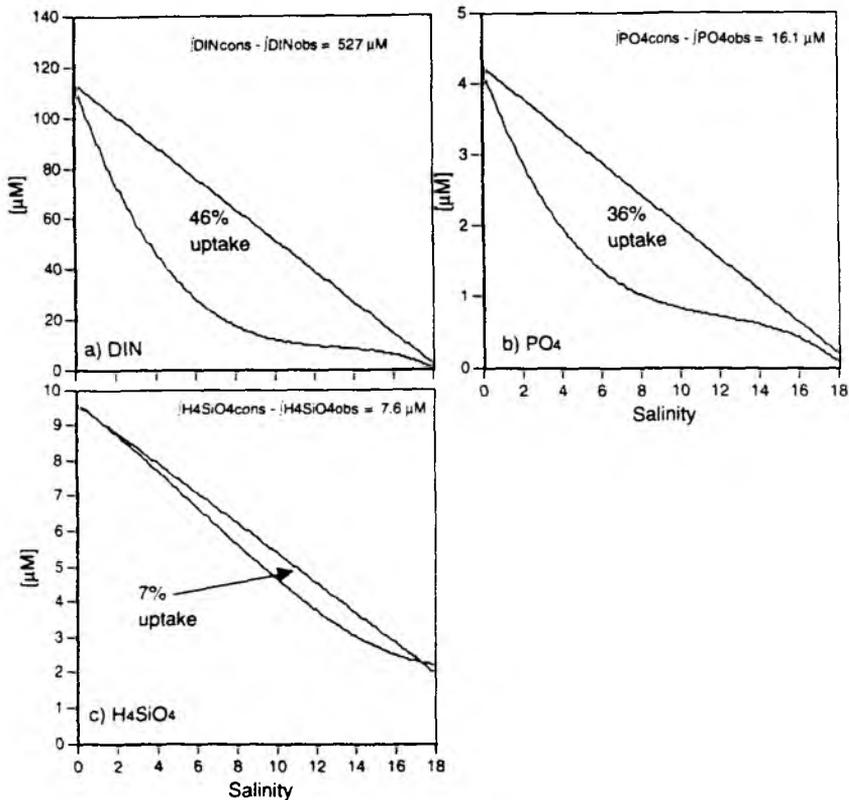


Fig. 47: Calculated uptake of dissolved inorganic nitrogen, phosphate and silicate during estuarine mixing of Danube and Black Sea water in August 1992 (Grid Dunare)

### Partikuläre organische Substanz

Die berechneten Kurven zeigen wiederum einen konvexen Verlauf. Die Ausgangskonzentrationen des POC, PON und TPP im Flußwasser lag ähnlich hoch wie im Mai 1992, jedoch unter denjenigen Konzentrationen, die im Mai 1993 ermittelt wurden. Der Anstieg der berechneten Kurven, und damit die Bildung der partikulären organischen Substanz, lag jedoch deutlich höher als im Frühjahr ( Abb. 48). Maximale Konzentrationen aller Variablen wurden bei mittleren Salzgehalten am südwestlichen Rand unmittelbar an der Küste ermittelt. Im Gegensatz zu den Frühjahrsstudien konnte kein TSS-Maximum bei geringen Salzgehalten (0-2 psu) festgestellt werden (Abb. 49). Die Konzentrationen entsprachen denjenigen, die in der Donau gemessen wurden. Die Konzentration des suspendierten Materials lag im Fluß und bei Salzgehalten < 2 psu um eine Größenordnung

unter derjenigen die während der Frühjahrstudien festgestellt wurde. Bei Salzgehalten > 10 psu unterschieden sich die Konzentrationen kaum. Das räumliche Verteilungsmuster der partikulären organischen Substanz innerhalb Meßgitters entsprach der Chl a-Verteilung.

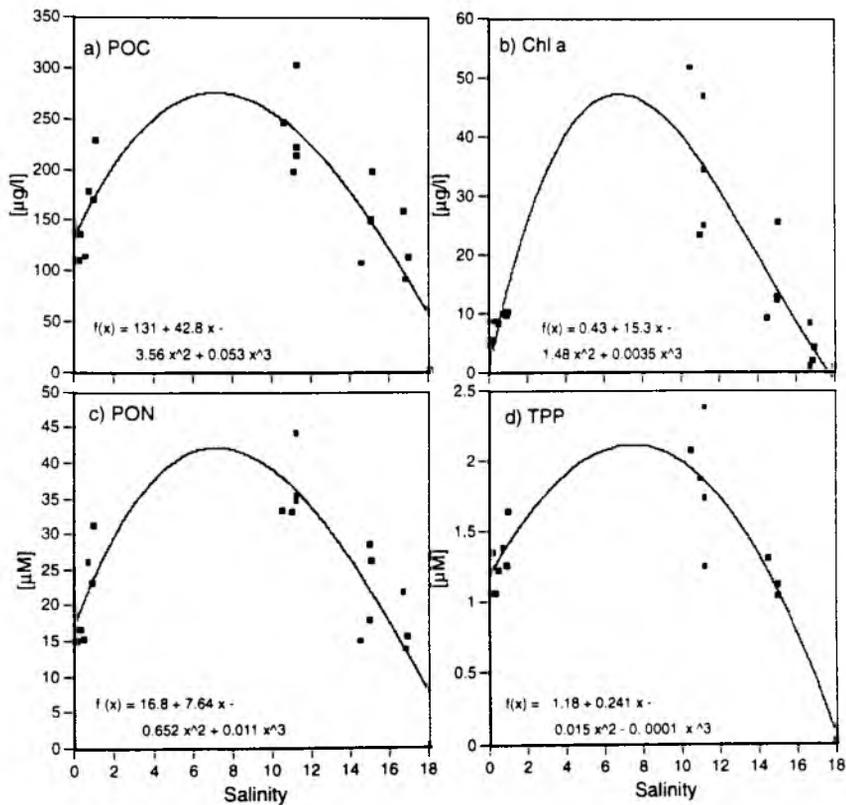


Fig. 48: Particulate organic matter vs salinity within the Danube plume in August 1992 (Grid Dunare); curve fitting by means of the polynom interpolation

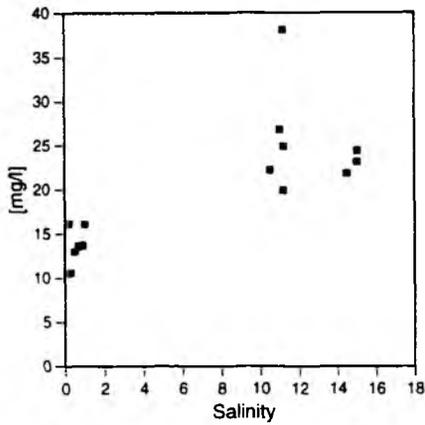


Fig. 49: Total suspended sediment vs salinity within the Danube plume in August 1992 (Grid Dunare)

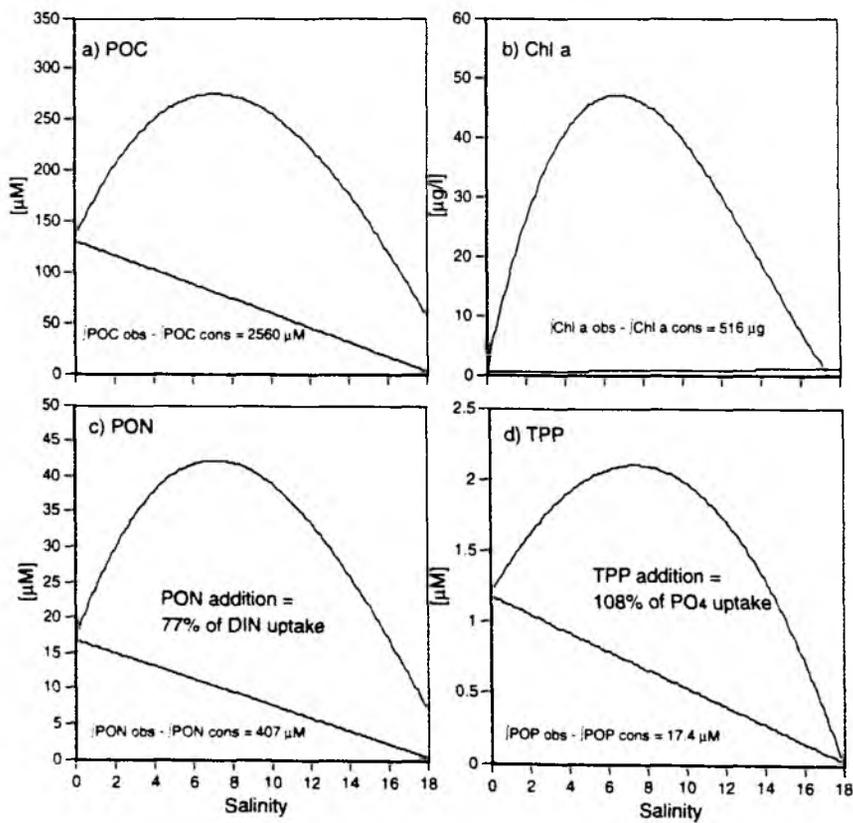


Fig. 50: Calculated addition of particulate organic matter during estuarine mixing of Danube and Black Sea water in August 1992 (Grid Dunare)

Die Budgetberechnungen ergaben eine Bildung von 2560  $\mu\text{M}$  POC, 407  $\mu\text{M}$  PON sowie 17,4  $\mu\text{M}$  TPP (Abb. 50). Das entspricht einem Verhältnis von 147:23:1. Im Vergleich zu den anderen Untersuchungen ist der größte Betrag an partikulärer organischer Substanz in der Vermischungszone gebildet worden.

#### 5.2.4.4 Primärproduktion und Chl *a*-Verteilung

Die aus den Lichtverhältnissen an der Oberfläche, der Biomasse sowie der Deckschichttiefe berechnete Primärproduktion wies deutlich höhere Werte auf als im Mai 1993. Sie lagen zwischen 405 und 4435  $\text{mg}/\text{m}^2\text{d}$  (nicht dargestellt). Die höchsten Werte lagen westlich der Front und deckten sich mit dem Chl *a*-Maximum. Die geringsten Primärproduktionsraten zeigten die Stationen am nordöstlichen Rand des Meßgitters. Die horizontale Verteilung der Chl *a*-Konzentration wies ein ähnliches Muster wie die Salinität auf (Abb. 51). Innerhalb der Vermischungszone stieg die Konzentration von ca. 10  $\mu\text{g}/\text{l}$  auf Werte von > 50  $\mu\text{g}/\text{l}$  in südlicher Richtung an. Außerhalb der Front sind in der Vermischungszone Konzentrationen zwischen 10 und 20  $\mu\text{g}/\text{l}$  ermittelt worden. Die Blüte ist durch die zur Gattung der Coccolithophoriden zählende Art *Emiliana Huxleyi* bestimmt worden. Im Chl *a*-Maximum traten bis zu  $131,7 \times 10^6$  Zellen/l auf. Weiter vorkommende Arten waren die zu den Dinoflagellaten zählende Art *Ebria tripetita* sowie die zu den Euglenophyten zählende Art *Eutreptia sp.*

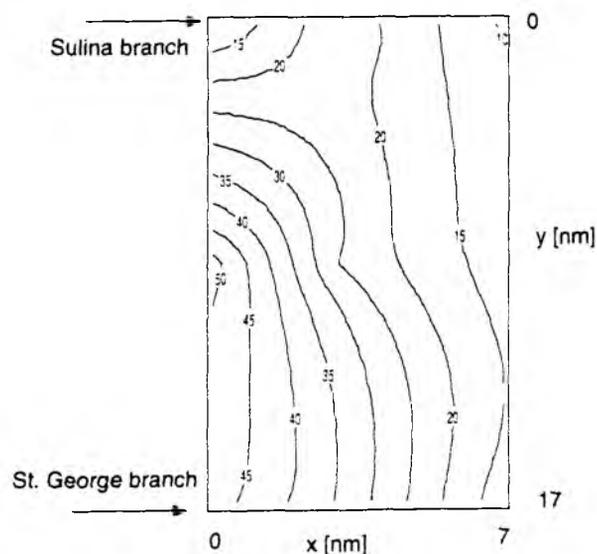


Fig. 51: Surface Chl *a* distribution within the Danube plume in August 1992 (Grid Dunare)

### 5.2.4.5 Zusammenfassung

Die Daten, die während der zweiten Sommerstudie bei minimaler Schüttung der Donau erhoben worden sind, deuten darauf hin, daß wie schon im Juli 1993 ca. 40% des gelösten anorganischen Stickstoffs und des Phosphats jedoch kaum Silikat (7%) während der Vermischung von Donau- und Schwarzmeerwasser in einem Verhältnis von 33:0,5:1 (N/Si/P) dem System entzogen worden sind. Die Silikatausgangskonzentration lag in der Donau weit unter der Konzentration, die im Frühjahr gemessen wurde. Die Tiefe der euphotischen Zone übertraf die Deckschichttiefe. An der Basis der homogenen Deckschicht sind im Mittel 31% der Oberflächeneinstrahlung gemessen worden. In der Vermischungszone sind bis zu 52 µg/l Chl *a* gebildet worden. Die Blüte wurde durch Coccolithophoriden bestimmt. Die Primärproduktion betrug zwischen 400 und 4400 mgC/m<sup>2</sup>d. Ein Maximum des suspendierten Materials und damit korreliert ein Maximum der POC-, PON- sowie TPP-Konzentration während der ersten Schritte der Vermischung ist im Gegensatz zum Frühjahr nicht festgestellt worden. Der Verlauf der Vermischungskurve dieser drei Variablen deckte sich mit der Chl *a*-Vermischungskurve, die bei mittleren Salzgehalten ihr Maximum erreichte. Das C/N/P-Verhältnis des gebildeten partikulären organischen Materials betrug 141:23:1.

## 5.2.5 Driftexperiment I (06. - 08. Juni 1993)

### 5.2.5.1 Hydrographie

Die Schüttung der Donau hatte im April und Mai ihr Maximum mit im Mittel ungefähr 20 km<sup>3</sup> erreicht. Im Juni betrug die mittlere Schüttung nur noch 10,70 km<sup>3</sup>. Die am 06. Juni ausgesetzte Falle wurde in ca. 5 Seemeilen Entfernung von der St. George Mündung ausgesetzt und trieb zunächst in südliche Richtung (Abb. 52). Am Morgen des 07. Juni änderte sie abrupt ihre Richtung und driftete dann in nordöstliche Richtung (ab St. 7). Die gesamte Driftstrecke betrug ca. 15 Seemeilen.

Die Tiefe der homogenen Deckschicht lag zwischen < 1-6 m (Abb. 53). Der Salzgehalt in der Deckschicht betrug zwischen 6,0-12,7 psu. Die Falle befand sich in 15 m Tiefe am unteren Bereich des Salzgehaltsgradienten bzw. oberen Bereich des 18 psu-Wassers. Die Richtungsänderung der Sinkstoff-Falle ab St. 7 stimmte zeitlich mit der Erniedrigung der Temperatur um ca. 1°C und der Erhöhung des Salzgehaltes um ca. 0,5 psu zwischen St. 6 und 7 im Tiefenhorizont der Falle überein. In der Deckschicht verringerte sich dagegen auf St. 7 der Salzgehalt um ca. 2 psu gegenüber den ersten drei Stationen (St. 4-6). Von St. 7 auf St. 10 änderte sich die Position der Falle kaum (einige hundert Meter) obwohl zwischen den Stationen 8 h lagen. Während dieser Zeit verringerte sich der Salzgehalt in der Deckschicht weiter auf ca. 6 psu. Von St. 10-16 driftete die Falle in nordöstliche Richtung, die Temperatur und der Salzgehalt im Tiefenhorizont der Falle blieben relativ konstant. Der Salzgehalt in der Deckschicht erhöhte sich dagegen kontinuierlich bis auf St. 16.

Die Falle driftete also zunächst südwärts und wies aufgrund der über die Wassersäule relativ konstanten Salzgehalte vermutlich eine ähnliche Strömungskomponente wie die Deckschicht auf. Anschließend gelangte sie in einen anderen Wasserkörper, der nordwärts versetzend sich wahrscheinlich entgegengesetzt zur Deckschicht ausbreitete. Darauf wiesen die ansteigenden Salzgehalte in der Deckschicht und die konstanten Tiefenwerte hin.

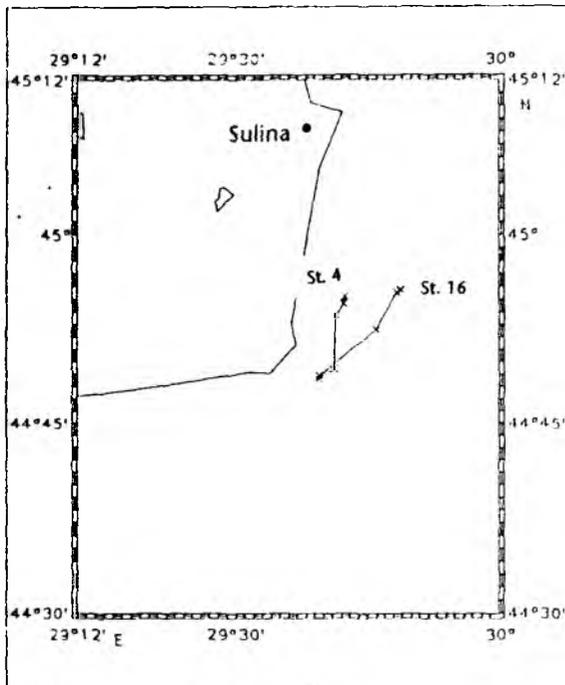


Fig. 52: Drift trajectory in June 1993

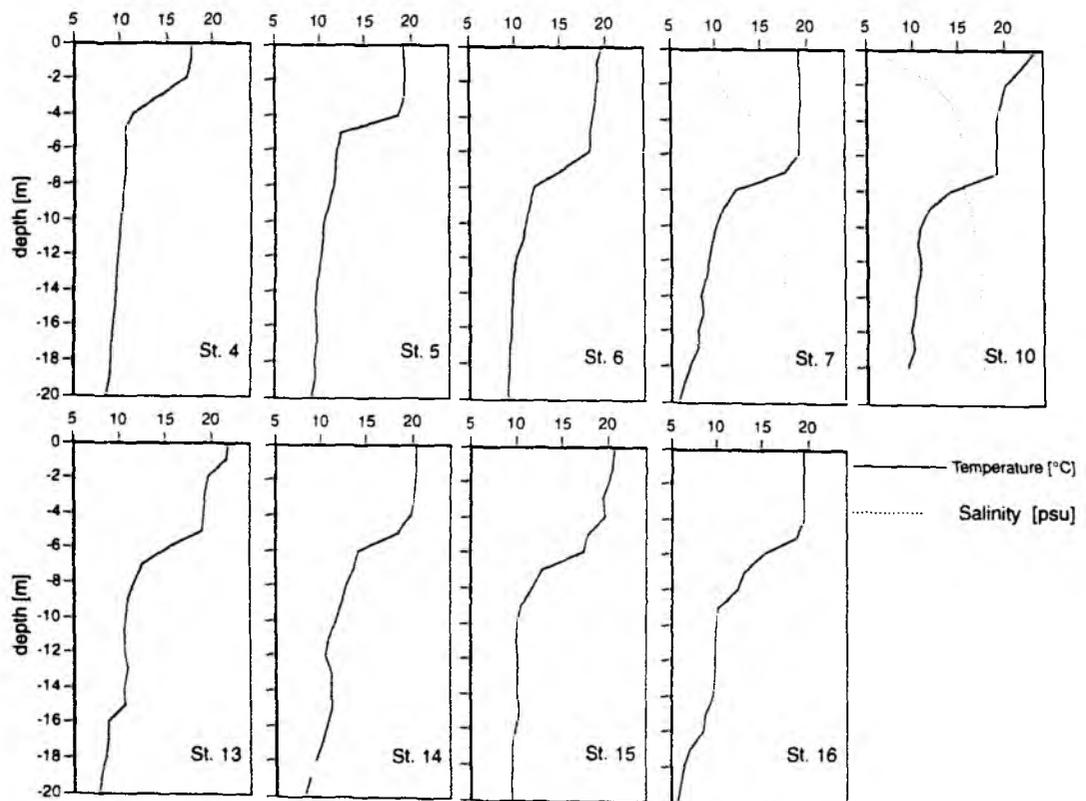


Fig. 53: Salinity and temperature profiles sampled along the trajectory of the drifter in June 1993

### 5.2.5.2 Lichtverhältnisse entlang der Drifttrajektorie

Die Tiefe der euphotischen Zone betrug zwischen 5,5 und 9 m. Unmittelbar an der Basis der homogenen Deckschicht wurden Lichtwerte zwischen 2 und 63 % des Oberflächenwertes ( $I_0$ ) gemessen. Die mittlere Tiefe der euphotischen Zone lag bei 7,5 m und übertraf die Tiefe der homogenen Deckschicht um das Doppelte. In Tab. 13 ist der jeweilige Anteil des Chl *a* an der Gesamttrübung in der homogenen Deckschicht angegeben. Er lag im Mittel bei 47%. Der Extinktionskoeffizient des suspendierten Materials, der Gelbstoffe sowie der Klarwasserextinktion ( $e_{rest}$ ) lag im Mittel bei 0,33. Der im Vergleich zu den anderen Lichtmessungen deutlich niedrigere Wert erklärt sich aus der unterschiedlichen Probennahmestrategie. Während des Driftexperimentes wiesen die Stationen im Mittel höhere Salzgehalte und damit einhergehend niedrigere Konzentrationen suspendierter Partikel (Tone etc.) als auf den Meßgitter-Stationen auf.

Tab. 13: Light conditions along the drift experiment

St.	$Z_p$ [m]	$e$ [ $m^{-1}$ ]	ML [m]	$I_{ML}$ [% $I_0$ ]	$Chl_{ML}$ [ $mg/m^3$ ]	$k_c C$	$e_{ML}$ [ $m^{-1}$ ]	$k_c C/e_{ML}$	$e_{rest}$ [ $m^{-1}$ ]
4	6	0.54	3	19.8	25.8	0.41	0.71	0.58	0.30
5	8	0.52	4	12.5	27.7	0.44	0.53	0.83	0.09
6	5.5	0.79	5	1.9	20.8	0.33	0.79	0.42	0.46
7	9	0.43	3	27.5	16.1	0.26	0.63	0.41	0.37
10	8.5	0.47	1	62.5	10.7	0.17	0.46	0.37	0.29
13	-	-	1	-	9.5	0.15	-	-	-
14	7.5	0.54	3	21.0	12.2	0.20	0.67	0.30	0.47
15	8	0.44	3	26.7	12.6	0.20	0.53	0.38	0.33
16	-	-	5	-	15.7	0.25	-	-	-
$\emptyset$	7.5	0.53	3.1	24.6	16.8	0.27	0.62	0.47	0.33

$Z_p$  = depth of the photic zone

$e$  = extinction coefficient of the water column

$e_{ML}$  = extinction coefficient of the mixed layer

$e_{rest}$  = extinction coefficient of the mixed layer excluding the Chl *a* extinction coefficient of the mixed layer

ML = mixed layer depth

$I_{ML}$  = incident light at the bottom of the mixed layer

$Chl_{ML}$  = concentration within the mixed layer

$k_c$  = Chl *a* extinction coefficient in the mixed layer

$C$  = Chl *a* concentration

$k_c C/e_{ML}$  = fraction of Chl *a* extinction coefficient as a function of the total extinction coefficient in the mixed layer

### 5.2.5.3 Nährstoffe

Da die Nährstoffkonzentrationen in Ästuaren häufig eine Funktion des Vermischungsgrades sind, sollten sich in ihrer Verteilung ähnliche Muster wie im Salzgehalt innerhalb der Deckschicht wieder spiegeln. Die Ammonium- und Nitritkonzentrationen zeigten jedoch in der Deckschicht, im Be-

reich des Salzgehaltsgradienten sowie des 18 psu-Wassers während des Untersuchungszeitraumes kaum Variationen. Die Nitratkonzentration spiegelt auf einigen Stationen sogar ein gegenläufiges Muster wieder. St. 10 z.B., die den niedrigsten Salzgehalt aufwies, zeigte geringere Nitratkonzentrationen in der Deckschicht als die Stationen 13 und 14 (Abb. 54).

Die Phosphatkonzentration wies in der Deckschicht im Vergleich zu den anderen Studien geringe Werte zwischen 0,16-0,54  $\mu\text{M}$  auf. Selbst auf St. 10 mit dem geringsten Salzgehalt, d.h. höchsten Flußwasseranteil, lag die Phosphatkonzentration nur bei 0,36  $\mu\text{M}$  (Abb. 55).

Die Silikatkonzentrationen wiesen ebenfalls für die Verhältnisse des Donau-Ästuars nur geringe Werte auf und lag an der Oberfläche sehr konstant zwischen 2 und 3  $\mu\text{M}$ . Im Gegensatz zu den anderen Nährstoffen zeigte Silikat auf fast allen Stationen eine Zunahme mit der Tiefe auf bis zu 6  $\mu\text{M}$ .

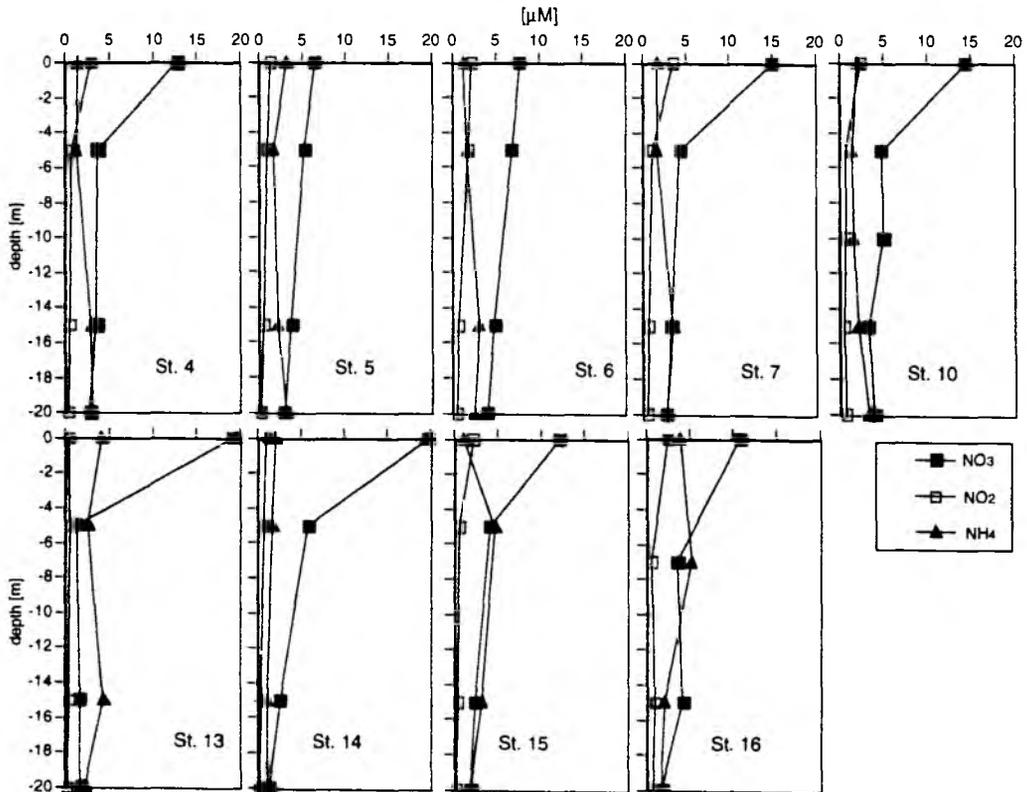


Fig. 54: DIN profiles sampled along the trajectory of the drifter in June 1993

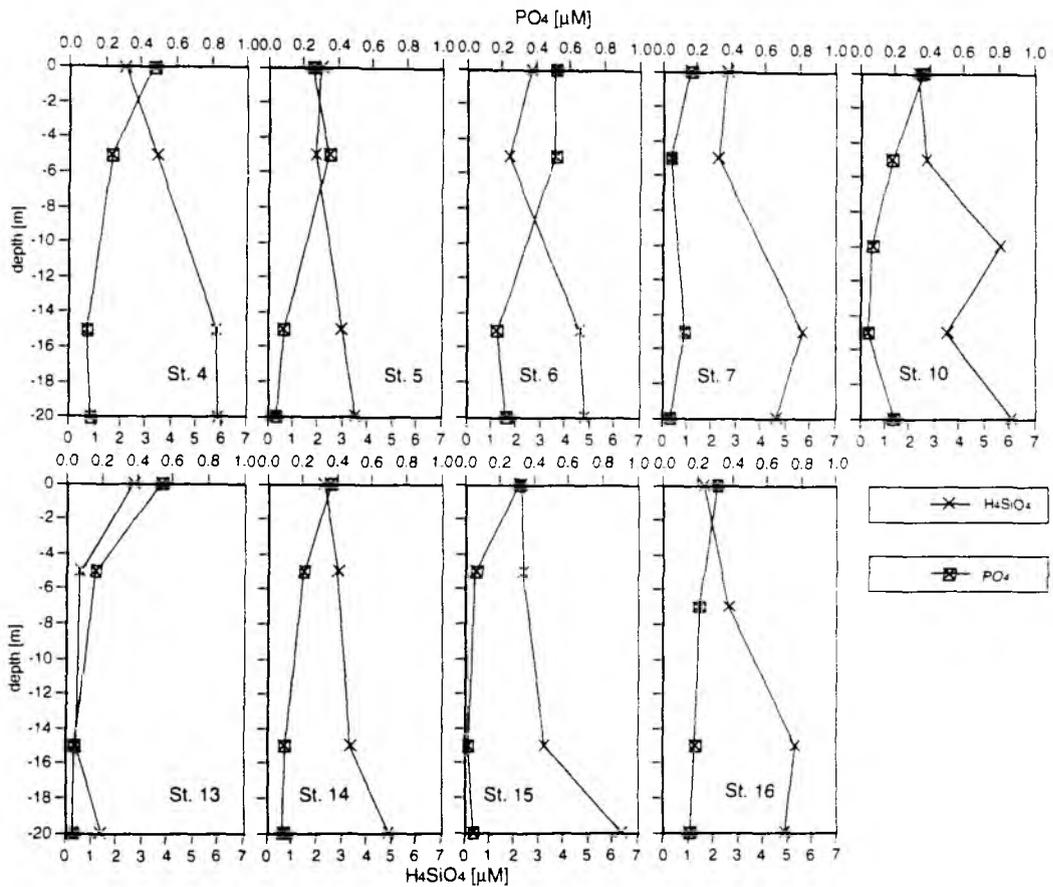


Fig. 55: Silicate and phosphate profiles sampled along the trajectory of the drifter in June 1993

#### 5.2.5.4 Partikuläre organische Substanz

Die Konzentration der partikulären organischen Substanz variierte in der Deckschicht während des Driftexperimentes beträchtlich (Abb. 56, 57). Auf St. 4-6, während die Falle nach Süden driftete, lag die POC-, PON- und Chl  $a$ -Konzentration höher als auf den restlichen Stationen. TPP wies auf allen Stationen große Variationen in der Konzentration (ca. 1-3  $\mu\text{M}$ ) auf. Eine Beziehung zum Salzgehalt war nicht zu erkennen. Die POC- und PON-Konzentrationen schwankten ebenfalls zwischen 100-130  $\mu\text{M}$  bzw. 10-18  $\mu\text{M}$  während die Falle nordöstlich driftete, ohne daß eine Beziehung zum Salzgehalt zu erkennen war. Im Gegensatz dazu wurden bei höheren Salzgehalten auch höhere Chl  $a$ -Konzentrationen vorgefunden. St. 4-6 mit relativ hohen Salzgehalten wiesen Konzentrationen zwischen 20-30  $\mu\text{g/l}$  auf. Von St. 6 auf 10 verringerte sich die Konzentration entsprechend der geringeren Salzgehalte in der Deckschicht. Mit ansteigenden Salzgehalten in der Deck-

schicht (St. 13-16) stieg die Chl *a*-Konzentration in der Deckschicht wieder von ca. 10 µg/l kontinuierlich auf 16 µg/l an.

Die vertikale Verteilung der partikulären organischen Substanz zeigte eine starke Abnahme mit der Tiefe. Die Chl *a*-Konzentrationen in 15 m Tiefe lagen im Mittel bei 2,2 µg/l in 20 m Tiefe nur noch bei 0,7 µg/l.

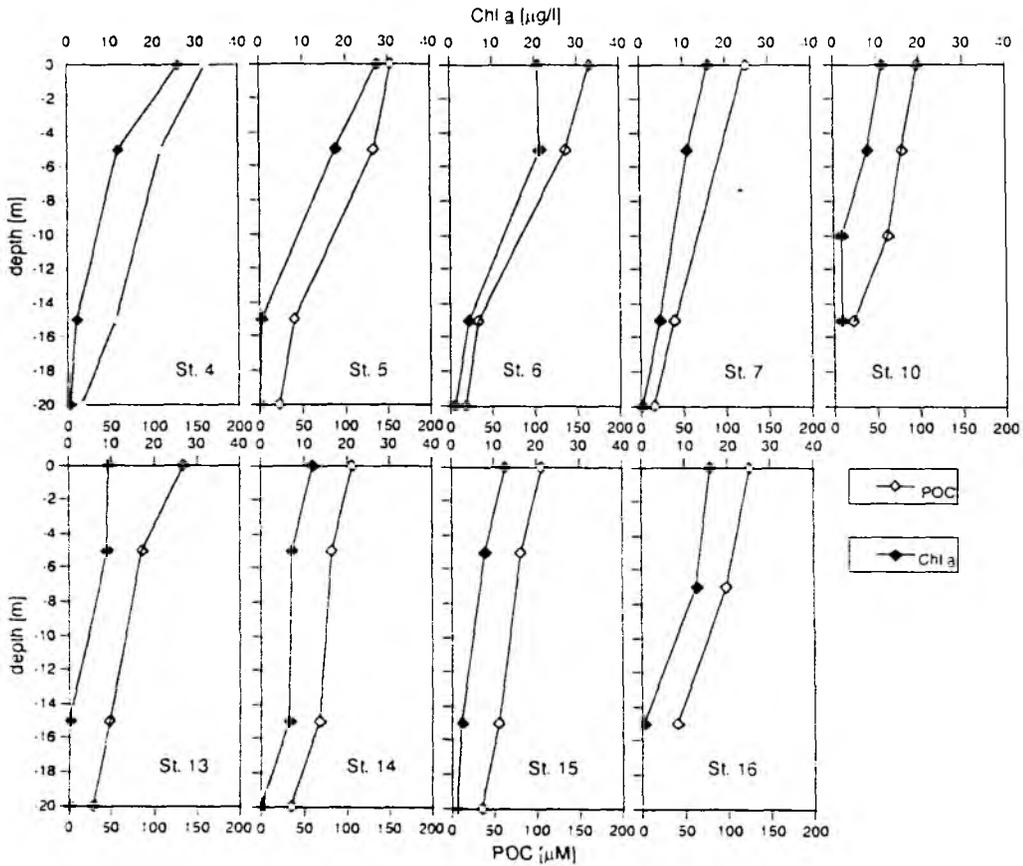


Fig. 56: POC and Chl *a* profiles sampled along trajectory of the drifter in June 1993

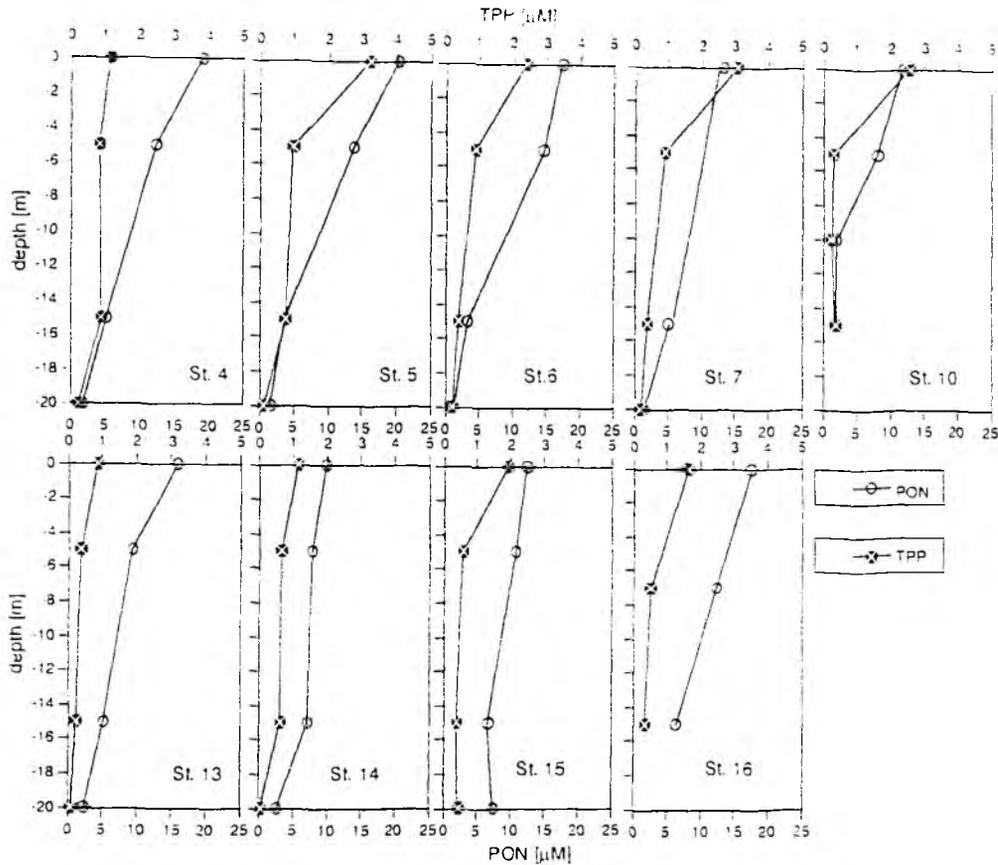


Fig. 57: PON and TPP profiles sampled along the trajectory of the drifter in June 1993

### 5.2.5.5 Sedimentiertes Material

Das in den Sinkstoff-Fallen befindliche Material wies während der drei Fangintervalle sowohl in der Konzentration als auch in seiner Zusammensetzung nur geringe Schwankungen auf (Abb. 58). Die Kohlenstoff-Sedimentationsraten lagen zwischen 90 und 130 mg/m<sup>2</sup>d. Für Stickstoff und Phosphor wurden zwischen 10 und 13,5 sowie 0,7 und 1,2 mg/m<sup>2</sup>d gemessen. Die Chl *a*-Sedimentationsrate betrug zwischen 0,10 und 0,15 mg/m<sup>2</sup>d. Insgesamt sind zwischen 9,7 g und 11,4 g TSS sedimentiert (nicht dargestellt). Der POC-Anteil am suspendierten Material lag zwischen 0,8 und 1,2 %.

Die mittlere bis zur Fallentiefe integrierte POC, PON, TPP sowie Chl *a*-Konzentration entlang der Drifttrajektorie betrug 15 088, 1 956, 399 bzw. 140 mg/m<sup>2</sup>. Das über die Wassersäule bis zur Fallentiefe integrierte molare mittlere C/N/P-Verhältnis betrug 98:13:1, das C/Chl *a*-Verhältnis

108. Das molare C/N/P-Verhältnis des sedimentierten Materials lag im Mittel bei 284:26:1, das mittlere C/Chl *a*-Verhältnis bei 832.

Die Sedimentationsraten, d.h. der Verlust partikulären organischen Materials aus den oberen 15 m der Wassersäule pro Tag, lagen zwischen ca. 0,1-1 %. Die Raten betragen für C und N zwischen 0,6 und 1,1 %, für P und Chl *a* zwischen 0,2-0,3 bzw. 0,08-0,15 % (Abb. 55). Die berechnete Primärproduktion (nicht dargestellt) lag zwischen 1,8-3,2 g/m<sup>2</sup>d. Die POC-Sedimentation hätte damit ca. 4% der täglichen Primärproduktion ausgemacht.

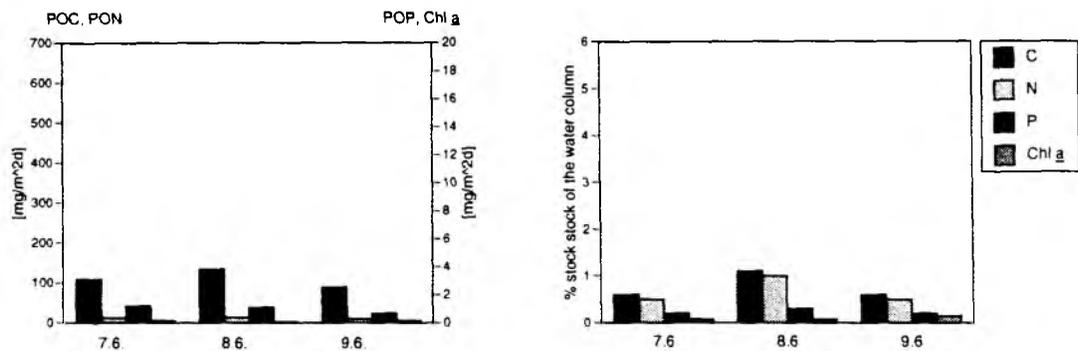


Fig. 58: C, N, P and Chl *a* flux [mg/m<sup>2</sup>d] and loss of the water column [% of the standing stock] in June 1993

Das Phytoplanktonmaterial in den Sammelbehältern setzte sich vorwiegend aus Diatomeen der Arten *Nitzschia delicatissima*, *Cyclotella* sp., *Ditylium brightwellii*, *Scenedesmus* sp., *Thalassionema nitzschoides* und verschiedenen penaten Diatomeen zusammen. Diese Arten wurden auch in der Wassersäule vorgefunden.

## 5.2.6 Driftexperiment II (17.- 18. September 1993)

### 5.2.6.1 Hydrographie

Das Experiment ist bei minimaler Schüttung (9,85 km<sup>3</sup>) des Jahres 1993 durchgeführt worden. Die Falle wurde am 17.09. 1993 ca. 5 Seemeilen südlich der St. George-Mündung ausgesetzt. Sie driftete 7 Seemeilen in südöstlicher Richtung (Abb. 59). Die Falle überquerte die Ästuar-Front und befand sich am 18.09. außerhalb der Vermischungszone (St. 3) . Der Salzgehalt in der Deckschicht lag zu Anfang der Driftstudie bei 9,4 psu (St.1), ca. 12 h später bei 4,8 psu und außerhalb der Vermischungszone bei 17,7 psu (Abb. 60). Letzterer entsprach fast dem Oberflächensalzgehalt des zentralen Beckens des Schwarzen Meeres. Die Deckschichttiefe innerhalb der Vermischungszone betrug bis zu 1 m. Außerhalb der Vermischungszone war eine thermohaline Sprungschicht in ca. 4 m ausgeprägt, die jedoch bei weitem nicht die Salzgehaltsgradienten aufwies wie innerhalb der Vermischungszone. In 15 m Tiefe wurde auf St. 3 ein deutliches Temperatur- sowie Salzgehaltsminimum gemessen. Die Falle befand sich in 15 m Tiefe und wurde durch die in die-

sem Tiefenhorizont herrschende Strömung verdriftet, die vermutlich eine andere Richtungs-  
komponente aufwies als die Deckschicht.

Am Ende des 18.09. verschlechterten sich die Wetterbedingungen so sehr, daß die Falle aufge-  
nommen und das Experiment abgebrochen werden mußte.

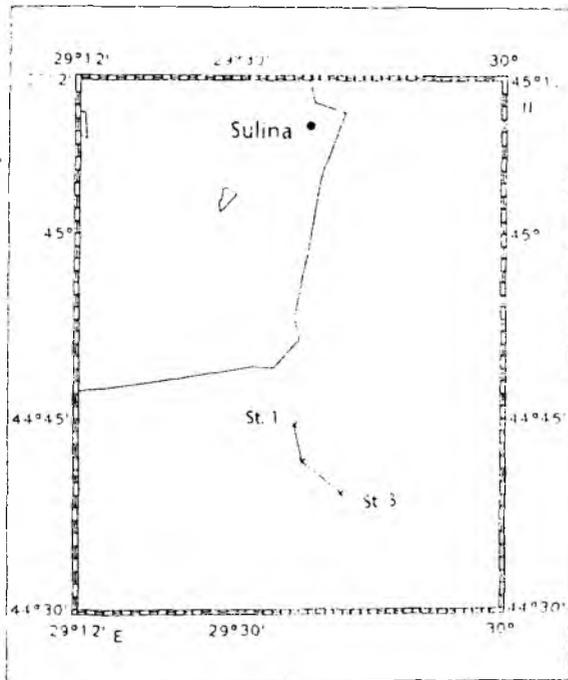


Fig. 59: Drift trajectory in September 1993

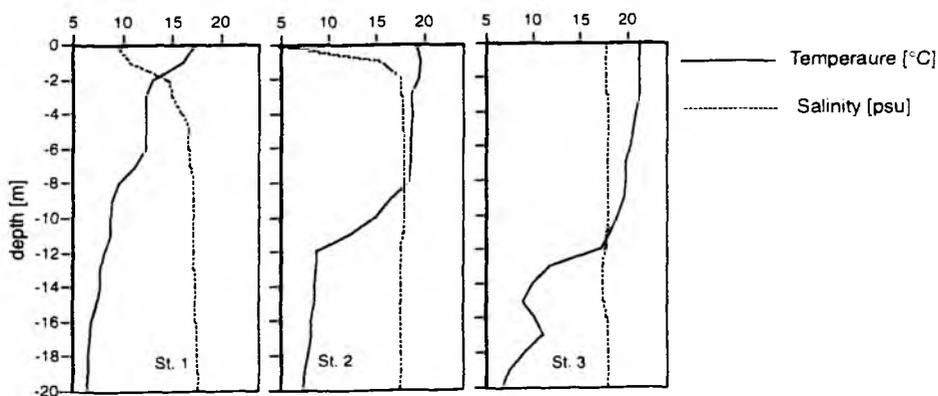


Fig. 60: Salinity and temperature profiles sampled along the trajectory of the drifter in September 1993

### 5.2.6.2 Nährstoffe

Die Konzentrationen des gelösten anorganischen Stickstoffs, vor allem des Nitrats, in der Deck-  
schicht waren auf St. 2 am höchsten. Sie wies den niedrigsten Salzgehalt und damit den gering-

sten Verdünnungsgrad der beprobten Stationen auf (Abb. 61). Die Ammonium- und Nitritkonzentration zeigte, wie schon im Juni, keine großen Schwankungen innerhalb der Wassersäule auf St. 1 und 2 und war in der Deckschicht nur leicht erhöht. Außerhalb der Vermischungszone (St. 3) war ein Ammoniummaximum in 15 m Tiefe zu erkennen, das sich mit dem Temperatur- und Salzgehaltsminimum deckte.

Die Phosphatkonzentration war, wie auch das Nitrat, auf St. 2 in der Deckschicht am höchsten. Im Gegensatz dazu wurde auf St.2 keine erhöhte Silikatkonzentration gemessen (Abb. 62). Die Silikatkonzentration nahm im Gegensatz zu den anderen Nährstoffen auf allen Stationen mit der Tiefe zu und zeigte damit die gleiche vertikale Verteilung wie im Juni.

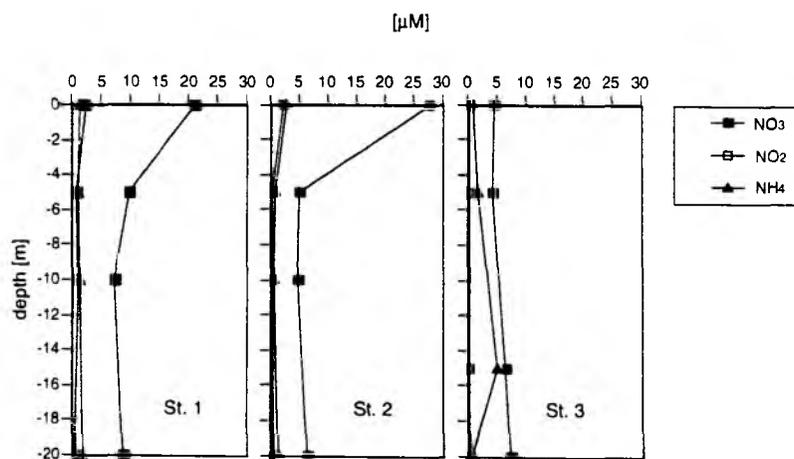


Fig. 61: DIN profiles sampled along the trajectory of the drifter in September 1993

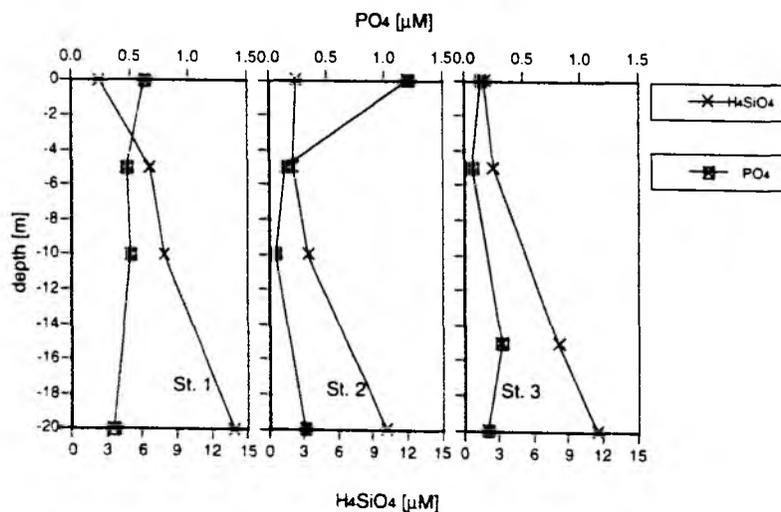


Fig. 62: Silicate and phosphate profiles sampled along the trajectory of the drifter in September 1993

### 5.2.6.3 Partikuläre organische Substanz

Die vertikale Verteilung der partikulären organischen Substanz innerhalb und außerhalb der Vermischungszone zeigte ein sehr unterschiedliches Muster (Abb. 63, 64). Auf St. 1 und 2 wurden die höchsten Konzentrationen in der Deckschicht gemessen. Auf Station 3 hingegen wurde in 15 m Tiefe ein Chlorophyll-Maximum beobachtet, das sich mit dem Temperatur- und Salzgehaltsminimum sowie mit dem Maximum der Ammoniumkonzentration deckte. Die POC-, PON- und TPP-Konzentrationen lagen auf St. 3 in diesem Tiefenhorizont ebenfalls höher. Die Chl *a*-Konzentration in der Deckschicht der Vermischungszone lag mit Werten über 38  $\mu\text{g/l}$  höher als im Juni. In der Vermischungszone wurden bei niedrigeren Salzgehalten geringere POM-Konzentrationen gefunden.

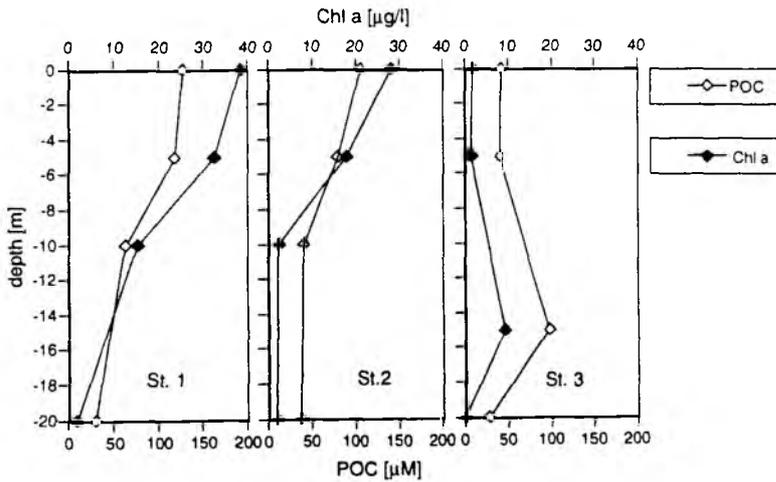


Fig. 63: POC and Chl *a* profiles sampled along the trajectory of the drifter in September 1993

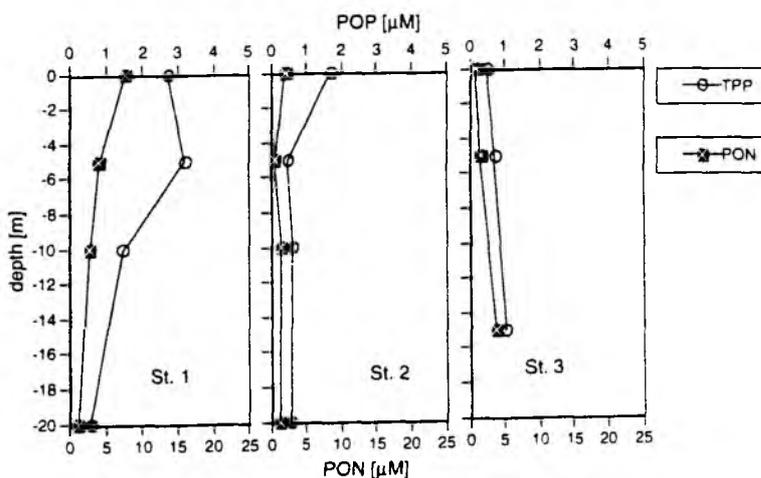


Fig. 64: PON and TPP profiles sampled along the trajectory of the drifter in September 1993

5.2.6.4 Sedimentiertes Material

Im September befand sich deutlich mehr Material in der Falle als im Juni (Abb. 65). Absolut betrachtet sind ca. 6 mal mehr POC und PON (685 mgC/m<sup>2</sup>d bzw. 70,2 mgN/m<sup>2</sup>d) sowie ungefähr 12 mal mehr TPP und Chl a (10,9 mgP/m<sup>2</sup>d bzw. 1,6 mg Chl a/m<sup>2</sup>d) sedimentiert. Insgesamt sind 12,6 g TSS sedimentiert, der POC-Gehalt am suspendierten Material lag bei 5,5 %.

Die bis zur Fallentiefe integrierte mittlere POC, PON, TPP, Chl a-Konzentration betrug 12 018, 1 276, 227 bzw. 200 mg/m<sup>2</sup> und lag damit in der gleichen Größenordnung wie im Juni. Das mittlere molare C/N/P-Verhältnis integriert über die Wassersäule betrug 137:13:1, das C/Chl a-Verhältnis 60. In der Falle lagen diese Werte bei 163:14:1, das C/Chl a Verhältnis bei 428. Insgesamt sind 5,7% POC, 5,5% PON, 4,8% TPP sowie 0,8% Chl a aus der über der Falle befindlichen Wassersäule sedimentiert. Da während dieser Driftstudie nur zwei Lichtmessungen durchgeführt werden konnten, konnte auch kein Tagesintegral bestimmt werden, so daß keine Primärproduktionsabschätzungen vorliegen.

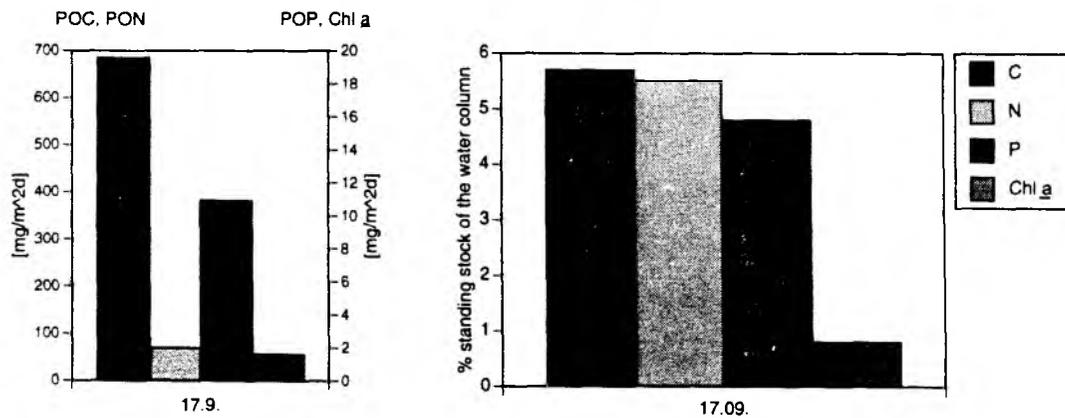


Fig. 65: C, N, P- and Chl a flux [mg/m<sup>2</sup>d] and loss of water column [% of standing stock] in September

Das in dem Sammelbehälter vorgefundene Phytoplanktonmaterial setzte sich aus Diatomeen der Arten *Skeletonema costatum* und *Ditylium brightwellii* sowie Dinoflagellaten der Arten *Gymnodinium sp.*, *Heterocapsa triquetra* sowie *Ceratium fusus* zusammen und deckte sich in seiner Zusammensetzung mit dem in der Wassersäule vorgefundenen Artenspektrum.

### 5.3 Diskussion

#### 5.3.1 Saisonale Unterschiede der Nährstoffaufnahme und der Akkumulation partikulärer organischer Substanz im Donau-Ästuar

Aus den Vermischungskurven der partikulären organischen Substanz sowie des Chl *a*, die eine positive Abweichung von der erwarteten konservativen Vermischung zeigten, ergibt sich, daß sowohl im Frühjahr zur Zeit der maximalen Schüttung der Donau sowie im Sommer zur Zeit minimaler Schüttung eine Akkumulation partikulärer organischer Substanz im Donau-Ästuar stattgefunden hat. In Tab. 14 sind noch einmal die wichtigsten Berechnungen, die bisher für das Donau-Ästuar aufgestellt worden sind, zusammengefaßt. Eine Budgetierung konnte jeweils zweimal bei maximaler und minimaler Schüttung der Donau durchgeführt werden. In beiden Jahreszeiten wurden ca. 40 % der Nährstoffe N und P während der Vermischung aufgenommen. Silikat hingegen wurde aufgrund von Diatomeenblüten im Frühjahr mehr aufgenommen, als im Sommer, wo Coccolithophoriden dominierten. Eine Aufnahme der Nährstoffe durch biologische Transformationsprozesse in dieser Größenordnung ist auch in anderen in Ästuaren wie dem Amazonas, der Schelde oder der Delaware Bay beobachtet worden (Billen et al., 1991).

Im folgenden sollen die absoluten Aufnahmen der Nährstoffe sowie die Bildung der organischen Substanz saisonal verglichen werden. Ein Vergleich der Aufnahmeverhältnisse der Nährstoffe sowie der C/N/P-Verhältnisse und C/Chl *a*-Verhältnisse der partikulären organischen Substanz sollen zusätzliche Hinweise liefern, die relative Bedeutung der biologischen bzw. physiko-chemischen Transformationsprozesse bei der Bildung des partikulären organischen Materials abzuschätzen.

Tab. 14: Nutrient uptake [ $\mu\text{M}$ ] (the %-values represent the amount of the integrated (0-18 psu) concentration available); POC, PON, POP addition [ $\mu\text{M}$ ] (the %-values represent the fraction of nutrient removal recovered in the particulate organic matter); Chl *a* addition [ $\mu\text{g/l}$ ]; primary productivity [ $\text{mgC}/\text{m}^2\text{d}$ ] within the Danube plume at different seasons and for discharge regimes in 1992 and 1993; discharge in [ $\text{km}^3$ ]

cruise	discharge	DIN removal	PO <sub>4</sub> removal	H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> removal	N/P uptake	POC addition	PON addition	TPP addition	C/N/P addition	Chl <i>a</i> addition	C/Chl <i>a</i>	Prim. Prod.
Mai		1036	12.4	163	84	1218	209	7.6	160:27:1	281	52	-
1992	20.2	44%	48%	42%		-	20%	61%				
Mai		200	2.2	152	90	1037	103	2.1	519:51:1	256	49	194-
1993	19.5	21%	12%	26%		-	52%	95%				921
July		414	13.0	24	32	-	-	-	-	241	-	-
1993	8.94	42%	36%	29%								
August		527	16.1	7.6	33	2560	407	17.4	147:23:1	516	60	405-
1992	8.3	46%	36%	7%		-	77%	108%				4435

Die während der Frühjahrsstudie 1992 ermittelten Wiederfundraten des Phosphats und des Stickstoffs lagen mit 61% bzw. 20% weit unterhalb der Wiederfundraten, die im Mai 1993 und im August 1992 berechnet wurden. Wie bereits erwähnt (Kap. 2.5) können die Nährstoffkonzentrationen in der Donau im Tagesbereich schwanken. Ein möglicher Grund für die geringen Wiederfundraten bei dieser Studie könnte daher in den Annahmen der Ausgangskonzentrationen für DIN und Phosphat liegen. Das während dieser Studie berechnete C/N- (6) sowie C/Chl  $a$ -Verhältnis (57) des partikulären organischen Materials, weist auf frisch produziertes Phytoplanktonmaterial hin. Demnach müsste der partikuläre organische Kohlenstoff vornehmlich durch die Phytoplanktonbiomasse bestimmt worden sein. Dem entgegen steht das weit über dem Redfield-Ratio liegende N/P-Verhältnis von 27. Bedauerlicherweise liegen im unteren Salinitätsbereich zwischen 2 und 6 psu, wo das Trübungsmaximum zu erwarten war (vergl. Frühjahrsstudie 1993), keine POC- und PON- Daten vor. Die Chl  $a$ -Konzentrationen lagen in diesem Bereich nur geringfügig über den Werten, die in der Donau bestimmt wurden. Eine nennenswerte Primärproduktion hat hier vermutlich nicht stattgefunden. Da ebenfalls keine TSS-Bestimmungen vorliegen, kann nur angenommen werden, daß hier ebenso wie im darauffolgenden Jahr das Trübungsmaximum lag, das sich durch hohe POM-Gehalte abiotischen Ursprungs auszeichnete. Wenn dies der Fall gewesen ist, stellen die berechneten Integrale der POC-, PON- sowie TPP-Bildung eine starke Unterschätzung, das C/Chl  $a$ -Verhältnis eine starke Überschätzung dar.

Diese Studie ist aus den genannten Gründen daher für die Charakterisierung der Prozesse im Donau-Ästuar im Frühjahr nicht geeignet. Hierfür scheint die Frühjahrsstudie des Jahres 1993 geeigneter.

Das im Mai 1993 vorgefundene TSS- sowie POC-, PON- und TPP-Maximum (Trübungsmaximum), während der ersten Schritte der Vermischung zeigt sehr deutlich, daß die physiko-chemischen Faktoren zu dieser Jahreszeit wesentlich zur Bildung der partikulären organischen Substanz beigetragen haben. Der POC-Gehalt entsprach hier 1% der TSS-Konzentration. Bei höheren Salzgehalten lag der POC-Gehalt am TSS deutlich höher zwischen 8-11% und weist auf die mit steigendem Salzgehalt zunehmende Bedeutung biologischer Prozesse hin. Eine mögliche Ursache für die hohen POM-Konzentrationen im Bereich des Trübungsmaximums könnte die erhöhte DOM-Konzentration (dissolved organic matter) im Donauwasser im Vergleich zum Sommer sein. DOC, das die wichtigste Komponente (im Mittel 60%) organischen Kohlenstoffs im Flußwasser stellt, zeigt wie einige Nährstoffe ebenfalls einen Auswaschungseffekt. Die Konzentration steigt generell mit ansteigender Schüttung der Flüsse an (Meybeck, 1993). DOM flockt teilweise durch die sich ändernden physiko-chemischen Rahmenbedingungen während der ersten Schritte der Vermischung aus (Sholkovitz, 1976; Duinker, 1980) und trägt somit zur Bildung der partikulären organischen Substanz bei.

Die im Rahmen ihrer natürlichen Schwankungsbreite ungefähr um 30-40% höheren C/N- (10,2), sowie C/Chl  $a$ -Verhältnisse (49) legen die Vermutung nahe, daß ca. ein Drittel des partikulären

Kohlenstoffs durch physiko-chemische Prozesse im Frühjahr gebildet worden sind. Dabei wurde das in der Literatur angegebene C/Chl *a*-Verhältnis von ca. 30 für Diatomeen (die Blüten wurden im Frühjahr fast ausschließlich durch Diatomeen bestimmt) und das Redfield-Verhältnis zu Grunde gelegt (Smetacek, 1975; Kleppel 1988; Meyerhöfer, 1993). Diese Abschätzung ist jedoch mit Vorsicht zu interpretieren, da das C/Chl *a*-Verhältnis entsprechend des aktuellen Lichtklimas stark schwanken kann.

Die Wiederfundrate des Stickstoffs betrug 52% und lag damit unter der Wiederfundrate des Phosphors (95%). Letztere läßt darauf schließen, daß kaum Material innerhalb der Vermischungszone sedimentiert ist. Der Grund für die geringere Wiederfundrate des Stickstoffs ist nicht einsichtig. Die Denitrifikation als möglicher Verlustterm ist in der homogenen Deckschicht bei ausreichenden Sauerstoffverhältnissen unwahrscheinlich. Hypothetische suboxische Mikro-Zonen in Partikeln (Aldredge & Cohen, 1987) im Bereich des Trübungsmaximums, als möglicher Ort der Denitrifikation, scheinen aufgrund der geringen Aufenthaltszeit des Wassers von unter einem Tag in diesem Bereich (Serpoianu et al., 1982) ebenfalls zweifelhaft.

Im Sommer (August 1992) wurde bei minimaler Schüttung im Ästuar deutlich mehr produziert, als im Mai bei maximaler Schüttung. Die Wiederfundraten des Stickstoffs sowie des Phosphats betragen im August 1992 den Berechnungen zufolge 77 bzw. 108 %. Zu dieser Jahreszeit scheint wie schon im Frühjahr kaum Material innerhalb der Vermischungszone sedimentiert zu sein.

Im August lag das N/P-Verhältnis der Nährstoffe im Fluß (27) in der gleichen Größenordnung wie das Aufnahmeverhältnis während der Vermischung (33), und das Verhältnisses der gebildeten partikulären organischen Substanz (23). Das C/N-Verhältnis der partikulären organischen Substanz betrug 6,4 und entsprach im Gegensatz zum N/P-Verhältnis dem des Phytoplanktons. Das über dem Redfield-Ratio liegende N/P-Verhältnis der partikulären organischen Substanz könnte eine Adaptation des Phytoplanktons an das im Donauwasser ebenfalls sehr hohe N/P-Verhältnis sein. In den Jahren zwischen 1988 und 1992 betrug der Mittelwert des Donauwassers 61 (Kap. 4). Das Donau-Ästuar ist daher vermutlich potentiell Phosphat-limitiert.

Wie aus Tab. 13 hervorgeht, betrug das C/Chl *a*-Verhältnis der gebildeten organischen Substanz 60. Die Blüte wurde fast ausschließlich durch Coccolithophoriden bestimmt, deren C/Chl *a*-Verhältnis von Strickland (1965) mit 61:1 angegeben wird. Dieses Verhältnis kann wiederum stark variieren. Kleppel (1988) z.B. gibt das C/Chl *a*-Verhältnis der Prymnesiophyceae, zu denen die Coccolithophoriden zählen, zwischen 12-16 an.

Dennoch läßt sich aus dem C/N-Verhältnis der partikulären organischen Substanz, dem C/Chl *a*-Verhältnis, sowie dem im Vergleich zum Frühjahr nur minimalen Anstieg der TSS-Konzentration schließen, daß der überwiegende Teil der im Donau-Ästuar gebildeten partikulären organischen Substanz auf die Primärproduktion zurückzuführen ist. Der Anstieg der TSS-Konzentration ist vermutlich durch die Ausfällung mineralischer Komponenten wie Tone (< 2 µm) oder Metallhydroxide

zu erklären, die sich im Donauwasser in Suspension befinden und teilweise so klein sind, daß sie einen GF/F-Filter passieren können. Bei der Vermischung flocken sie zu größeren Partikeln aus, die dann auf den GF/F-Filtern zurückgehalten werden können.

Coccolithophoridenblüten bilden im zentralen Becken gewöhnlich die Herbstblüte (Honjo et al., 1987) und sind wie bereits in Kap. 3 dargelegt in den rumänischen Küstengewässern erst seit Beginn der Eutrophierungserscheinungen Mitte der 70er Jahre aufgetreten. Die Blüten in den Küstengewässern sind vermutlich auf die abgenommenen Silikat- und erhöhte Stickstoffkonzentrationen in der Donau zurückzuführen. Ein verändertes Artenspektrum aufgrund veränderter N/Si-Verhältnisse ist auch aus anderen eutrophierten Nebenmeeren bekannt. So wird die Massenvermehrung der zu den Prymnesiophyceen zählenden Art *Phaeocystis pouchetii* in der Nordsee u.a. durch die erhöhten Stickstoffeinträge verursacht, die ebenfalls erhöhte N/Si-Verhältnisse aufweisen (Lancelot et al., 1990). Entsprechend dieser Vorstellung befindet sich nach der klassischen Diatomeen-Frühjahrsblüte, die Silikat aufnimmt, noch soviel anorganisch gelöster Stickstoff in der Deckschicht, daß es zu einer Massenvermehrung anderer Phytoplankton-Klassen kommen kann. In den rumänischen Küstengewässern hat die Silikatkonzentration zusätzlich noch abgenommen, daß selbst im Ästuarbereich Coccolithophoridenblüten auftreten. Die Ausgangskonzentration im Flußwasser lag während der August-Studie gerade bei 9 µM.

Die im Juli 1993 vorgefundene Situation ähnelte dem beschriebenen Produktionsregime im August, obwohl eine vollständige Budgetierung aufgrund der fehlenden POM-Daten nicht durchgeführt werden konnte. Das N/P-Verhältnis in der Donau (29) und das Aufnahmeverhältnis während der Vermischung (32) gleicht dem im August des Vorjahres ermittelten Werten. Die während beider Studien ermittelte Aufnahme der Nährstoffe ist ebenfalls fast identisch.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die Verteilung der Nährstoffe im Donau-Ästuar überwiegend biologisch kontrolliert wird. Die Akkumulation partikulärer organischer Substanz wird im Frühjahr wie in dieser Studie gezeigt wurde zu ca. einem Drittel durch physiko-chemische Faktoren erreicht, zur Zeit minimaler Schüttung ist sie fast vollständig auf die biologische Transformationsprozesse zurückzuführen.

### 5. 3.2 Produktionsregime des Donau-Ästuars

Die Primärproduktion ist vor allem zu Zeiten maximaler Schüttung in vielen Ästuaren durch die hohe Trübung lichtlimitiert wie z.B. im Zaire- (Cadee, 1978; 1984), Changjiang- (Xiuren et al., 1988), Delaware- (Pennock, 1985, 1987; Pennock & Sharp, 1986), Fly- (Robertson et al., 1993) und im Elbe-Ästuar (Fast et al., 1990) sowie in der San Francisco Bay (Cole & Cloern, 1984, 1987; Cloern, 1987). Ästuare, die durch einen starken Tideneinfluß gekennzeichnet sind, weisen generell geringere Chl *a*-Konzentrationen und Primärproduktionsraten auf, als Ästuare die kaum durch Tiden beeinflußt werden (Monbet, 1992). In Ästuaren, die durch die Gezeitenströmung beein-

fließt werden wie das Rhein-, das Elbe- oder das Ems-Ästuar, kommt es zu einer Vertiefung der Deckschicht, die in "well mixed estuaries" sogar bis zum Boden reicht. Diese Vertiefung der Deckschicht und gegebenenfalls zusätzlich auftretende Resuspensionserscheinungen des Sedimentes führen zu einer Verschlechterung des Lichtklimas und damit einhergehend der Assimilationskapazität.

Das Donau-Ästuar ist wie in dieser Arbeit gezeigt werden konnte nicht lichtlimitiert. Die guten Lichtverhältnisse erklären sich durch die sehr flache Deckschicht, die sich im Gegensatz zu tidenbeeinflussten Ästuaren ungestört ausbreiten kann. Die Lichtmessungen im Donau-Ästuar zeigten sowohl im Frühjahr, zur maximalen Schüttung und damit einhergehend maximalen Trübung als auch im Sommer bei minimaler Trübung, daß an der Basis der homogenen Deckschicht ausreichende Lichtverhältnisse herrschten. Die Tiefe der euphotischen Zone lag bis auf eine Station (August 1992, St. 6;  $I_{ML}$  entsprach 0,8% vom  $I_0$ ) immer weit unterhalb der Deckschichttiefe. Die Eigentrübung des Chl  $a$  machte im Frühjahr im Mittel 26%, im Sommer im Mittel 29 und 47% an einigen Stationen sogar über 80% an der Gesamttrübung aus.

Messungen in der San Francisco Bay (Cole & Cloern, 1984; 1987; Cole, 1987) ergaben, daß eine Akkumulation partikulärer organischer Substanz durch die Primärproduktion bei einem Verhältnis von Deckschichttiefe zur Tiefe der euphotischen Zone  $< 6$  stattfinden kann. Dies bedeutet, daß eine Netto-Produktion in Ästuaren gemessen wurde, wenn die Tiefe der euphotischen Zone mehr als 17% der Deckschichttiefe entsprach. Die Tiefe der euphotischen Zone übertrifft im Donau-Ästuar bei weitem die Deckschichttiefe. Dies erklärt auch die hohen Primärproduktionszahlen, die im Mai 1993 zwischen 200 und 900 mgC/m<sup>2</sup>d und im Sommer zwischen 400 und 4400 mg/m<sup>2</sup>d erreichten. Primärproduktionsraten und Chl  $a$ -Konzentrationen in dieser Größenordnung sind auch aus früheren Untersuchungen in diesem Gebiet festgestellt worden (Bologa, 1986; Bologa & Frangopol, 1979; Bologa et al., 1985). Ähnliche Primärproduktionsraten werden für die Vermischungszone des Hudson River (Malone, 1976), dem Pudget Sound (Winter et al., 1975) sowie der Chesapeake Bay (Harding et al., 1986) angegeben (Tab. 15).

In Abb. 66 und Abb. 67 sind alle Messungen des Chl  $a$  und der berechneten Primärproduktion, die in der Vermischungszone durchgeführt worden sind, zusammengefaßt. Die Werte streuen aufgrund der unterschiedlichen Höhe der Chl  $a$ -Konzentration während unterschiedlichen Ausfahrten relativ stark. Bei allen Ausfahrten wurden jedoch maximale Chl  $a$ -Konzentrationen bei mittleren Salzgehalten zwischen ca. 8 und 10 psu gemessen. Die maximalen Primärproduktionsraten lagen bei etwas höheren Salzgehalten (ca. 12 psu) aufgrund der bei höheren Salzgehalten generell tieferen Deckschichttiefen, die in die Berechnung der Primärproduktion mit eingehen. Ähnliche Verhältnisse wurden im Huanghe und Mississippi-Ästuar vorgefunden (Turner et al., 1990; Madden et al., 1982).

Die Akkumulation partikulärer organischer Substanz in Ästuaren ist neben der Nährstoffkonzentration und der Lichtverfügbarkeit eine Funktion der Strömungsgeschwindigkeit, i.e. der Aufenthaltszeit des Wassers im Ästuar (Wolff, 1980; Mantoura et al., 1988; Day et al., 1989; Welch et al., 1972; Theriault & Levasseur, 1985). Die Lichtverfügbarkeit und die Strömungsgeschwindigkeit bestimm-

men letztendlich wieviel partikuläre organische Substanz in einem Ästuar akkumulieren kann bzw. wieviel Nährstoffe aufgenommen werden. In hypertrophen Ästuaren spielt bei optimalen Wachstumsbedingungen daneben die Beziehung zwischen Nährstoffkonzentration und Primärproduktion eine Rolle, die entsprechend der Michaelis-Menten-Kinetik eine Sättigungskurve beschreibt (Parsons et al., 1984).

Der Einfluß der Strömung im Donau-Ästuar erklärt vermutlich die unterschiedliche Höhe der Primärproduktion im Frühjahr und im Sommer. Die Aufenthaltszeit des Wassers innerhalb eines Ästuars verringert sich bei höherer Schüttung (Cifuentes et al., 1991; Zimmerman, 1988). Zur Zeit maximaler Schüttung im Frühjahr sind die Strömungsgeschwindigkeiten an der Oberfläche direkt vor der Sulina- sowie St. George-Mündung im Donau-Ästuar deutlich höher, als zur Zeit minimaler Schüttung (Serpoianu, 1982). Eine höhere Strömungsgeschwindigkeit führt zu einem verstärkten Transport salzreichen Wassers in die Oberfläche. Dieser stärkere Aufwärts-Transport führt nicht nur zu einer Volumenzunahme der Deckschicht, sondern zusätzlich zu einer nochmaligen Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit der Deckschicht (Bowden, 1980).

Wie aus Abb. 68 zu ersehen ist, ähnelt das Produktionsregime der Donau demjenigen des Amazonas. Dem Amazonas ist eine Sandbank vorgelagert, die durch die Abflachung der Wassersäule das Lichtklima schon bei geringen Salzgehalten so sehr verbessert, daß eine Primärproduktion schon ab 3 psu stattfinden kann (Milliman & Boyle, 1975; Curtin & Legeckis, 1986). Die maximale Primärproduktion wird zwischen ca. 8 und 15 psu erreicht. Milliman & Boyle (1975) berichten von einer deutlich geringeren Strömung in der Amazonas-Vermischungszone im Bereich der Sandbank, so daß die Aufenthaltszeit in diesem Salinitätsbereich groß genug ist, um eine Akkumulation von Phytoplanktonbiomasse zu erreichen. Die ausreichende Lichtverfügbarkeit und die geringeren Strömungen führen letztendlich dazu, daß im Amazonas-Ästuar bei geringeren Salzgehalten, d.h. auch höheren Nährstoffkonzentrationen, die maximale Primärproduktion beobachtet wurde, die sogar noch über den Werten stark eutrophierter Ästuarie liegt (Tab. 14). Dem Zaire als anderes Extrem ist ein tiefes Canyonsystem vorgelagert (Eisma & van Bennekom, 1978), das die Vermischungszone unidirektional bündelt. Die Lichtverhältnisse werden hier nicht durch geomorphologische Gegebenheiten verbessert (Cadee, 1978, 1984), so daß die maximalen Primärproduktionsraten erst bei Salzgehalten > 25 psu erreicht wird. Die Primärproduktion im Zaire-Ästuar ist aufgrund der fortgeschrittenen Verdünnung in diesem Bereich wieder nährstofflimitiert. Durch die Bündelung der Zaire-Vermischungszone kommt es zu weit höheren Strömungsgeschwindigkeiten, die zusätzlich eine Akkumulation partikulären organischen Materials verhindern.

Die Assimilationskapazität für Nährstoffe ist in Ästuaren wie dem Donau- und Amazonas-Ästuar weitaus höher als im Zaire-Ästuar. Das Donau-Ästuar stellt somit eine weitere effiziente Nährstoffsenke auf dem Weg der Nährstoffe vom Hinterland der Donau bis in das zentrale Becken des Schwarzen Meeres dar.

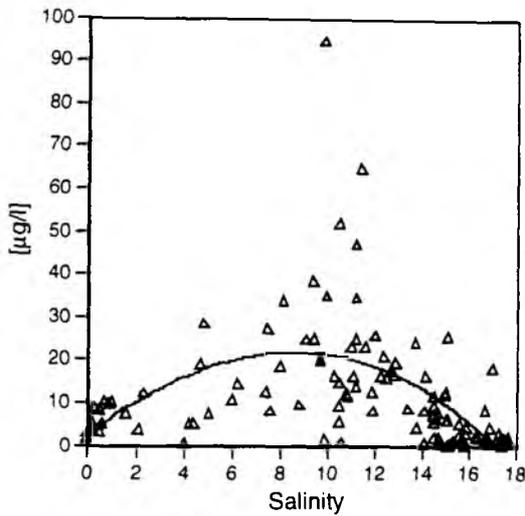


Fig. 66: Chl *a* vs salinity of all samples taken within the Danube plume during 1992 and 1993

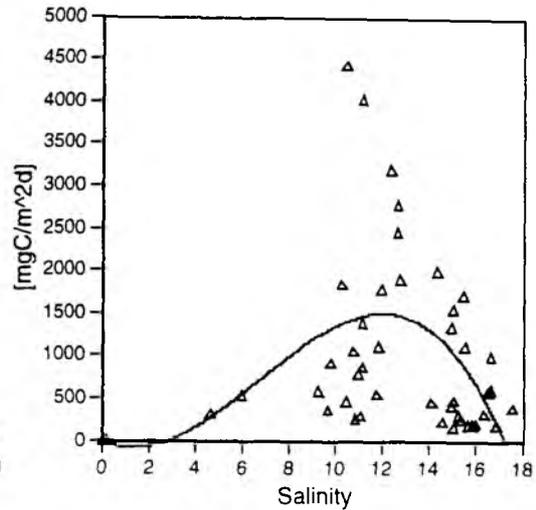


Fig. 67: Calculated primary production vs salinity of all samples taken within the Danube plume during 1992 and 1993

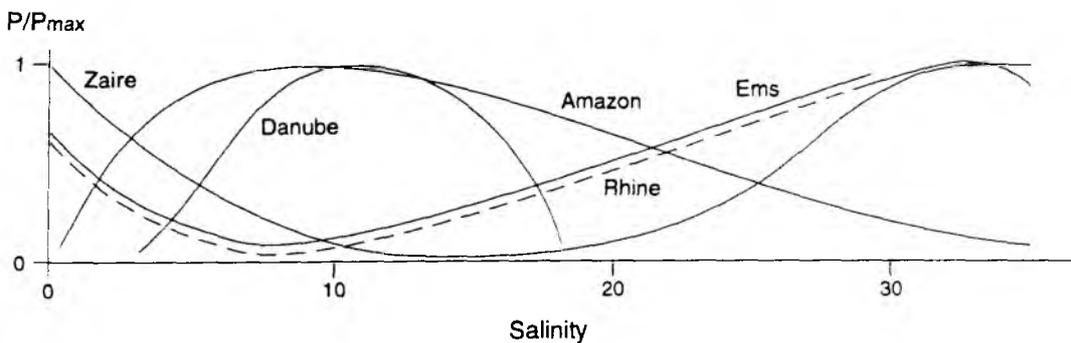


Fig. 68: Schematical representation of relative in situ primary productivity vs salinity for river, estuary and adjacent sea; the tropical rivers of the Amazon and the Zaire compared with the summer situation in the temperate rivers the Rhine, the Ems (after Cadee, 1978) and the Danube (this study). For each river relative values are given; maximum production is highest in the Danube plume, followed by the Rhine and the Amazon, which are, in turn, in absolute figures higher than in the Ems and the Zaire plume. Amazon data compiled by Cadee (1975) and Milliman & Boyle (1975); Ems data from Cadee & Hegeman (1974), no data available above 30 psu. Rhine data from Kroon (1971), no data available below 29 psu; Danube data (8 cruises in 1992 and 1993, this study) calculated after Coel & Cloern (1984)

Tab. 15: Primary production in different estuaries

estuary	Prim. Prod. [mgC/m <sup>2</sup> d]	author
Amazon	100 - 1000	Cadee (1975)
Zaire	10 - 100	Cadee (1978)
Changijang	13 - 1514	Xiuren et al. (1988)
Huang He	230 - 510	Turner et al. (1990)
Mississippi	50 - 1000	Thomas & Simmons (1960)
Nil	71 - 375	Dowidar (1983)
Danube	200 - 4400	this study
Fly	227 - 340	Robertson (1992)
St. Lawrence	10 - 800	Sinclair (1978)
Delaware	22 - 756	Harding et al. (1986)
San Francisco Bay	5 - 2200	Cole & Cloern (1984)
Pudget Sound	500 - 6000	Winter et al. (1975)
Cheasapeake Bay	100 - 2640	Harding et al. (1986)
Elbe	350	Fast et al. (1990)
Ems	50 - 400	Cadee (1974)
Hudson	10-5000	Malone (1976; 1984)

### 5.3.3 Sedimentation partikulären organischen Materials im Donau-Ästuar

Die Sedimentationsraten der partikulären organischen Substanz lagen im September deutlich über denjenigen im Juni, obwohl die über die Wassersäule bis zur Fallentiefe integrierte Konzentration der partikulären organische Substanz vergleichbar war. Das mittlere C/N-Verhältnis der partikulären organischen Substanz im Juni in der Deckschicht (7,5) lag niedriger als in 20 m Tiefe (11,2). Da das Fallenmaterial ein ähnliches C/N-Verhältnis (10,9) wie das in 20 m Tiefe aufwies, ist der Einfluß der Resuspension zu dieser Jahreszeit nicht auszuschließen. Im September hatte das Fallenmaterial ein sehr ähnliches C/N-Verhältnis (11,6) wie das der Oberfläche (12,8) sowie das in 20m Tiefe (11,2), so daß hier keine Aussagen über den eventuellen Einfluß der Resuspension getroffen werden können.

Im September überquerte die Falle im Gegensatz zur Driftstudie im Juni, die äußere Ästuar-Front. Ästuar-Fronten weisen häufig hohe Biomassen auf, so daß der Aufenthalt der Sinkstoff-Falle im Bereich der Front im September ein möglicher Grund für die im Vergleich zum Juni erhöhten Sedimentationsraten sein könnte. Wie lange sich die Falle im Bereich der Ästuar-Front aufgehalten hat, läßt sich nicht feststellen, da die Falle nachts durch die Front getrieben ist. Eine distinkte Beprobung dieser Front war aufgrund der begrenzten Schiffsmöglichkeiten nicht möglich.

Innerhalb der Ästuar-Fronten kommt es zu einer Akkumulation organischen Materials. Sie sind makroskopisch sichtbar durch eine häufig zu beobachtende Schaumlinie an der Oberfläche (Bowman, 1988; Garvine & Monk, 1974). Im Bereich der Ästuar-Fronten sind Phytoplankton-Biomassen festgestellt worden, die um mehr als eine Größenordnung über den Konzentrationen

angrenzender Gebiete lagen (Largier, 1993; Pingree et al., 1975; LeFevre, 1986). Diese Akkumulation wird zum einen durch einen passiven konvergenten Transport, zum anderen durch erhöhte Primärproduktionsraten, die durch einen erhöhten Nährstoff-Transport in die euphotische Zone aufgrund erhöhter Vertikalbewegungen des Wassers im Bereich der Fronten verursacht werden, erreicht (Mann & Lazier, 1991). Ästuar-Fronten sind zudem Bereiche verstärkter Sedimentationsraten (Largier, 1993; Dyer, 1986). Diese werden durch die erhöhten Biomassen (Largier, 1993), die Ausflockung suspendierter Sedimente an der Grenzfläche zwischen ausgesüßtem und salzigerem Wasser (Dyer, 1986), durch eine stark erhöhte Sekundärproduktion (Brandt, 1993; Largier, 1993) mit einer einhergehenden verstärkten Produktion von Kotballen sowie durch die starke Horizontalkonvektion mit anschließendem Absinken des Wassers in der Front (O'Donnell, 1993; Garvine, 1974) erklärt.

Ob im Bereich der Ästuar-Front während der Driftstudie im September mehr Material sedimentiert ist, als innerhalb der Vermischungszone ist mit Sicherheit nicht zu beantworten, da innerhalb der Vermischungszone im September ein Tagesintervall der Sedimentation nicht aufgenommen werden konnte. Dennoch ist zu erwarten, daß aufgrund der vergleichbaren Konzentrationen partikulärer Substanz in der Wassersäule im Juni und September innerhalb der Vermischungszone ähnliche Sedimentationsraten anzutreffen waren. Da sich die Sinkstoff-Falle vermutlich nur wenige Stunden im Bereich der Ästuar-Front aufgehalten hat, die meiste Zeit jedoch innerhalb bzw. außerhalb der Vermischungszone driftete, ist vermutlich in dieser kurzen Zeit der Hauptteil des in den Fallengläsern befindlichen Materials sedimentiert.

Diese ersten Ergebnisse der Sinkstoff-Fallen Untersuchungen im Donau-Ästuar scheinen darauf hinzudeuten, daß innerhalb der Vermischungszone nur relativ wenig Material sedimentiert (0,1-1% des Bestandes der Wassersäule), und im Bereich der Ästuar-Front die Sedimentationsraten um mehr als eine Größenordnung höher liegen.

### **6 Eutrophierungserscheinungen im zentralen Becken**

Wie bisher dargelegt werden konnte, transportiert die Donau enorme Nährstoff-Frachten in das Schwarze Meer, wovon bis zu 48% im Ästuarbereich vorwiegend durch die Primärproduzenten aufgenommen und in partikuläre organische Substanz umgewandelt werden. Weiterhin konnte gezeigt werden, daß ein Teil dieser partikulären organischen Substanz nicht im Ästuar sedimentiert sondern auf den Schelf bzw. bis in das zentrale Becken des Schwarzen Meeres transportiert wird. Es liegen bisher nur wenige Produktions- bzw. Sedimentationsuntersuchungen aus dem Bereich des nordwestlichen Schelfgebietes des Schwarzen Meeres vor, so daß die Frage nach der Assimilationskapazität dieser Region noch nicht beantwortet werden kann. Dennoch scheinen die angestiegenen (DIN,  $PO_4$ ) bzw. gefallenen ( $H_4SiO_4$ ) Nährstoff-Frachten der Donau die Nährstoffverteilung des zentralen Beckens verändert zu haben. Im zentralen Becken des Schwarzen Meeres mehren sich die Anzeichen einer zunehmenden Eutrophierung (Murray et al., 1989). Die mögliche Akkumulation der Nährstoffe bzw. partikulären Substanz im zentralen Becken wird im folgenden vorgestellt. Die Evaluation dieser Beträge soll helfen, den möglichen Anteil der Donau an der Eutrophierung des zentralen Beckens des Schwarzen Meeres abzuschätzen.

#### **6.1 Lage und Struktur der Chemokline im Schwarzen Meer**

Vereinfachend kann man das Schwarze Meer als das größte anoxische Becken der Welt, bestehend aus einem salzreicheren, sulfidischen Tiefenwasserkörper sowie einem darüberliegenden ca. 100 m mächtigen, brackigen und oxischen Oberflächenwasserkörper beschreiben. Zwischen diesen beiden Wasserkörpern hat sich eine oxisch/anoxische Übergangzone (Chemokline) von ca. 50 m ausgebildet, in deren vertikalen Verlauf sich das elektrochemische Redox-Potential stark verändert (Graßhoff, 1975; Sorokin, 1983). Diese Chemokline, oder auch oftmals als suboxische Zone beschriebene Schicht, ist u.a. über den Sauerstoff bzw. Schwefelwasserstoffgehalt definiert. Die obere Grenze der suboxischen Schicht beginnt bei einer  $O_2$ -Konzentration  $< 20 \mu M$ , die untere liegt bei  $H_2S$ -Konzentrationen  $< 5 \mu M$  (Saydam et al., 1993). Die Lage der Chemokline stimmt mit derjenigen der Dichtesprungschicht (Pyknokline) überein, in der die Dichte des Wassers parallel mit dem Salzgehalt ansteigt. Die Tiefe der Pyknokline und die damit assoziierten suboxischen hydrochemischen Verhältnisse variieren sowohl saisonal als auch regional (Murray et al., 1991; Codispoti et al., 1991; Oguz et al., 1993). Aufgrund der zyklonalen Oberflächenströmung im Schwarzen Meer weist die Pyknokline sowie die Chemokline eine zur Oberfläche hin gewölbte Struktur auf. Dies bewirkt, daß die Tiefe der suboxischen Zone an den Rändern des zentralen Becken zwischen 120 und 165 m Tiefe und in den Zentren der Zyklone zwischen 70 und 120 m Tiefe liegt (Saydam et al., 1993).

Im Schwarzen Meer vollzieht sich die laterale Vermischung von Wasserkörpern entlang Flächen gleicher Dichte aufgrund der extremen Dichtesprungschicht sehr viel rascher als in vertikaler

Richtung (Tugrul et al., 1992). Beobachtet wurde, daß sich die "Cold Intermediate Layer" (CIL), ein Wasserkörper, der auf dem nordwestlichen Schelf und/oder in den Zentren der Wirbel im Winter durch Tiefenkonvektion gebildet wird (Tolmazin, 1985a; Ovchinnikov & Popov, 1987), innerhalb eines Jahres über das gesamte Schwarze Meer ausbreitet (Murray et al., 1991; Oguz et al., 1993). Um nun langfristige Veränderungen in den biogeochemischen Verhältnissen insbesondere dieser Grenzschicht zu untersuchen, sind Vergleiche von Dichteprofilen anstatt Tiefenprofilen der zu untersuchenden Variablen geeigneter, da gleiche Wasserkörper, definiert durch ihre Dichte, wie oben beschrieben, in unterschiedlichen Tiefen anzutreffen sind.

Besondere Aufmerksamkeit erlangte die Chemokline nach einer Veröffentlichung von Murray et al. (1989), in der die Autoren von einem Anstieg der Chemokline von ca. 30 m im Vergleich zu Messungen, die während der ATLANTIS II-Expedition im Jahre 1969 im Schwarzen Meer durchgeführt wurden, berichten (Spencer & Brewer, 1971; Brewer & Murray, 1973). Erklärt wird dieser Anstieg mit einem verstärkten Einstrom salzreichen Mittelmeerwassers durch den Bosphorus und/oder durch die reduzierte Süßwasserzufuhr der Flüsse Dnepr und Dnestr (Murray et al., 1989; Murray et al., 1991; Codispoti et al., 1991; Jørgensen et al., 1991; Tolmazin, 1985b; Byrantsev et al., 1988; Fashchuck & Ayzatullin, 1986). Andere Autoren sind jedoch der Auffassung, daß interannuelle Veränderungen der Oberflächenströmungen sowie interne Wellen Gründe für den gemessenen Anstieg sein könnten (Kempe et al., 1989). So haben Kempe et al. (1989) eine Tiefenvariation der Chemokline von 20 m auf gleichen Stationen zu verschiedenen Jahreszeiten festgestellt, die auf interne Wellen mit Amplituden von einigen zehn Metern innerhalb weniger Stunden zurückzuführen waren.

Weitere Untersuchungen (Tugrul et al., 1992; Saydam et al., 1993) im Jahre 1991 gaben ein detaillierteres Bild über die Feinstruktur der Chemokline. Danach hat sich die untere Grenze der suboxischen Schicht in ihrer Lage nicht verändert. Die obere Grenze hat sich jedoch deutlich verflacht, so daß Sauerstoffkonzentrationen  $> 10 \mu\text{M}$ , die im Jahre 1969 noch bis zu einer Dichte von  $16,0 \sigma_t$  nachzuweisen waren, im Jahre 1991 rund 20 m höher, zwischen  $15,6$  bis  $15,7 \sigma_t$ , festgestellt wurden (Tugrul et al., 1991; Saydam et al., 1993).

Buesseler et al. (1994) sind der Auffassung, daß diese Variationen durch annuelle und interannuelle Konvektionsereignisse hervorgerufen werden. Demnach reicht die Tiefenkonvektion bis in den Dichtehorizont der Chemokline und transportiert somit sauerstoffreiches Wasser von der Oberfläche in die Chemokline. Dort wird der Schwefelwasserstoff oxidiert und die suboxische Zone verbreitert sich. Einen eindeutigen Trend, der in den letzten 20 Jahren zu einer Verflachung der oberen Grenze der Chemokline geführt hat, können diese Autoren nicht feststellen. Die Lage der unteren Grenze der Chemokline ist nach Ansicht dieser Autoren unverändert geblieben, da Konvektionsereignisse bis in diese Tiefen nur sehr selten auftreten.

Die genauen Zeitskalen der Ventilation der Chemokline, die die Voraussetzung für die Abschätzung natürlicher Variationen sowie eventueller anthropogener verursachter Veränderungen in der

Lage und Ausbreitung der Chemokline wären (Verringerung der Flußwasserzufuhr durch Bewässerungsprojekte und/oder Eutrophierungserscheinungen), sind jedoch noch unbekannt. Eindeutige Aussagen über eine theoretische Verflachung der Chemokline lassen sich bis heute noch nicht treffen.

### 6.2 Nährstoffverteilung in der Wassersäule des zentralen Beckens (PROF. VODEANITZKY/40 Leg II)

Das im vertikalen Verlauf der Chemokline abnehmende Redoxpotential sowie die abnehmende Sauerstoffspannung hat weitreichende Folgen für die Verteilung der Nährstoffe, die im Zuge dieser Arbeit auf dem ukrainischen Forschungsschiff PROF. VODEANITZKY untersucht wurden. Die Messungen sind im wesentlichen im Gebiet des nordwestlichen Schelfhanges sowie auf zwei Stationen im zentralen Becken des Schwarzen Meeres durchgeführt worden (Abb. 69).

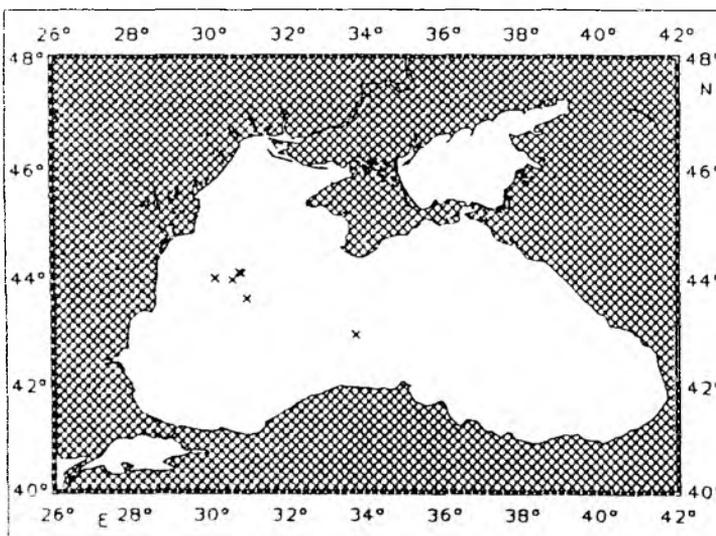


Fig. 69: Location of stations during the Black Sea cruise of R/V PROF. VODEANITZKY (11.-17. Oktober 1992)

Die Tiefe der oberen Begrenzung Chemokline (15,4  $\sigma_t$ ) lag bei ca. 68-110 m, die untere Begrenzung (16,2  $\sigma_t$ ) zwischen ca. 90-160 m. Es konnten auf dieser Ausfahrt keine hochauflösenden Sauerstoff- sowie Schwefelwasserstoff-Messungen in der Chemokline durchgeführt werden. Genaue Bestimmungen der Konzentrationen in der suboxischen Zone von  $< 20 \mu\text{M O}_2$  und  $< 5 \mu\text{M H}_2\text{S}$  sind bisher nur mittels eines profilierenden Pumpsystems ermittelt worden (Codispoti et al., 1991). Mit diesem System besteht keine Gefahr einer Sauerstoffkontamination der Proben, da diese im entsprechenden Tiefenhorizont über einen Autoanalyser gemessen werden. Da ein solches System während der eigenen Expedition nicht zur Verfügung stand, wurden die Literaturdaten in der nachfolgenden Diskussion für die Lage der Chemokline herangezogen.

Die vertikale Verteilung des gelösten anorganischen Stickstoffs (Abb. 69) zeigte eine deutliche Erschöpfung in der homogenen Deckschicht aufgrund der Aufnahme durch die Primärproduzenten in der euphotischen Zone. Direkt an der Oberfläche lagen die Nitratkonzentrationen zwischen 0,05-0,13  $\mu\text{M}$ , die Nitritkonzentrationen im Bereich der Nachweisgrenze bis 0,036  $\mu\text{M}$ . Ammonium zeigte ähnlich geringe Konzentrationen zwischen nicht nachweisbaren Mengen und 0,11  $\mu\text{M}$ . Die Nitratkonzentration erhöhte sich ab einer Dichte von etwa 14,0  $\sigma_t$  und erreicht ihr Maximum bei ca. 15,4  $\sigma_t$ , um danach wieder bei einem  $\sigma_t$ -Wert von 16,0 auf Null abzufallen. Das Nitratmaximum deckte sich also entsprechend anderer Messungen mit der oberen Grenze der Chemokline (Saydam et al. 1993, Tugrul et al., 1991, Codispoti et al., 1991).

Die Werte der Nitritkonzentrationen (Abb. 69) streuten über die gesamte Wassersäule sehr stark, vermutlich aufgrund der geringen Konzentrationen nahe der Nachweisgrenze.

Die Ammoniumkonzentrationen (Abb. 69) lagen in der Oberfläche bishin zur unteren Grenze der Chemokline unterhalb der Nachweisgrenze. Ab dem Tiefenhorizont der unteren Grenze der Chemokline (16,2  $\sigma_t$ ) stieg die Konzentration bis über 100  $\mu\text{M}$  bei  $\sigma_t$ -Werten > 17,0 und mehr als 1000 m Tiefe an. Die Ammoniumkonzentration stieg also erst bei sehr geringen Sauerstoffspannungen bzw. völlig anoxischem Milieu an.

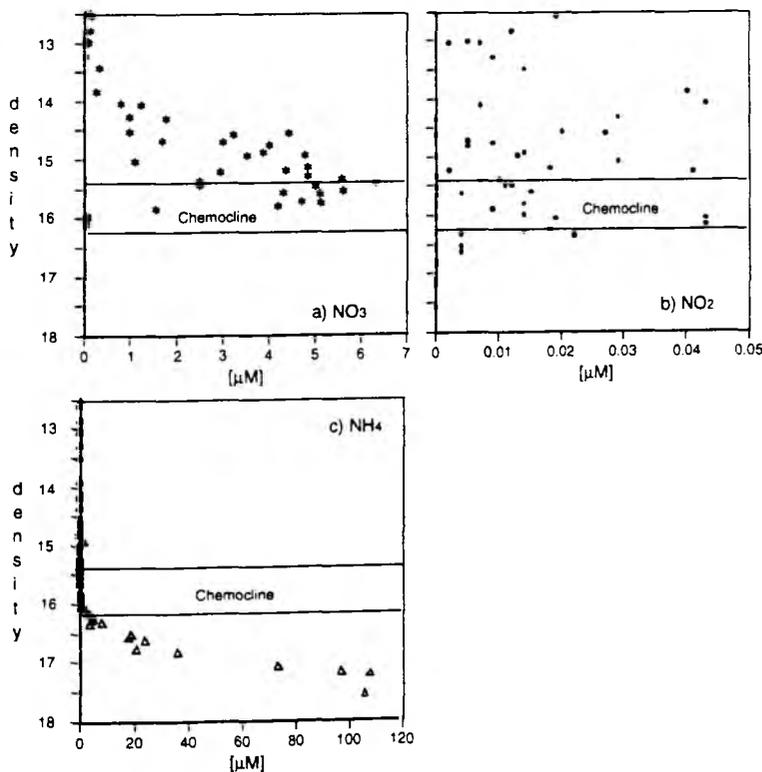


Fig. 69: Composite profiles of a) nitrate, b) nitrite and c) ammonium plotted vs density using the data set from 7 stations of the PROF. VODEANITZKY/40 Leg II

Phosphat und Silikat wiesen in der Oberfläche ebenfalls nur sehr geringe Konzentrationen auf (Abb. 70). Die Phosphatkonzentration lag wie Nitrat bis zu einer Dichte von ca. 14,0  $\sigma_t$  nahe der Nachweisgrenze. Silikat zeigte einen ähnlichen Verlauf, die Konzentrationen lagen hier zwischen 0,5-1,2  $\mu\text{M}$ . Ab 14,0  $\sigma_t$  stiegen die Konzentrationen beider Nährstoffe deutlich an, wobei Silikat kontinuierlich anstieg und Phosphat zunächst nur bis zu einer Dichte zwischen 15,4-15,5  $\sigma_t$  zunahm (1. Phosphat-Maximum). Sie fiel dann abrupt ab, um dann wieder bei einer Dichte von 16,2  $\sigma_t$  ein zweites Maximum zu bilden (2. Phosphatmaximum). Bei weiter ansteigender Dichte nahm die Phosphatkonzentration wieder ab, stieg anschließend aber ab einer Dichte > 16,8  $\sigma_t$  wieder an. Diese letztere Zunahme erstreckt sich über einen Tiefenhorizont zwischen 300 und 2000 m, also weit unterhalb der Chemokline. Unterhalb der Pyknokline stieg die Dichte geringer mit der Tiefe an, als in den ersten 200 m.

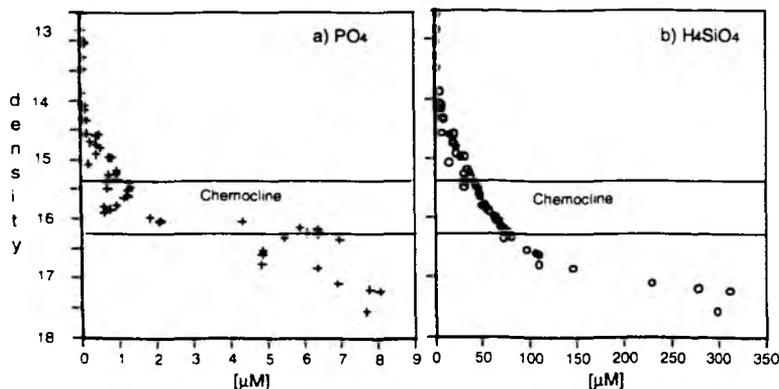


Fig. 70: Composite profiles of a) phosphate and b) silicate plotted vs density using the data set from 7 stations of the PROF. VODEANITZKY/40 Leg II cruise.

### 6.3 Diskussion

Die hier für den nordwestlichen Teil des Schwarzen Meeres vorgestellten Nährstoffverteilungen stimmen in ihren vertikalen Profilverläufen sowie in ihrer Höhe mit anderen Messungen gut überein (Tugrul et al., 1992; Saydam et al., 1993; Codispoti et al., 1991). Daher scheinen sich auch im nordwestlichen Teil des Schwarzen Meeres die Annahmen über die Struktur der Chemokline zu bestätigen.

Die obere Grenze der Chemokline (15,4  $\sigma_t$ ) ist durch das Nitrat- sowie das erste Phosphatmaximum gekennzeichnet. Diese Konzentrationen resultieren aus heterotrophen Remineralisierungsprozessen, die zum Sauerstoffverbrauch und somit zur Generierung der Chemokline beitragen (Karl & Knauer, 1991; Codispoti et al., 1991). Oberhalb des Nitratmaximums scheinen Nitrifizierungsprozesse an der Sauerstoffzehrung beteiligt zu sein, da Ammonium im Gegensatz zu Nitrat und Phosphat nicht akkumuliert. Ein Nitritmaximum oberhalb des Nitratmaximums - ein direkter Hinweis auf die

Nitrifizierung (Olson 1983a+b) - wie es Codispoti et al. (1991) im Schwarzen Meer vorgefunden haben, wurde nicht gemessen. Die Nitritkonzentrationen lagen immer nahe der Nachweisgrenze, so daß methodische Unzulänglichkeiten vermutlich eindeutige Strukturen im Nitritprofil nicht mehr erkennen ließen.

Innerhalb der Chemokline fiel die Nitratkonzentration auf Werte unterhalb der Nachweisgrenze ab, vermutlich durch Denitrifizierungsprozesse (Codispoti et al., 1991). Auch unterhalb des Nitrat-Maximums ist ein Nitrit-Maximum von diesen Autoren gemessen worden. Nitrit stellt ein Zwischenprodukt der Denitrifizierung dar. Die Sauerstoffspannung im unteren Bereich der Chemokline ist so gering, daß die Voraussetzung für Denitrifizierungsprozesse gegeben sind (Richards, 1965). Auffällig war, daß nicht nur die Nitrat- sondern auch die Ammonium-Konzentrationen in dieser Zone (16  $\sigma_t$ ) unterhalb der Nachweisgrenze lagen. Ammonium scheint in dieser Zone verbraucht zu werden (Codispoti et al., 1991). Eine Nitrifikation kommt aufgrund der geringen Sauerstoffspannungen nicht in Frage. Ob dieser Verbrauch auf mikrobielle Aktivität der Mangan-, Eisen und/oder Purpurbakterien in dieser Zone (Lewis & Landing, 1991; Repeta & Simpson, 1991) oder physiko-chemische Prozesse zurückzuführen ist, ist bisher nicht bekannt. Der Aufwärtstransport wird jedoch verhindert, so daß Ammonium als mögliche Quelle für die Bildung des Nitratmaximums auszuschließen scheint (Codispoti et al., 1991).

Obwohl Phosphat im Gegensatz zum Stickstoff nicht mikrobiellen Remineralisierungsprozessen unterzogen ist, zeigte Phosphat einen ähnlichen Abfall innerhalb der Chemokline. Das Phosphat-Minimum bei ca 16,0  $\sigma_t$  wird wahrscheinlich durch Redox-Prozesse gesteuert, in die Eisen- und Mangan-Ionen einbezogen sind (Shaffer, 1986; Spencer & Brewer, 1974). Nach diesen Vorstellungen gelangt reduziertes Eisen ( $Fe^{2+}$ ) sowie vermutlich auch Mangan ( $Mn^{2+}$ ), die unterhalb der Chemokline in gelöster Form und hohen Konzentrationen vorliegen, in die Chemokline und bilden unter Einschluß von Phosphat Oxide, wie im Falle des Eisens das Eisen-Hydroxophosphat (FeOP). Diese Mineralien fallen gravitativ aus und gelangen wieder unterhalb der Chemokline, wo sie im anoxischen Milieu in Lösung gehen und Phosphat freigesetzt wird. Dies erklärt das zweite Phosphatmaximum an der Untergrenze der Chemokline bei 16,2  $\sigma_t$ . Dieser Kreislauf wird durch eine verstärkte Aufwärtsdiffusion von Phosphat durch den gebildeten Gradienten geschlossen (Shaffer, 1986). Die treibende Kraft dieser "Phosphat-Pumpe" sind vermutlich Vertikalbewegungen der Isopyknen, die durch interne Wellen ausgelöst werden. In wie weit die Phosphatverteilung zusätzlich durch die Aktivität der Eisen-, Mangan- und Purpurbakterien beeinflusst wird, ist nicht bekannt.

Die Silikatkonzentration stieg im Gegensatz zu  $NO_3$  und  $PO_4$  kontinuierlich mit der Tiefe an, da Silikat nicht an mikrobiellen Remineralisierungsprozessen beteiligt ist und auch keinen Wechselwirkungen mit Redoxpaaren wie  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  oder  $Mn^{2+}/Mn^{3+}$  unterliegt (Billen et al., 1991).

Neben der Ausdehnung der Chemokline, i.e. suboxischen Zone, im Vergleich zu früheren Messungen, ist ein Anstieg des Nitrat im oberen Teil der Chemokline (Nitrat-Maximum) sowie ein

Abfall der Silikatkonzentration oberhalb der Chemokline festgestellt worden (Codispoti et al., 1991; Saydam et al., 1993). Messungen der ATLANTIS II-Expedition im Jahre 1969 ergaben Nitratkonzentrationen innerhalb des Maximums von 2 - 3  $\mu\text{M}$ . Messungen aus den Jahren 1988 (KNORR-Expedition) und 1991 (BILIM-Expeditionen) zeigten maximale Nitratkonzentrationen zwischen 7 und 9  $\mu\text{M}$  in dieser Zone (Saydam et al., 1993; Tugrul et al., 1992; Codispoti et al., 1991). Maximale Nitratkonzentrationen, die während dieser Ausfahrt festgestellt wurden, lagen bei ca. 6,5  $\mu\text{M}$ , also geringfügig unter den bisher publizierten Daten. Der Anstieg kann vermutlich nicht durch eine theoretisch verstärkt abgelaufene Ammoniumdiffusion durch die Chemokline erklärt werden, da wie bereits erwähnt Ammonium im unteren Teil der Chemokline verbraucht wird (Codispoti et al., 1991). Das Nitrat-Maximum wird daher vermutlich durch die Remineralisation absinkenden und/oder lateral zugeführten organischen Materials sowie durch den lateralen Nitrat-eintrag in das zentrale Becken gebildet.

Codispoti et al. (1991) schätzt den Anstieg des Nitrats im Oberflächenwasserkörper des zentralen Beckens, im Vergleich zu den Messungen aus dem Jahre 1969, auf ca. 100-300 mM/m<sup>2</sup>. Dieser Anstieg resultiert im wesentlichen aus dem Anstieg des Nitrat-Maximums an der oberen Grenze der Chemokline. Die Autoren vermuten, daß die Nährstoff-Frachten der in das Schwarze Meer einmündenden Flüsse eine mögliche Ursache für die angestiegene Nitratkonzentration sein könnte. Die Autoren schätzen weiterhin die mittlere DIN-Konzentration der Flüsse auf 50-100  $\mu\text{M}$  (Meybeck, 1982). Ein Anstieg dieser Konzentration um 24  $\mu\text{M}$ , so die Autoren, würde zu einem Anstieg der gelösten Stickstoff-Nährsalze rein rechnerisch um 0,15  $\mu\text{M}$  pro Liter und Jahr führen (bei einem angenommenen Volumen der Oberflächenschicht von 50.000 km<sup>3</sup> und einem mittleren jährlichen Eintrag von 320 km<sup>3</sup>).

Die Bedeutung der Donau für die veränderten Nährstoffkonzentrationen des zentralen Beckens ist bisher aufgrund fehlender Daten vernachlässigt worden. Die Mediankonzentration von ca. 270  $\mu\text{M}$  des anorganisch gelösten Stickstoffs der Donau (Kap. 4) liegt sehr viel höher als die von Meybeck (1982) und Codispoti et al. (1991) abgeschätzte DIN-Konzentration. Wie in Kapitel 3 erwähnt, ist die Stickstoffkonzentration im Vergleich zu den Messungen aus den 60er Jahren um das Fünffache gestiegen. Geht man von einer erhöhten Konzentration von ca. 210  $\mu\text{M}$  aus, ergäbe dies nach den gleichen Berechnungen, wie sie Codispoti et al. (1991) angestellt haben, eine jährliche Zunahme der gelösten Stickstoff-Nährsalze um 0,9  $\mu\text{M/l}$  im Oberflächenwasserkörper des zentralen Beckens allein durch die Donau. Dies ist sicherlich nur ein theoretischer Wert, da nicht alle Nährstoffe das zentrale Becken erreichen.

Ein weiterer Hinweis auf den unmittelbaren Einfluß der Donau auf biogeochemische Prozesse im zentralen Becken des Schwarzen Meeres ist die gesunkene Silikatkonzentration im Oberflächenwasserkörper des zentralen Beckens (Tugrul et al., 1992). Die Silikatkonzentrationen in der euphotischen Zone, die während der ATLANTIS-Expedition im Jahre 1969 ermittelt wurden, betrugen zwischen 10-15  $\mu\text{M}$ . Während der KNORR- sowie den BILIM-Expeditionen lagen sie immer nahe an der Nachweisgrenze. Die in dieser Arbeit vorgestellten Silikatkonzentrationen bewegten

sich in der euphotischen Zone ebenfalls nur zwischen 0,5 und 1,2  $\mu\text{M}$ . Diese Silikaterschöpfung in der euphotischen Zone könnte auf vorhergehende Diatomeenblüten zurückgeführt werden. Alle gemessenen Silikatkonzentrationen der KNORR-Fahrt ins zentrale Becken, die vom 16. April bis 29 Juli 1988 durchgeführt wurde, der BILIM-Expeditionen in den gesamten südlichen Teil des Schwarzen Meeres, die verteilt über das Jahr von 1987-1991 stattfanden, sowie der eigenen Messungen im Oktober 1992 im nordwestlichen Teil lagen jedoch in diesem geringen Konzentrationsbereich, so daß eine gute Auflösung der Nährstoffkonzentrationen saisonal sowie regional durchaus vorliegen.

Wie in Kap. 3 gezeigt wurde, verringerte sich die Silikatkonzentration in der Donau auf ein Drittel nach dem Bau des Iron Gate I im Jahre 1974. Rein rechnerisch würde die im Vergleich zu den 60er Jahren im Durchschnitt um 120  $\mu\text{M}$  niedriger liegende Silikatkonzentration in der Donau jährlich zu einer Reduzierung von ca. 0,5  $\mu\text{M}/\text{l}$  im Oberflächenwasserkörper des zentralen Beckens führen. Die gemessene Abnahme um ca. 10-15  $\mu\text{M}$  innerhalb von 20 Jahren ist daher, zumindest theoretisch, fast vollständig durch den Einfluß der Donau zu erklären.

Die bisher angestellten Ausführungen zeigen deutlich, daß Nährstoffzusammensetzung sowie deren Konzentrationen zumindest im Oberflächenbereich des zentralen Beckens stark durch die Donau beeinflusst wird. Die aufgezeigten parallel verlaufenden Entwicklungen in der Donau sowie im zentralen Becken sind augenscheinlich. Die sich in der Vertikalen ausbreitenden Chemokline wurde im wesentlichen durch die reduzierte Flußwasserzufuhr durch den Dnestr und Dnepr, die jedoch zusammen gerade 29% des Eintrages der Donau ausmachen, sowie durch erhöhten Einstrom salzreichen Wassers durch den Bosphorus erklärt. In der bisherigen wissenschaftlichen Diskussion ist die Rolle der Eutrophierung des Schwarzen Meeres durch die Donau bisher vernachlässigt worden. Diese soll im in einem abschließenden Kapitel ausführlicher diskutiert werden.

7 Der Nährstofftransport von der Donau bis in das zentralen Becken des Schwarzen Meeres

Bevor die Nährstoffe terrestrischen Ursprungs den Ozean erreichen, passieren sie Flüsse, Seen, Ästuare sowie Küstengewässer. Diese Systeme weisen eine hohe Filterkapazität in Bezug auf diese Nährstoffe auf (Billen et al., 1991). Unter der Filterkapazität ist hier die Eliminierung der Nährstoffe aus dem System durch die Sedimentdeposition und im Falle des Stickstoffs zusätzlich durch die Denitrifikation zu verstehen. Vorgeschaltet sind biologische Transformationsprozesse wie die Aufnahme durch die Primärproduzenten sowie die physiko-chemische Prozesse wie die Adsorption, Ausfällung und Ausflockung.

In diesem letzten Kapitel sollen die in dieser Arbeit aufgezeigten Entwicklungen und Prozesse entlang des Entwässerungsgebietes der Donau (rumänisch/bulgarischer Abschnitt zwischen Iron Gate I und dem Delta) sowie in den Küstengewässern und im zentralen Becken des Schwarzen Meeres zusammenfassend charakterisiert und, so weit wie möglich, budgetiert werden. Einige Abschnitte entlang dieses Weges stellen dabei eine "Black-Box" dar (Donauabschnitt zwischen Iron Gate I und dem Delta, sowie die Küstengewässer). Dennoch sollen, wie im Falle der anderen behandelten Abschnitte, Hypothesen über die Transformationsprozesse der Nährstoffe aufgestellt werden.

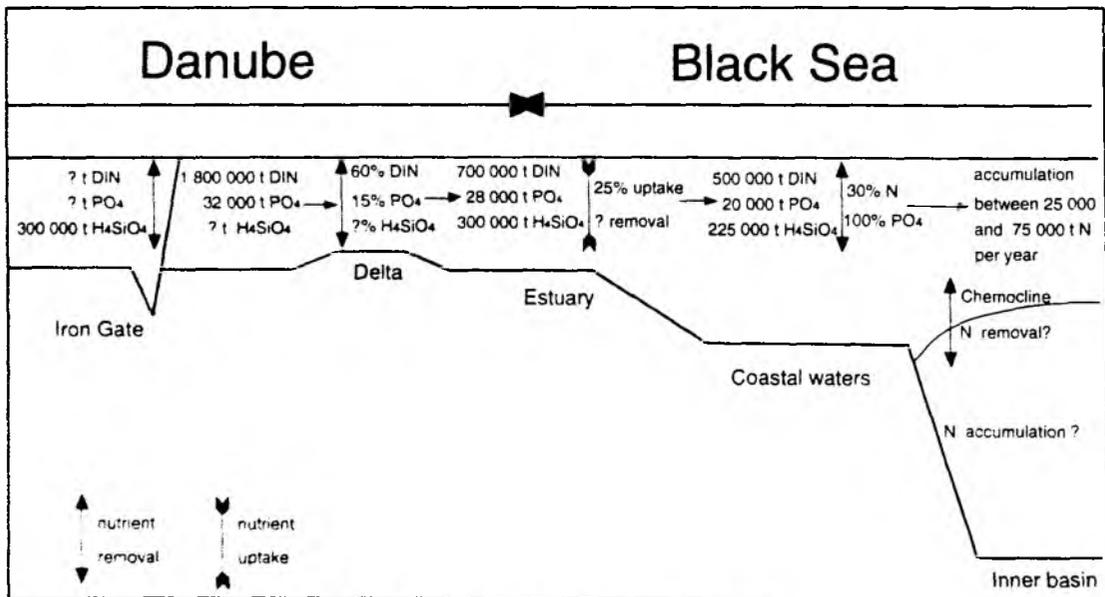


Fig. 71: Overall annual nutrient budget along the Danube Black Sea continuum

In Abb. 71 sind die in dieser Arbeit vorgestellten Budgets des Nährstofftransportes von der Donau bis in das zentrale Becken zusammengefasst.

Demnach stellt das Iron Gate I, als erste Nährstoffsенke im rumänischen Teil der Donau, eine effiziente Silikatsenke dar. Nach der Inbetriebnahme des Staudammes sank die Silikatkonzentration in der Donau sowie in den Küstengewässern drastisch ab, so daß vermutlich die Aufstauung der

Donau und die daraus resultierenden Prozesse hierfür verantwortlich waren. In der Donau sank die Silikatkonzentration um ca. 100  $\mu\text{M}$ . Geht man von einer durchschnittlichen Schüttung der Donau von 210  $\text{km}^3/\text{a}$  aus, so würden die jährliche Silikatfracht um 588 000 t seit Beginn der 70er Jahre abgenommen haben. Geht man weiterhin davon aus, daß diese Silikatabnahme zur Hälfte durch die Ausfällung der Sedimente im Iron Gate I, zur anderen Hälfte durch Diatomeenblüten im Iron Gate I sowie entlang der Donau verursacht werden, ergibt sich bei einem angenommenen Si/N-Verhältnis von Diatomeen von ca. 1,1 (Brzezinski, 1985) und einem N/P-Verhältnis von 16 eine jährliche zusätzliche Aufnahme von ca. 134 000 t Stickstoff sowie ca. 18 000 t Phosphat durch die Primärproduzenten in der Donau. In welchem Umfang die biologischen Transformationsprozesse in dem Stausee daran beteiligt sind, bleibt bisher unbeantwortet.

Zwischen km 850 und km 85 liegen keine Nährstoffdaten der Donau vor, dennoch ist die Filterkapazität in diesem Flußabschnitt mit derjenigen eutrophierter Flüsse wie dem Rhein sicherlich zu vergleichen. Die Filterkapazität der Flüsse für Nährstoffe ist mit dem Gehalt an organischer Substanz korreliert (Billen, 1982; Billen et al., 1990), da in Flüssen die Aufnahme speziell für Stickstoff durch Denitrifizierungsprozesse im Sediment gesteuert wird, die das Nitrat als terminalen Elektronenakzeptor für die Veratmung der organischen Substanz benötigen. Der Rhein, die Weser und die Elbe, mit einer hohen Konzentration organischer Substanz, weisen eine Stickstoff-Filterkapazität zwischen 30 und 50 % auf (Billen, 1991). Berechnungen über die Phosphor-Aufnahmekapazität liegen nicht vor. Es ist davon auszugehen, daß sie unterhalb des Stickstoffs liegt, da Phosphor dem System nicht durch Remineralisierungsprozesse entzogen wird, sondern nur durch Sedimentdeposition.

Die Donau empfängt große Mengen organischen Materials aus städtischen und industriellen Abwässern. Die Filterkapazität liegt daher vermutlich in der selben Größenordnung wie die des Rheins oder der Weser. Um jedoch die genaue Filterkapazität dieses Donauabschnittes abschätzen zu können, sind detaillierte Daten über den Eintrag in die Donau, z.B. durch die einmündenden Flüsse wie den Olt, sowie die Differenz der Nährstoff-Fracht zwischen dem Iron Gate und dem Delta notwendig.

Eine weitere wichtige Nährstoffsенke stellt das Delta dar. Das Donau-Delta ist vermutlich die effizienteste Stickstoffsенke auf dem Weg zwischen dem Iron Gate I und dem zentralen Becken. Vorliegende Abschätzungen der Nährstoff-Fracht der Donau vor Eintritt in das Delta, liegen zwischen 1,2 und 2,6 Millionen t Stickstoff bzw. 18 und 46 000 t Phosphat (Chirea & Gomoiu, 1986). Die Abschätzungen über die Nährstoff-Fracht der Donau nach Verlassen des Deltas bewegen sich für den Fall des Phosphats in der gleichen Größenordnung. Die berechnete Stickstoff-Fracht liegt jedoch um mehr als die Hälfte unter diesen Abschätzungen, zwischen 600 000 und 800 000 t pro Jahr. Diesen Berechnungen zufolge müßten ca. 1,2 Mill. t Stickstoff oder 63% der Fracht im Delta jährlich aufgenommen werden. Da die POM-Konzentration in der Donau saisonal kaum schwankt und die Primärproduktion zumindest im eigentlichen Flußbett zu vernachlässigen ist, scheinen die

aufgenommenen Nährstoffe nicht in Form von POM exportiert zu werden, sondern durch Sedimentdeposition und/oder Denitrifizierungsprozesse dem System entzogen zu werden. Eine Stickstoffeliminierung in dieser Größenordnung ist für einige Seen bekannt (Seitzinger, 1988; Billen et al., 1991). Dabei spielt die Denitrifikation eine weitaus wichtigere Rolle, als die Sedimentdeposition (Seitzinger, 1988). Das Donau-Delta weist eine Vielzahl von Seen und Kanälen auf, in denen das Donauwasser stagniert, die großen Schilfbestände weisen anoxische Verhältnisse auf. Das Donau-Delta ist daher ein für die Denitrifikation klassisches System.

Die in der Größenordnung gleichbleibenden Phosphatkonzentrationen nach dem Passieren des Deltas könnten durch erhöhte Anoxia im Delta nach der einsetzenden Eutrophierung verursacht sein. Unter reduzierten Bedingungen wird Phosphat aus den Sedimenten wieder freigesetzt (Schindler, 1981; Billen et al., 1991). Ein Gleichgewicht zwischen Aufnahme durch die Primärproduzenten und Abgabe nach deren Sedimentation, durch sich einstellende anoxische Verhältnisse, wird die jährliche Phosphatfracht nicht verändern. So wurden für Seen, die reduzierende Sedimente aufweisen, eine Filterkapazität für Stickstoff zwischen 20-70% festgestellt, für Phosphor konnte in diesen Seen jedoch keine Eliminierung durch Sedimentdeposition nachgewiesen werden (Anderson, 1982).

Im Ästuar als weiterer Nährstoffsенke werden vorwiegend durch biologische Transformationsprozesse bis zu 48% der Nährstoffe aufgenommen und in partikuläre Substanz umgewandelt. Da die in dieser Arbeit vorgestellten Messungen aufgrund der extrem guten Wetterbedingungen und damit einhergehend optimalen Wachstumsbedingungen sicherlich maximale Aufnahmen repräsentieren, wurde als Jahresmittel eine Aufnahme von ca. 25% angenommen. Die Filterkapazität für Stickstoff einiger Ästuarer, die ebenfalls hauptsächlich über die Denitrifikation im Sediment abläuft, wird zwischen 30-60% angegeben (Billen et al, 1991). Im Donau-Ästuar scheint innerhalb des Ästuars kaum organisches Material zu sedimentieren. Im Bereich der Ästuar-Front scheint eine erhöhte Sedimentation stattzufinden. Wieviel der partikulären Substanz vor allem im Bereich der Ästuar-Front sedimentiert und damit potentiell durch Denitrifikation aus dem System entzogen werden kann, kann aufgrund der in dieser Arbeit dargestellten ersten Sinkstoff-Fallen Ergebnisse noch nicht abgeschätzt werden. Über die Filterkapazität des Donau-Ästuars, i.e. die Eliminierung der Nährstoffe, sind daher keine Aussagen zu treffen. Im Bereich des Amazonas-Ästuars, das wie die Donau ein äußeres Ästuar darstellt und dessen Produktionsregime wie in dieser Arbeit gezeigt werden konnte vergleichbar ist, wird von einer Stickstoff-Eliminierung von über 60% berichtet (Billen et al., 1991).

Ein Teil des im Donau-Ästuar gebildeten partikulären organischen Materials und ca. 75% der Nährstoffe erreichen jedoch die Küstengewässer. Wie aus den historischen Datensätzen hervorgeht, sind in den 70er und 80er Jahren massive Blüten, und anschließend daran anoxische Verhältnisse in den bodennahen Wasserschichten entlang der rumänischen Küste aufgetreten. Es kann daher davon ausgegangen werden, daß der rumänische Schelf eine weitere effiziente Nährstoffsенke

darstellt. Wieviel der partikulären organischen Substanz, die im Ästuar und in den Küstengewässern produziert wird, auf dem Schelf sedimentiert bzw. bis in das zentrale Becken transportiert wird, ist bisher unerforscht.

In eutrophierten Küstengewässern wie der Ost- oder Nordsee wird ca. 20% des jährlichen Stickstoff-Eintrages dem System durch Denitrifikationsprozesse entzogen (Kähler, 1990; Billen, 1978). Die Denitrifikation könnte aufgrund der häufig aufgetretenen Anoxia der bodennahen Wasserkörper im Bereich des nordwestlichen Schelfes des Schwarzen Meeres geringer sein als in der Ost- und Nordsee. Durch die Anoxia wird die Nitrifikation an der Sedimentoberfläche inhibiert, die Denitrifikation somit substratlimitiert (Kähler, 1990). Weitere 10 % werden in diesen Gebieten durch Sedimentdeposition dem System entzogen (Wollast, 1991; Kähler, 1990), so daß ca. 30% des jährlich fluvialen Stickstoffeintrages im Schelfbereich entzogen werden könnten.

Die Filterkapazität der Schelfgebiete des nordwestlichen Schwarzen Meeres für Phosphat liegt vermutlich weit über derjenigen des Stickstoffs, da durch das hohe N/P-Verhältnis der Donau von im Mittel 61 die Küstengewässer vermutlich phosphatlimitiert sind. Die Aufnahmekapazität für Silikat ist vermutlich ebenfalls hoch aufgrund der bereits beschriebenen enormen Diatomeenblüten vor allem im Frühjahr. Eine Quantifizierung dieser Filterkapazität ist für Phosphat bisher nicht vorgenommen worden, kann jedoch aus der unterschiedlichen Entwicklung der Nitrat- und Phosphatkonzentrationen im zentralen Becken abgeschätzt werden.

Nach den Berechnungen von Codispoti et al. (1991) ist die Nitratkonzentration im zentralen Becken zwischen 100-300 mM/m<sup>2</sup> angestiegen. Bei einer angenommenen Fläche des zentralen Beckens von 350 000 km<sup>2</sup> ergäbe dies eine Zunahme zwischen 500 000 und 1,5 Mill. t Stickstoff im Oberflächenwasserkörper des Schwarzen Meeres. Das Zeitintervall dieses Anstieges wird auf ca. 20 Jahre geschätzt und dabei mit dem Einsetzen der Eutrophierung zu Beginn der 70er Jahre in der Donau und den Küstengewässern gleichgesetzt. Daraus errechnet sich eine jährliche Stickstoff-Akkumulation von ca. 50 000 t im Oberflächenwasserkörper des zentralen Beckens.

Im Gegensatz zum Stickstoff ist die Phosphatkonzentration innerhalb der Chemokline des zentralen Beckens nicht angestiegen. Die angestiegenen Phosphatfrachten der Donau scheinen das zentrale Becken nicht zu erreichen. Dies würde bedeuten, daß im Bereich des nordwestlichen Schelfes aufgrund des extrem hohen (und durch die Eutrophierung nochmals erhöhten) N/P-Verhältnisses der einmündenden Flüsse eine Phosphatlimitation vorliegen würde, wodurch das Phosphat in diesem Bereich vollständig aufgebraucht würde. Für das beobachtete angestiegene Nitratmaximum im oberen Teil der Chemokline würde dieses heißen, daß sein Ursprung nicht im partikulären organischen Material, das auf dem Schelf gebildet wurde, zu suchen ist, sondern auf organisches Material zurückzuführen ist, das im zentralen Becken gebildet wurde. Nach dieser Vorstellung gelangte, nachdem das Phosphat auf dem Schelf aufgebraucht worden ist, der restliche Stickstoff in das zentrale Becken, das vermutlich stickstofflimitiert ist, und erhöhte hier die Primärproduktion. Das angestiegene Nitratmaximum im oberen Bereich der Chemokline ist also vermutlich auf die

Remineralisation im zentralen Becken gebildeter organischer Substanz sowie dem verstärkten lateralen DIN-Eintrag des nordwestlichen Schelfes zurückzuführen. Die auf dem Schelf gebildete partikuläre organische Substanz sedimentiert hier vermutlich fast vollständig.

Neben der Donau münden noch der Dnepr und Dnestr in den nordwestlichen Teil des Schwarzen Meeres. Diese Flüsse weisen ähnliche Nährstoffkonzentrationen wie die Donau auf. Die zeitliche Entwicklung des Anstieges ist ebenfalls zu vergleichen (Tolmazin, 1985a). Sie transportieren vermutlich ca. 100 000 t Stickstoff in das Schwarze Meer. Da die Donau, der Dnepr und der Dnestr ca. 87% des gesamten Flußwassereintrages stellen (der Don wurde hier vernachlässigt, da er ins Azowsche Meer mündet) ist vermutlich hier der Hauptgrund für die angestiegene Stickstoffkonzentration im Oberflächenwasserkörper des zentralen Beckens zu suchen. Die parallele Entwicklung der Silikatkonzentration in der Donau und im Oberflächenwasserkörper des zentralen Beckens ist ein weiterer Hinweis auf die enge Kopplung dieser Systeme.

500 000 t Stickstoff gelangen jährlich aus dem Donau-Ästuar in das Schwarze Meer, ein Anstieg um ca. 400 000 t seit Beginn der Eutrophierung. Geht man davon aus, daß die Verhältnisse im Falle des Dnepr und Dnestr ähnlich sind, kommen nocheinmal ca. 50 000 t jährlich, die zusätzlich seit Beginn der Eutrophierung in das Schwarze Meer transportiert werden, hinzu (hier wird auch eine 25% Aufnahme in den jeweiligen Ästuaren angenommen sowie eine Verfünffachung der Stickstoffkonzentration). 10% dieses zusätzlichen Eintrages akkumulieren laut dieser Berechnungen pro Jahr im Oberflächenwasser des zentralen Beckens. 30% werden durch Denitrifikation und Sedimentdeposition aus dem System entfernt, wenn man ähnliche Verhältnisse wie in anderen eutrophierten Küstengewässern annimmt. Über den Verbleib der restlichen 60% oder 240 000 t pro Jahr können nur Vermutungen angestellt werden.

Ein hypothetischer Anstieg im Tiefenwasser des zentralen Beckens ist sicherlich meßtechnisch nicht nachweisbar. Gelängen die gesamten 240 000 t in das zentrale Becken würde dieses in 20 Jahren und einem angenommenen Volumen des Tiefenwasserkörpers von 500 000 km<sup>3</sup> eine Zunahme um gerade 0,7 µM bedeuten, die bei einer Hintergrundkonzentration von > 100 µM Ammonium nicht nachweisbar sind. Bei einer angenommenen erhöhten Primärproduktion im zentralen Becken des Schwarzen Meeres durch die angestiegenen Stickstoff-Frachten vor allem der Donau müßten sich auch die Sedimentationsraten erhöht haben. Da weder Primärproduktionsmessungen noch Sedimentationsraten über Sinkstoff-Fallen zur Zeit vor der Eutrophierung vorliegen, scheint die einzige Möglichkeit der Validierung dieser Hypothese eine Analyse der Sedimente.

Eine weitere mögliche Stickstoffsенke könnte die Chemokline sein. Da die Nitratkonzentration im oberen Teil der Chemokline angestiegen ist, ist aufgrund der durch die Eutrophierung zu erwartenden auch erhöhten Konzentration organischen Materials eine verstärkt ablaufende Denitrifizierung wahrscheinlich. Die bereits erwähnte Ausdehnung der suboxischen Schicht im zentralen Bereich des Schwarzen Meeres könnte ein zusätzlicher Hinweis auf eine erhöhte Primär-

produktion und anschließender Remineralisation im Bereich der Chemokline sein. Eine genaue Quantifizierung ist aufgrund fehlender Messungen bisher jedoch nicht möglich.

Der in dieser Arbeit vorgestellte Nährstoff-Transport von der Donau bis in das zentrale Becken des Schwarzen Meeres zeigt sehr deutlich, daß die Donau in einem wesentlichen Ausmaß an der Eutrophierung des Schwarzen Meeres beteiligt ist. Die fluviale Eutrophierung wird zu mehr als 50% von ihr verursacht. Die weitere Erforschung der Schlüsselstellen dieses Nährstofftransportes, das Iron Gate I, das Delta sowie das Donau-Ästuar, die wie in dieser Arbeit gezeigt werden konnte enorme Filter für diese Nährstoffe darstellen, scheinen dringend erforderlich, um notwendige Maßnahmen zur Reduzierung der Nährstoffeinträge einleiten zu können. Wird die Assimilationskapazität der natürlichen Vorflutersysteme Delta sowie Ästuar durch weitere Nährstoff- bzw. Schadstoff-Einleitungen überschritten bzw. eingeschränkt, würde die Nährstoffbelastung des Schwarzen Meeres durch die Flüsse um ca. das Doppelte zunehmen.

### Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es, den Transport und Verbleib der Nährstoffe vom Einzugsgebiet der Donau bis in das zentrale Becken des Schwarzen Meeres zu untersuchen. Dazu wurden historische Daten rumänischer Wissenschaftler ausgewertet sowie Felduntersuchungen vor allem im Donau-Ästuar und im zentralen Becken des Schwarzen Meeres durchgeführt.

Die Evaluation der historischen Datensätze ergab, daß die Donau jährlich zwischen 600 000 und 800 000 Tonnen Stickstoff, zwischen 18 000 und 32 000 Tonnen Phosphat sowie 150 000 und 380 000 Tonnen Silikat in das Schwarze Meer transportiert. Die Frachten am gelöstem anorganischem Stickstoff bzw. Phosphat in der Donau sind im Vergleich zu früheren Messungen um das fünf- bzw. dreifache angestiegen. Hauptverantwortlich für den Anstieg dieser Nährstoffe sind anthropogene Einträge. Die Silikatfracht der Donau ist dagegen auf ein Drittel gesunken. Die Verringerung ist vor allem auf die Inbetriebnahme eines Stausees (Iron Gate I), in dem ca. ein Drittel der gesamten Sedimentfracht sedimentiert, zurückzuführen. Dieser Stausee ist eine effiziente Nährstoffs Senke vor allem für Silikat. Eine weitere wichtige Schlüsselstelle für den Nährstofftransport stellt das Donau-Delta dar, in dem nach den vorliegenden Daten die Hälfte der Stickstoff-Frachten der Donau vermutlich durch Denitrifizierungsprozesse eliminiert werden. Das Delta stellt somit eine effiziente Stickstoffs Senke dar.

Die jährliche Fluktuation der Nährstoffkonzentrationen in der Donau wird durch die Schüttung der Donau bestimmt. Die Konzentrationen liegen generell im Frühjahr nach der einsetzenden Eisschmelze und damit einhergehend höherer Schüttung höher als im Sommer, bei minimaler Schüttung. Die maximalen Nährstoffkonzentrationen eilten der maximalen Schüttung um ca. einen Monat voraus, was durch einen Auswaschungseffekt zu erklären ist.

Als Folge der Eutrophierung sind in rumänischen Küstengewässern massive Phytoplanktonblüten aufgetreten, die zu einer Abnahme der benthischen Biomasse um ca. die Hälfte führten. Der Anstieg der Stickstoffkonzentrationen und die Verringerung der Silikatkonzentrationen liegt in der gleichen Größenordnung wie in der Donau. Die Phosphatkonzentration hat in den rumänischen Küstengewässern durch direkte Einleitung durch eine Düngemittelfabrik bis auf das 18fache im Vergleich zu früheren Messungen zugenommen.

Auf insgesamt acht Ausfahrten in das Donau-Ästuar wurde das Primärproduktionsregime dieses Ästuars näher untersucht. Die Nährstoffverteilung im Donau-Ästuar ist aufgrund ausreichender Lichtverhältnisse vor allem biologisch kontrolliert. Das Primärproduktionsregime ähnelt demjenigen des Amazonas-Ästuars. Im Donau-Ästuar werden bis zu 45% der Nährstoffe durch die Primärproduzenten während des Vermischungsprozesses aufgenommen und in partikuläre organische Substanz umgewandelt. Innerhalb des Ästuars scheint nur wenig Material zu sedimentieren (die tägliche Sedimentationsrate beträgt <1% des Bestandes der Wassersäule), im Bereich der Ästuar-

Front scheint eine erhöhte Sedimentation stattzufinden (> 5% des Bestandes der Wassersäule). Wieviel der partikulären organischen Substanz letztendlich im Donau-Ästuar verbleibt, läßt sich aufgrund dieser ersten Sinkstoff-Fallen Untersuchungen nicht sagen. Welcher Anteil der Nährstofffrachten durch Sedimentdeposition bzw. Denitrifikation aus dem System entzogen werden, läßt sich daher noch nicht abschätzen.

Die langfristige Entwicklung der Nährstoffkonzentrationen im zentralen Becken des Schwarzen Meeres weist deutliche Parallelen zu der Entwicklung in der Donau auf. Die Konzentrationen des gelösten anorganischen Stickstoffs sind gegenüber Messungen, die in den 60er Jahren durchgeführt wurden, deutlich erhöht. Im Oberflächenwasserkörper des zentralen Beckens akkumulieren jährlich ca. 50 000 Tonnen Stickstoff. Diese Entwicklung ist vermutlich größtenteils auf die erhöhten Nährstoffeinträge der Donau zurückzuführen. Die Phosphatkonzentration im zentralen Becken ist hingegen nicht angestiegen. Der Anstieg der Stickstoffkonzentration ist daher vermutlich auf den lateralen Eintrag von gelöstem anorganischem Stickstoff und/oder im zentralen Becken gebildeter organischer Substanz zurückzuführen. Das in den Küstengewässern des nordwestlichen Schelfes produzierte partikuläre organische Material sedimentiert hier vermutlich fast vollständig. Die gesunkene Silikatkonzentration im Oberflächenwasserkörper des zentralen Beckens läßt sich vollständig durch die verringerte Silikatfracht der Donau erklären.

## 9 Literatur

- Allredge, A.L., and Cohen, Y. (1987): Can microscale chemical patches persist in the sea? Microelectrode study of marine snow, fecal pellets.-In: *Science* **235**: 689-691.
- Almazov, N. M. (1961): Stok rastverennykh solej i biogennykh veschestv kotorye vynoseatsya rekami USSR v. Chernoe More. *Naukovi Zapiski Odes. Biol. St., Kiev* **3**, 99-107.
- Anderson, J.M. (1982): Effect of NO<sub>3</sub> concentration in lake water on phosphate release from the sediments.-In: *Water Res.* **16**: 1119-1126.
- Aston, S.R. (1980): Nutrients, dissolved gases, and general biogeochemistry in estuaries.-In: *Chemistry and Biogeochemistry of Estuaries* (Olausson, E. & Cato, I. eds.), Wiley & Sons: 233-262.
- Bacescu, M., Müller, G.I. and Gomoiu, M.T. (1971). Cercetari de ecologie bentala in Marea Neagra - Analiza cantitativa, calitativa si comparata a faunei bentale pontice.-In: *Ecologie Marina* **4** ( Bacescu, M. ed.), Editura Academiei Republicii Socialiste Romania, Bucuresti, 357 pp.
- Bacon, M.P. (1989): Measurements of settling particle flux in the ocean.-In: *Sediment Trap Technology and Sampling*, U.S. GOFs Planning Report **10**: 87-91.
- Balkas, T. (1990): State of the environment in the Black Sea region.-In: *UNEP Regional Seas Report No. 124*, 41 pp.
- Bannister, T.T. (1974a): Production equations in terms of chlorophyll concentration quantum yield, and upper limit production.-In: *Limnol. Oceanogr.* **19**, No. 1: 1-12.
- Bannister, T.T. (1974b): A general theory of steady state phytoplankton growth in a nutrient saturated mixed layer.-In: *Limnol. Oceanogr.* **19**, No. 1: 13-30.
- Bennekou, A.J. van, Berger, G.W., Helder, W., De Vries, R.T.P. (1978): Nutrient distribution in the Zaire Estuary and River Plume.-In: *Neth. J. Sea Res.* **12** (1/4): 296-323.
- Bien, G.S. and Thomas, W.H. (1958): The removal of soluble silica from fresh water entering the sea.-In: *Geochim. Cosmochim. Acta* **14**: 35-54.
- Biggs, R.B. and Cronin, E.L. (1981): Special characteristics of estuaries.-In: *Estuaries and Nutrients* (Neilson, B.J. and Cronin, E.L. eds.), Humana Press: 3-23.
- Billen, G. (1982): An idealized model of nitrogen recycling in marine sediments.-In: *American Journal of Science* **282**: 512-551.
- Billen, G. (1990): N-budget of the major rivers discharging into the continental coastal zone of the North Sea: the nitrogen paradox.-In: *EEC Workshop on eutrophication and algal blooms in North Sea coastal zones, the Baltic and adjacent areas: Prediction and assessment of prevention actions* (Lancelot, C., Billen, G. and Barth, H. eds.), Water pollution report research reports **No. 12**, Brussels: Commission of the European Communities (EUR 1219 OEN): 153-171.
- Billen, G., Lancelot, C. and Meybeck, M. (1991): N, P, and Si retention along the aquatic continuum from land to ocean.-In: *Ocean Margin Processes in Global Change* (Mantoura, R.F.C., Martin, J.-M. and Wollast, R. eds.), Wiley & Sons: 19-44.
- Bodeanu, N. (1987-88): Structure et dynamique de l'algoflore unicellulaire dans les eaux du littoral roumaine de la Mer Noire.-In: *Cercetari Marine* **20/21**: 19-250.
- Bodeanu, N. (1993): Microbial blooms in the romanian area of the Black Sea and contemporary eutrophication conditions.-In *Toxic Phytoplankton Blooms in the Sea* (Smayda, T.J. and Shimizu, Y. eds.), Elsevier : 203-209.
- Bologa, A. and Frangopol, P.T. (1979): The use of <sup>14</sup>C Method by liquid scintillation counting for estimating planktonic primary productivity off the romanian Black Sea coast.-In: *Cercetari Marine* **12**: 81-86.
- Bologa, A., Burlakova, Z.P., Tchmyr, V.D. and Kholodov, V.I. (1985): Distribution of chlorophyll *a*, phaeophytin *a* and primary production in the western Black Sea (May, 1982).-In: *Cercetari Marine* **18**: 97-115.
- Bologa, A. (1986): Planctonic primary productivity of the Black Sea: A review.-In: *Thalassia Jugoslavica* **22**: 1-22.
- Bologa, A. (1991): Country profile: Romania. International Workshop on the Black Sea: Focus on the Western Black Sea Shelf. Varna, Bulgaria 30 September - 4 October 1991.
- Bowden, K.F. (1980): Physical factors: Salinity, temperature, circulation and mixing processes.

- In: Chemistry and Biogeochemistry of Estuaries (Olausson, E. and Cato, I. eds.), Wiley & Sons: 37-70.
- Bowman, M.J. (1988): Estuarine fronts.-In: Hydrodynamics of Estuaries I (Kjerfve, B., ed.), CRC Press: 85-132.
- Brandt, S.B. (1993): The effect of thermal fronts on fish growth: a bioenergetics evaluation of food and temperature.-In: Estuaries **16**, No. 1: 142-159.
- Brewer, P.G. and Murray, J.W. (1973): Carbon, nitrogen and phosphorus in the Black Sea.-In: Deep-Sea Res. **20**: 803-818.
- Brzezinski, M.A. (1985): The Si:C:N ratio of marine diatoms: interspecific variability and effect of some environmental variables.-In: Journal of Phycology **21**: 347-357.
- Buesseler, K.O., Livingston, H.D., Ivanov, L. and Romanov, A. (1994): Stability of the oxic-anoxic interface in the Black Sea.-In: Deep-Sea Res. **41**, No.2: 283-296.
- Buijs, P. (1991): Evaluation of the international water quality monitoring programme. Background document prepared for the technical experts meeting of the environment management programme for the Danube river basin. Sofia, Bulgaria 23-25 September 1991. International center of water studies, Amsterdam, 52 pp.
- Burton, J.D. (1976): Basic properties and processes in estuarine chemistry.-In: Estuarine Chemistry (Burton, J.D. & Liss, P.S. eds.), Academic Press: 1-36.
- Butler, E.I. and Tibbitts, S. (1972): Chemical survey of the Tamar Estuary I. Properties of the waters.-In: J. Mar. Biol. Ass. U.K. **52**: 681-699.
- Byrantsev, V.A., Fashchuck, D.Y., Ayzatullin, T.A., Bagotskiy, S.V and Leonov, A.V. (1988): Variation in the upper boundary of the hydrogen sulfide zone in the Black Sea: analysis of field observations and modeling results.-In: Oceanology **10**: 141-143.
- Caddy, F. and Griffith, R.C. (1990): A perspective on recent fishery-related events in the Black Sea.-In: General Fisheries Council for the Mediterranean, Studies and Reviews **63**, Rome, FAO: 43-71.
- Cadee, G.C. and Hegeman, J. (1974): Primary production of phytoplankton in the Dutch Wadden Sea.-In: Neth. J. Sea Res. **8**: 240-259.
- Cadee, G.C. (1975): Primary production off the Guyana Coast.-In: Neth. J. Sea Res. **9** (1): 128-143.
- Cadee, G.C. (1978): Primary productivity and chlorophyll in the Zaire River, Estuary and Plume.-In: Neth. J. Sea Res. **12** (3/4): 368-381.
- Cadee, G.C. (1984): Particulate and dissolved organic carbon and Chlorophyll *a* in the Zaire River, Estuary and Plume.-In: Neth. J. Sea. Res. **17** (2-4): 426-440.
- Carritt, D.E. and Goodgal, S. (1954): Sorption reactions and some ecological implications.-In: Deep-Sea Res. **1**: 224-243.
- Chirea, R. and Gomoiu, M.T. (1986): Some preliminary data on the nutrient influx into the western Black Sea.-In: Cercetari Marine **19**: 171-187.
- Chirila, V. (1965): Observatii asupra conditiilor physico-chimice ale Marii Neagre la Mamaia in anii 1959-60.-In: Ecologie Marina **1** (Bacescu, M. ed.), Editura Academiei Republicii Socialiste Romania, Bucuresti: 139-185.
- Cifuentes, L.A., Schemel, L.E. and Sharp, J.H. (1991): Qualitative and numerical analyses of the effect of the river inflow on mixing diagrams in estuaries.-In: Estuar. Coastal Shelf Sci. **30**: 411-427.
- Cloern, J.E. (1987): Turbidity as a control on phytoplankton biomass and productivity in estuaries. -In: Cont. Shelf Res. **7**: 1367-1381.
- Cociasu, A. and Popa, L. (1980): Observation sur l' evolution des principaux parametres physico-chimiques de l' eau marine de la zone Constanta.-In: Cercetari Marine **13**: 51-61.
- Cociasu, A., Popa, L. and Dorogan, L. (1983): Modification survenues dans la dynamique de l' oxygene des eaux marines littorales Roumaines.-In: Cercetari Marine **16**: 39-54.
- Cociasu, A., Dorogan, L., Humborg, C. and Popa, L.: Long-term ecological changes in romanian coastal waters of the Black Sea (submitted to Marine Pollution Bulletin).
- Codispoti, L.A., Friederich, G.E., Murray, J.W. and Sakamoto, C.M. (1991): Chemical variability in the Black Sea: Implications of continous vertical profiles that penetrated the oxic/anoxic interface.-In: Deep-Sea Res. **38** Suppl. 2: 691-710.
- Cole, B.E. and Cloern, J.E. (1984): Significance of biomass and light availability to

- phytoplankton productivity in San Francisco Bay.-In: *Mar. Ecol. Prog. Ser.* **17**: 15-24.
- Cole, B.E. and Cloern, J.E. (1987): An empirical model for estimating phytoplankton productivity in estuaries.-In: *Mar. Ecol. Prog. Ser.* **36**: 299-305.
- Curtin, T.B. and Legeckis, R.V. (1986): Physical observation in the plume region of the Amazon River during peak discharge-I. Surface variability.-In: *Cont. Shelf Res.* **6**, No. 1/2: 31-35.
- Davis, S.N. (1964): Silica in streams and ground water.-In: *Amer. J. Sci.*, **262**: 870-891.
- Day, J.W., Hall, C.A.S., Kemp, W.M. and Yanez-Abrancibia, A. (1989): *Estuarine Ecology*, Wiley & Sons, 558 pp.
- Degens, E.T. and Heckey, R.E. (1973): Paleoclimatic reconstruction of late Pleistocene and Holocene based on biogenic sediments from the Black Sea and a tropical african lake.-In: *Coll. Intern. C.N.R.S.* **219**: 1-12.
- Demaison, G.J. and Moore, G.T. (1980): Anoxic environments and oil source bed genesis.-In: *Am. Assoc. Pet. Geol. Bull.* **64**: 1179-1209.
- Denant, V. and Saliot, A. (1990): Seasonal variations of nutrients ( $\text{NO}_3$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NH}_4$ ,  $\text{PO}_4$  and  $\text{Si}(\text{OH})_4$ ) and suspended matter in the Rhone Delta, France.-In: *Oceanologica Acta* **13**, No. 1: 47-52.
- Deuser, G.W. (1974): Evolution of anoxic conditions in the Black Sea during Holocene.-In: *The Black Sea-Geology, Chemistry, and Biology. Mem. Am. Assoc. Pet. Geol.* **20**: 133-136.
- Dionne J.C. (1963): Towards a more adequate definition of the St. Lawrence estuary.-In: *Zeitschrift für Geomorphologie* **7** (1): 36-44.
- Dowidar, N.N. and Mostafa, H.N. (1983): Phytoplankton biomass and phytoplankton primary production in the south eastern Mediterranean off the Egyptian Coast.-In: *Rapp.-P.-V.-Reun.-CIESM.* **28**, No. 9: 85-88.
- Duinker, J.C. (1980): Suspended matter in estuaries: Adsorption and desorption processes.-In: *Chemistry and Biogeochemistry of Estuaries* (Olausson, E. and Cato, I. eds.), Wiley & Sons: 121-151.
- Dyer, K.R. (1986): *Coastal and estuarine sediment dynamics*. Wiley & Sons, 342 pp.
- Eisma, D. and Bennekoum, A.J. van (1978): The Zaire River and Estuary and the Zaire outflow in the Atlantic Ocean.-In: *Neth. J. Sea Res.* **12** (3/4): 255-272.
- Edmond, J.M., Boyle, E.A., Grant, B. and Stallard, R.F. (1981): The chemical mass balance in the Amazon Plume I: The nutrients.-In: *Deep-Sea Res.* **28 A**, No. 11: 1229-1374.
- Edwards, A.M.C. and Liss, P.S. (1973): Evidence for buffering of dissolved silicon in fresh waters.-In: *Nature* **243**: 341-342.
- Ehrhardt, M. (1983): Determination of particulate organic carbon and nitrogen.-In: *Methods of Sea Water Analysis* (Graßhoff, K., Erhardt, M. and Kremling, K. eds.), Verlag Weinheim Chemie: 215-220.
- Fairbridge, R.W. (1980): The estuary: its definition and geodynamic cycle.-In: *Chemistry and Biogeochemistry of Estuaries* (Olausson, E. and Cato, I. eds.), Wiley & Sons: 1-35.
- Fanning, K.A. and Pilson, M.E.,Q. (1973): The lack of inorganic removal of dissolved silica during river ocean mixing.-In: *Geochim. Cosmochim. Acta* **37**: 2405-2415.
- Fashchuck, D.Y. and Ayzatullin, T.A. (1986): A possible transformation of the anaerobic zone of the Black Sea.-In: *Oceanology* **26**: 171-178.
- Fast, T., Gätje, C., Kies, L., McMahon, T., Patching, J., Raine R. and Seelig, A. (1990): Plant biomass and primary production in the Elbe and Shannon Estuaries.-In: *Biogeochemical Cycles in two Major European Estuaries: The Shanelbe project* (Kausch, H., Wilson, J.G. and Barth, H. eds.), Water pollution research report **15**, Commission of the European Communities: 58-69.
- Fenchel, T. and Blackburn, T.H. (1979): The nitrogen cycle.-In: *Bacteria and Mineral Cycling* (Fenchel, T. and Blackburn, T.H. eds.), Academic Press: 101-126.
- Finenko, Z.Z. (1991): The eutrophication of the Black Sea waters. Paper presented at the Symposium: Ecological Problems and Economical Prospects of the Black Sea, Istanbul, Turkey, 16-18 September 1991.
- Fisher, T.R., Harding, L.W.H., Sanley, D.W. and Ward, L.G. (1988): Phytoplankton, nutrients and turbidity in the Chesapeake, Delaware and Hudson Estuaries.-In: *Estuar. Coastal Shelf Sci.* **27**: 61-93.

- Fox, L.E., Sager, S.L. and Wofsy, S.C. (1985): Factors controlling the concentration of soluble phosphorus in the Mississippi Estuary.-In: *Limnol. Oceanogr.* **30**: 826-832.
- Fox, L.E., Sager, S.L. and Wofsy, S.C. (1986): The chemical control of soluble phosphorus in the Amazon Estuary.-In: *Geochim. Cosmochim. Acta* **50**: 783-794.
- Garvine, R.W., Monk, J.D. (1974): Frontal structure of a river plume.-In: *Journal of Geophysical Research* **79**, No. 15: 2251-2259.
- Garvine, R.W. (1974): Dynamics of small-scale oceanic fronts.-In: *Journal of Physical Oceanography* **4**: 557-569.
- Gibbs, R.J. (1972): Water chemistry of the Amazon River.-In: *Geochim. Cosmochim. Acta* **36**: 1061-1066.
- Ghidrometeoizdad (Hydrometeorological publication series, Kiev) (1959): *Rukovodstvo Po Morsrim Ghidronimiceskjm Issledovaniam*.
- Goldman, J.C., McCarthy, J.J. and Peavy, D.G. (1979): Regulation of growth efficiency and ammonium regeneration in bacteria by substrate C:N ratio.-In: *Limnol. Oceanogr.* **32**: 1239-1252.
- Gomoiu, M.-T. (1985): On the productive potential of the Benthos from the romanian continental shelf of the Black Sea.-In: *Cercetari Marine* **18**: 191-200.
- Gomoiu, M.-T. and Tiganus, V. (1990): Elements pour connaissance de l'état et de l'évolution des communautés benthiques de l'ouest de la Mer Noire.-In: *Rapp. Comm. int. Mer Medit.* **32** (1): 24.
- Graf, G., Schulz, R., Peinert, R., Meyer-Reil, L.A. (1983): Benthic response to sedimentation events during autumn to spring at a shallow water station in the western Kiel Bight I. Analysis of processes on a community level.-In: *Mar. Biol.* **77**: 235-246.
- Graßhoff, K. (1975): The hydrochemistry of landlocked basins and fjords.-In: *Chemical Oceanography 2* (Riley, J.P. and Skirrow, G. eds.), Academic Press: 455-597.
- Graßhoff, K., Erhardt, M. and Kremling, K. (1983): *Methods of Seawater Analysis*, Weinheim Chemie, 419 pp.
- Harder, H. (1965): Experimente zur "Ausfällung" der Kieselsäure. *Geochim. Cosmochim. Acta* **29**: 429-442.
- Harding, L.W., Meeson, B.W. and Fisher, T.R. (1986): Phytoplankton production in two east coast estuaries: Photosynthesis-light functions and patterns of carbon assimilation in Chesapeake and Delaware Bays.-In: *Estuar. Coastal Shelf Sci.* **23**: 773-806.
- Honjo, S., Hay, B.J., Manganini, S.J., Asper, V.L., Degens, E.T., Kempe, S., Ittekkot, V., Izdar, E., Konuk, Y.T. and Benli, H. (1987): Seasonal cyclicity of lithogenic particle fluxes at a southern Black Sea sediment trap station.-In: *Particle flux in the ocean* (Degens, E.T., Izdar, E. and Honjo, S. eds.), *Mitt. Geol.-Pal. Inst. Univ. Hamburg* **62**: 19-39.
- Imbrie, J., Hays, J.D., Martinson, D.G., McIntyre, A., Mix, A.C., Morley, J.J., Pisias, N.G., Prell, W.L. and Shackleton, N.J. (1984): The orbital theory of Pleistocene climate: Support from a revised chronology of the marine  $\delta^{18}\text{O}$  record.-In: *Milankovitch and climate I* (Berger, A.L. ed.), Reidel Dordrecht, 269-305.
- Jeffrey, S.W. and Humphrey, G.F. (1975): New spectrophotometric equations for determining chlorophylls *a*, *b*, *c*<sub>1</sub>, *c*<sub>2</sub> in higher plants and phytoplankton.-In: *Biochem. Physiol. Pfl.* **167**: 191-194.
- Jørgensen, B.B., Fossing, H., Wirsén, C.O. and Jannasch, H.W. (1991): Sulfide oxidation in the anoxic Black Sea chemocline.-In: *Deep-Sea Res.* **38 Suppl. 2**: 1083-1103.
- Kähler, P. (1990): Denitrifikation in marinen Küstensedimenten. *Berichte aus dem Institut für Meereskunde an der Christian-Albrechts-Universität Kiel* **199**, 89 pp.
- Karl, D.M. and Knauer, G.A. (1991): Microbial production and particle flux in the upper 350 m of the Black Sea.-In: *Deep-Sea Res.* **38 Suppl. 2**: 921-942.
- Kemp, W.M. (1989): Estuarine chemistry.-In: *Estuarine Ecology* (Day, J.W., Hall, C.A.S., Kemp, W.M. and Yanez-Abracibia, A. eds.): 79-143.
- Kempe, S., Liebezeit, G. and Dierks, A.-R. (1989): Water balance in the Black Sea.-In: *Nature* **346**: 419.
- Kempe, S., Pettine, M. and Gauweit, G. (1991): Biochemistry of European Rivers.-In: *Biochemistry of Major World Rivers* (Degens, E.T., Kempe, S. and Richey, J. eds.), *SCOPE Report*, Wiley & Sons: 169-211.

- Kester, D.R. and Pytkowicz, R.M. (1967): Determination of the apparent dissociation constants of phosphoric acid in sea water.-In: *Limnol. Oceanogr.* **12**: 243-252.
- Kjerfve, B. (1989): Estuarine geomorphology and physical oceanography.-In: *Estuarine Ecology* (Day, J.W., Hall, C.A.S., Kemp, W.M. and Yanez-Abrancibia, A. eds.), Wiley & Sons: 47-78.
- Kleppel, G.S. (1988): Plant and animal pigments as trophodynamic indicators.-In: *Marine Organisms as Indicators* (Soule, D.F and Kleppel, G.S. eds.), Springer Verlag: 73-90.
- Kroon, J.C. (1971): Potentiele primaire productie in het oostelijk deel van de zuidelijke Noordzee. Intern Verslag Nederlands Instituut voor Onderzoek der Zee **1971 I**: 1-57.
- Lafontaine, Y. and Peters, H.R. (1986): Empirical relationship for marine primary production: the effect of environmental variables.-In: *Oceanologica Acta* **9**, No. 1: 65-72.
- Lancelot, C., Billen, G. and Barth, H. (1991): The dynamics of *Phaeocystis* blooms in nutrient enriched coastal zones.-In: *Water pollution research report 23*, Brussels: Commission of the European Communities (Lancelot, C., Billen, G. and Barth, H. eds.), 106 pp.
- Largier, J.L. (1993): Estuarine fronts: How important are they?-In: *Estuaries* **16**, No. 1: 1-11.
- Lefevre, J. (1986): Aspects of the biology of frontal systems.-In: *Advances in Marine Biology* **23**: 163-299.
- Lewis, B.L. and Landing, W.M. (1991): The biogeochemistry of manganese and iron in the Black Sea.-In: *Deep-Sea Res.* **38 Suppl. 2**: 773-803.
- Liss, P.S. (1976): Conservative and non-conservative behaviour of dissolved constituents during estuarine mixing.- In: *Estuarine Chemistry* (Burton, J.D. and Liss, P.S. eds.), Academic Press, 93-130.
- Livingston, D.A. (1963): Chemical composition of rivers and lakes. Prof. Pap. U.S. Geol. Surv. **440-G**: 64 pp.
- Loder, T.C. and Reichard, R.P (1981): The dynamics of conservative mixing in estuaries.-In: *Estuaries* **4**: 64-69.
- Mackenzie, F.T., Garrels, R.M., Bricker, O.P. and Bickley, F. (1967): Silica in seawater: Control by silica minerals.-In: *Science* **155**: 1404-1405.
- Mackin, J.E. and Aller, R.C. (1984): Ammonium adsorption in marine sediments.-In: *Limnol. Oceanogr.* **29**: 250-257.
- Madden, C.J., Day, J.W. and Randall, J.M. (1988): Freshwater and marine coupling in estuaries of the Mississippi River Deltaic Plain.-In: *Limnol. Oceanogr.* **33** (4 part 2): 982-1004.
- Maede, R.H., Nordin, W.F., Curtis, W.F., Costa Rodrigues, F.M., do Vale, C.M. and Edmond, J.M. (1979): Sediment loads in the Amazon River Estuary.-In: *Nature*, **278**: 161-163.
- Malone, T.C. (1976): Phytoplankton productivity in the apex of the New York Bight: Environmental regulation of productivity/ chlorophyll *a*.-In: *Middle Atlantic Shelf and the New York Bight* (Mayer, G.F. ed.), *Limnol. Oceanogr. Spec. Symp.* **2**: 260-272.
- Malone, T.C. (1984): Anthropogenic nitrogen load and assimilation capacity of the Hudson River Estuary System, USA.-In: *The Estuary as a Filter* (Kennedy, V. ed.), Academic Press: 291-311.
- Mann, K.H and Lazier, J.R.N. (1991): Fronts in coastal waters.-In: *Dynamics of marine ecosystems* (Mann, K.H and Lazier, J.R.N. eds.), Blackwell Scientific Publications: 213-254.
- Mantoura, R.F.C., Owens, N.J.P. and Burkill, P.H. (1988): Nitrogen biogeochemistry and modelling of Carmarthen Bay.-In: *Nitrogen Cycling in Coastal Marine Environments* (Blackburn, T.H. and Sørensen, J. eds.), Wiley & Sons: 415-441.
- Martin, J.-M., Jednacak, J. and Pravdic, V. (1971): The physico-chemical aspects of trace elements behaviour in estuarine environments.-In: *Thalassia Jugoslavika* **7**: 619-637.
- Martin, J.-M. (1993): The interactions between the river Danube and the north-western Black Sea (Background document prepared for EROS 2000 Phase III project).
- Mee, L.D. (1992): The Black Sea in a crisis: A need for concerted international action.-In: *Ambio* **21** No. 4: 278-285.
- Meybeck, M. (1982): Carbon, nitrogen and phosphorus transport by world rivers.-In: *Amer. J. Sci.* **282**: 401-450.
- Meybeck, M. (1993): C, N, P and S in rivers: From sources to global inputs.-In: *Interactions of C, N, P and S in Biogeochemical Cycles and Global Change* (Wollast, R., Mackenzie, F.T and Chou, L. eds.), NATO ASI Series, **14**: 163-193.

- Meyerhöfer, M. (1993): Planktonpigmente und deren Abbauprodukte als Biomarker zur Beschreibung und Abschätzung der Phytoplankton-Sukzession und -Sedimentation im Nordatlantik. Dissertation, Universität Kiel, 188 pp.
- Mihnea, P.E. (1985): Phytoplankton diversity indices as eutrophication indicators of the romanian inshore waters.-In: *Cercetari Marine* **18**: 139-155.
- Mihnea, P.E., Cuingioglu, E. and Pecheanu, I. (1991): Present state of environmental pollution in coastal sea area and measures for protection.-In: *Marine Pollution Bulletin* **23**: 117-121.
- Milliman, J.D and Boyle, E. (1975): Biological uptake of dissolved silica in the Amazon River Estuary.-In: *Science* **189**: 995-997.
- Monbet, Y. (1992): Control of phytoplankton biomass in estuaries: A comparative analysis of microtidal and macrotidal estuaries.-In: *Estuaries* **15**, No.4: 563-571.
- Morris, A.W., Bale, A.J. and Howland, R.J.M. (1981): Nutrient distributions in an estuary: Evidence of chemical precipitation of dissolved silica and phosphate.-In: *Estuar. Coastal Shelf Sci.* **12**: 205-216.
- Murray, J.W., Jannasch, H.W., Honjo, S., Anderson, R.F., Reeburgh, W.S., Top, Z., Friederich, G.E., Codispoti, L.A. and Izdar, E. (1989): Unexpected changes in the oxic/anoxic interface in the Black Sea.-In: *Nature* **338**: 411-413.
- Murray, J.W., Top, Z. and Özsoy, E. (1991): Hydrographic properties and ventilation of the Black Sea.-In: *Deep-Sea Res.* **38 Suppl. 2**: 663-689.
- Nehring, D., Hansen, H.P., Hannus, M., Jörgensen, L.A., Körner, D., Mazmatchs, M., Perttilä, M., Wulff, F., Yurkovskis, A. and Rybinski, J. (1990): Nutrients.-In: *Ambio Special Report* **7**: 5-7.
- O'Donnell, J. (1993): Surface fronts in estuaries: a review.-In: *Estuaries* **16**, No. 1: 12-39.
- Officer, C.B. and Lynch, D.R. (1981): The dynamics of conservative mixing in estuaries.-In: *Estuarine, Coastal Marine Science* **12**: 525-534.
- Oguz, T., Latun, S., Latif, M-A., Vladimirov, V.V., Sur, H.I., Markov, A.A., Özsoy, E., Kotovshchikov, B.B., Eremeev, V.V. and Ünlüata, Ü. (1993): Circulation in the surface and intermediate layers of the Black Sea.-In: *Deep-Sea Res.* **40 No. 8**: 1597-1612.
- Olson, R.J. (1983a): <sup>15</sup>N-Tracer studies of primary nitrite maximum.-In: *J. Mar. Res.* **39**: 203-226.
- Olson, R.J. (1983b): Differential photoinhibition of marine nitrifying bacteria: a possible mechanism for the formation of primary nitrite maximum.-In: *J. Mar. Res.* **2**: 227-238.
- Ovchinnikov, I.M. and Popov, Y.I. (1987): Evolution of the cold intermediate layer in the Black Sea.-In: *Oceanology* **27**: 555-560.
- Özsoy, E., Oguz, T., Latif, M-A. and Ünlüata, Ü. (1986): Oceanography of the Turkish Straits. First annual report, *Physical Oceanography of Turkish Straits*. Technical report submitted to the Istanbul Water and Sewage Administration, Insdt. Mar. Sci. Middle East Tech. Univ., 108 pp.
- Parks, G.A. (1975): Adsorption in the marine environment.-In: *Chemical Oceanography 1* (Riley, J.P and Skirrow, G. eds.), Wiley & Sons: 241-308.
- Parsons, T.R., Takahashi, M. and Hargrave, B. (1984): *Biological Oceanographic Processes*, Pergamon Press, 328 pp.
- Pennock, J.R. (1985): Chlorophyll distribution in the Delaware Estuary: Regulation by light-limitation.-In: *Estuar. coastal Shelf Sci.* **21**: 711-725.
- Pennock, J.R. and Sharp, J.H. (1986): Phytoplankton production in the Delaware Estuary: Temporal and spatial variability. -In: *Mar. Ecol. Prog. Ser.* **34**: 143-155.
- Pennock, J.R. (1987): Temporal and spatial variability in phytoplankton ammonium and nitrate uptake in the Delaware Estuary.-In: *Estuar. Coastal Shelf Sci.* **24**: 841-857.
- Petran, A. (1986): Remarque sur la structuration des populations zooplanctoniques dans les zones des emissaires d'eaux usees du litoral roumain de la Mer Noire.-In: *Cercetari Marine* **19**: 55-72.
- Pingree, R.D, Pugh, P.R., Holligan, P.M. and Forster, G.R. (1985): Summer phytoplankton blooms and der tides along tidal fronts in approaches to the English Channal.-In: *Nature* **258**: 672-677.
- Pomeroy, L.R., Smith, E.E. and Grant, C.M. (1965): The exchange of phosphate between estuarine water and sediments.-In: *Limnol. Oceanogr.* **15**: 70-79.

- Popa, A., Cociasu, A., Popa, L., Voinescu, I. and Dorogan, L. (1985): Long-term statistical characteristics of several physico-chemical parameters of the nearshore waters in the Constanta Zone.-In: *Cercetari Marine* **18**: 7-51.
- Postma, H. (1980): Sediment transport and sedimentation.-In: *Chemistry and Biogeochemistry of Estuaries* (Olausson, E. and Cato, I. eds), Wiley & Sons: 153-186
- Pravdic, V. (1970): Surface charge characterization of sea sediments.-In: *Limnol. Oceanogr.* **15**: 230-233.
- Pritchard, D.W. (1952): Estuarine hydrography.-In: *Advances in Geophysics* **1**, Academic Press: 243-280.
- Pritchard, D.W. (1967): Observation of circulation in coastal plain estuaries.-In: *Estuaries* (Lauff, G. ed.), American Association of the Advancement of Science **83**: 37-44.
- Raupach von, F. (1952): Die rezente Sedimentation im Schwarzen Meer, im Kaspischen Meer und im Aral und ihre Gesetzmäßigkeiten.-In: *Geologie* **1**: 78-132.
- Redfield, A.C. (1934): On the proportions of organic derivatives in seawater and their relation to the composition of phytoplankton.-In: *James Johnstone Memorial Volume*, Univ. Press Liverpool: 179-192.
- Redfield, A.C., Ketchum, B.H. and Richards, F.A. (1963): The influence of organisms on the composition of seawater.-In: *The sea* (Hill, M.N. ed.), Wiley & Sons: 26-77.
- Repetta, D.J. and Simpson, D.J. (1991): The distribution and recycling of chlorophyll, bacteriochlorophyll and carotenoids in the Black Sea.-In: *Deep-Sea Res.* **38 Suppl. 2**: 969-984.
- Richards, F.A. (1965): Anoxic basins and fjords.-In: *Chemical Oceanography* **1** (Riley, J.P and Skirrow, G. eds.), Academic Press: 611-645.
- Robertson, A.I., Daniel, P.A., Dixon, P. and Alongi, D.M. (1993): Pelagic biological processes along the salinity gradient in the Fly Delta and adjacent River Plume (Papua New Guinea).-In: *Continental Shelf Res.* **13, No. 2/3**: 205-224.
- Rosenfeld, J.K. (1979): Ammonium adsorption in nearshore anoxic sediments.-In: *Limnol. Oceanogr.* **24 (2)**: 356-364.
- Ross, D.A., Uchupi, E., Prada, K.E. and MacIvaine (1974): Bathymetry and microtopography of the Black Sea.-In: *The Black Sea-Geology, Chemistry and Biology* (Degens, E.T and Ross, D.A. eds.), AAPG Mem. **20**: 1-10.
- Sachs, L. (1979). *Statistische Methoden*, Springer Verlag, 105 pp.
- Saydam, C., Tugrul, S., Blasturk, O. and Oguz, T. (1993): Identification of the oxic/anoxic interface by isopycnal surfaces in the Black Sea.-In: *Deep-Sea Res.* **40 I**: 1405-1412.
- Schemel, L.E. and Hagar, S.W. (1986): Chemical variability in the Sacramento River and in northern San Francisco Bay.-In: *Estuaries* **9**: 270-283.
- Schindler, D.W. (1981): Studies of eutrophication in lakes and their relevance to the estuarine environment.-In: *Estuaries and Nutrients* (Neilson, B.J. and Cronin, L.E. eds.), Humana Press: 71-82.
- Schink, D.R. (1967): Budget of dissolved silica in the Mediterranean Sea.-In: *Geochim. Cosmochim. Acta* **37**: 987-999.
- Seitzinger, S.P. (1988): Denitrification in freshwater and coastal marine ecosystems: Ecological and geochemical significance.-In: *Limnol. Oceanogr.* **33**: 702-724.
- Serpoianu, G, Nae, I., Postolache, I., Radulesu, M., Cociasu, A., Popa, L., Dorogan, L., Malciu, V., Roza, R., Leanca, C. and Minerva, C. (1982): *Oceanographic Atlas*. Institut National de Informare si Documentare, Bucuresti, 237 pp.
- Shaffer, G. (1986): Phosphate pumps and shuttles in the Black Sea.-In: *Nature* **321**: 515-517.
- Sharp, J.H., Culbertson, C.H. and Church, T.M. (1982): The chemistry of the Delaware Estuary. General considerations.-In: *Limnol. Oceanogr.* **27 (6)**: 1015-1028.
- Sharp, J.H., Pennock, J.R., Church, T.M., Tramontano, J.M. and Cifuentes, L.A. (1984): The estuarine interaction of nutrients, organics and metals: a case study in the Delaware Estuary. -In: *The Estuary as a Filter* (Kennedy, V. ed.), Academic Press: 241-258.
- Sharp, J.H., Cifuentes, L.A., Coffin, R.B., Penock, J.R. and Wong, K.C. (1986): The influence of river variability on the circulation, chemistry, and microbiology of the Delaware Estuary.-In: *Estuaries* **9**: 261-269.
- Sharp, J.H. (1991): Total mass and particulate carbon, nitrogen and phosphorus.-In: *Marine*

- Particles: Analysis and Characterization.-In: Geophysical Monograph **63**: 87-90.
- Shiller, A.M. and Boyle, E.A. (1987): Variability of dissolved trace metals in the Mississippi River.-In: Geochim. Cosmochim. Acta **51**: 3273-3277.
- Sholkovitz, E.R. (1976): Flocculation of dissolved organic and inorganic matter during the mixing of river water and sea water.-In: Geochim. Cosmochim. Acta **40**: 831-845.
- Siever, R. (1971): In: Handbook of Geochemistry (Wedepohl, K.H ed.), Springer Verlag, 442 pp.
- Sinclair, M. (1978): Summer phytoplankton variability in the lower St. Lawrence Estuary.-In: Journal of Fishery Research Board Canada **35**: 1171-1185.
- Smetacek, V. (1975): Die Sukzession des Phytoplanktons in der westlichen Kieler Bucht. Dissertation, Universität Kiel, 151 pp.
- Sorokin, Y.I. (1983): The Black Sea.-In: Ecosystems of the World: Estuaries and enclosed Seas **26** (Ketchum, B.H. ed.) , Elsevier: 253-292.
- Spencer, D.W. and Brewer, P.G. (1971): Vertical advection diffusion and redox potentials as controls on the distribution of manganese and other trace metals dissolved in waters of the Black Sea.-In: Journal of Geophysical Research **76**: 5877-5892.
- Stefansson, U. and Richards, F.A. (1963): Processes contributing to the nutrient distributions off the Columbia River and Strait of Juan de Furca.-In: Limnol. Oceanogr. **8**: 394-410.
- Strickland, J.D.H. (1965): Production of organic matter in primary stages of the marine food chain.-In: Chemical Oceanography (Riley, J.P. and Skirrow, G. eds.), Academic Press: 478-610.
- Struck, U., Sarnthein, M., Westerhausen, J.M., Barnola, J.M. and Raynaud, D. (1993): Ocean-atmosphere carbon exchange: impact of the "biological pump" in the Atlantic equatorial upwelling belt over the last 330,000 years.-In: Paleogeography, Paleoclimatology, Paleoecology **103**: 41-56.
- Stumm, W. and Morgan, J.J. (1970): Aquatic Chemistry, Wiley & Sons, 583 pp.
- Sur, H., Özsoy, E. and Ünlüata, Ü. (1994): Boundary current instabilities, upwelling, shelf mixing and eutrophication processes in the Black Sea.-In: Progress in Oceanography **33**: 249-302.
- Therriault, J.-C. and Levasseur, M. (1985): Freshwater runoff control of the spatio-temporal distribution of phytoplankton in the lower St. Lawrence Estuary (Canada).-In: The Role of Freshwater Outflow in Coastal Marine Ecosystems (Skreslet, S. ed.), NATO ASI Series **G 7**: 251-260.
- Thomas, W.H. and Simmons, E.G. (1960): Phytoplankton production in the Mississippi Delta.-In: Recent Sediment , Northwestern Gulf of Mexico (Shepard, F.P. ed.), Amer. Assoc. Petro. Geol., Tulsa: 103-116.
- Tiganus, V. (1990). Evolutions des peuplements macrobenthiques du substrat sableux sur le Littoral Roumain.-In: Rapp. Comm. int. Mer. Medit. **32** (1): 22.
- Tolmazin, D. (1985a): Changing coastal oceanography of the Black Sea. I: The northwestern Shelf.-In: Progress in Oceanography **15**: 217-276.
- Tolmazin, D. (1985b): Changing coastal oceanography of the Black Sea. II: Mediterranean effluent.-In: Progress in Oceanography **15**: 277-316.
- Tugrul, , S., Basturk, O., Saydam, C. and Yilmaz, A.(1992): Changes in the hydrochemistry of the Black Sea inferred from water density profiles.-In: Nature **359**: 137-139.
- Turner, R.E., Rabalais, N.N. and Zhang Zhi Nan (1990): Phytoplankton biomass, production and growth limitation on the Huanghe (Yellow River) continental shelf. -In: Continent. Shelf Res. **10**: 545-571.
- Utermöhl (1958): Zur Vervollkommnung der quantitativen Phytoplanktonmethodik.-In: Mitt. Int. Ver. Limnol. **9**: 1-38.
- Vollenweider, R.A., Rinaldi, A. and Montanari, G. (1992): Eutrophication, structure dynamics of a marine coastal system: results of ten year monitoring along the Emiliana-Romagna Coast (Northwest Adriatic Sea).-In: Marine Coastal Eutrophication (Vollenweider, R.A., Marchetti, R. and Viviani, R. eds.), Elsevier: 63-106.
- Welch, E.B., Emery, R.M., Matsuda, R.I. and Dawson, W.A. (1972): The relation of periphytic and planktonic algal growth in an estuary to hydrographic factors.-In: Limnol. Oceanogr. **V. 17** (5): 731-737.
- Whaby, S.D. and Bishara, N.F. (1979): The effect of the River Nile on Mediterranean water,

- before and after the construction of the High Dam at Aswan.-In: River inputs to Ocean Systems (Martin, J.M., Burton, J.D. and Eisma, D. eds.), Proceedings of a SCOR/ACMRR/ECOR/UNESCO/CMG/IABO/IAPSO Review and Workshop, held at FAO Headquarters, Rome, Italy, from 26 to 30 March 1979 with the collaboration of the Intergovernmental Oceanographic Commission and the support of the United Nations Environment Programme: 311-318.
- Winter, D.F., Banse, K. and Anderson, G.C. (1975): The dynamics of phytoplankton blooms in Puget Sound, a fjord in the northwestern United States.-In: *Mar. Biol.* **29**: 139-176.
- Wiryanan, B. and Horstmann, U. (1994): Mesozooplankton distribution in eutrophic and oligotrophic waters in the northern Adriatic Sea. Paper presented at the ICES Symposium on Zooplankton Production, Plymouth, U.K., 15.-19. August 1994.
- Wolff, W.J. (1980): Biotic aspects of the chemistry of estuaries.-In: *Chemistry and Biogeochemistry of Estuaries* (Olausson, E. and Cato, I. eds.), Wiley & Sons: 263-295.
- Wollast R. (1973): Origine et mecanisme de l'envasement de l'estuaire de l' Escaut. Internal Report, Institut de Chimie Industrielle, Universite Libre de Bruxelles.
- Wollast, R. and Duinker, J.C (1982): General methodology and sampling strategy for studies on the behaviour of chemicals in estuaries. -In: *Thalassia Jugoslavica* **18 (1-4)**: 471-491.
- Wollast, R. (1991): The coastal organic carbon cycle: fluxes, sources and sinks.-In: *Ocean Margin Processes in Global Change* (Mantoura, R.F.C., Martin, J.-M. and Wollast, R. eds.), Wiley & Sons: 365 -382.
- Xiuren, N., Vault, D., Zhensheng, L. and Zilin, Z. (1988): Standing stock and production of phytoplankton in the estuary of the Chanjiang (Yangtse River) and the adjacent East China Sea.-In: *Mar. Ecol. Prog.Ser.* **49**: 141-150.
- Zaitsev, Y.P. (1991): Eutrophication of the Black Sea.Paper presented at the International Workshop on the Black Sea: Focus on the western Black Sea Shelf. Varna, Bulgaria, 30. September- 4. October 1991.
- Zimmerman, J.T.F. (1988): Estuarine residence times.-In: *Hydrodynamics of Estuaries I* (Kjerfve, B. ed.), CRC Press: 75-84.

---

## 10 Anhang

Die Meßdaten der Felduntersuchungen sind bei bei folgender Adresse in digitalisierter Form zu erhalten:

Christoph Humborg  
Institut für Meereskunde  
Düstembrooker Weg 20  
24105 Kiel

Die Daten der rumänischen Wissenschaftler können unter folgender Adresse nachgefragt werden:

Institut de Cercetari Marine  
B-dul Mamaia 300  
8700 Constanta  
Romania