



SYLKE HLAWATSCH

**Mn-Fe-AKKUMULATE
ALS INDIKATOR FÜR
SCHAD- UND NÄHRSTOFFFLÜSSE
IN DER WESTLICHEN OSTSEE**

GEOMAR
Forschungszentrum
für marine Geowissenschaften
der Christian-Albrechts-Universität
zu Kiel

KIEL 1999
GEOMAR REPORT 85

GEOMAR
Research Center
for Marine Geosciences
Christian Albrechts University
in Kiel



Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel
zum Druck genehmigt am 10.6.1998

Redaktion der Serie: Gerhard Haass

Managing Editor: Gerhard Haass

Redaktion dieses Reports:
Gerhard Haass

Editors of this issue:
Gerhard Haass

GEOMAR REPORT
ISSN 0936 - 5788

GEOMAR REPORT
ISSN 0936 - 5788

GEOMAR
Forschungszentrum
für marine Geowissenschaften
Wischhofstr. 1-3
D - 24148 Kiel
Tel. (0431) 600-2555, 600-2505

GEOMAR
Research Center
for Marine Geosciences
Wischhofstr. 1-3
D - 24148 Kiel
Tel. (49) 431 / 600-2555, 600-2505

INHALTSVERZEICHNIS

1 EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG	1
1.1 Natürliche Mn-Fe-Akkumulate als Indikatoren für anthropoge Einträge in der westlichen Ostsee ...	2
1.2 Zielsetzung	3
2 DAS UNTERSUCHUNGSGEBIET	5
3 MATERIAL UND METHODEN	7
3.1 Probennahme.....	8
3.1.1 Mn-Fe-Akkumulate	8
3.1.2 Wassersäule	9
3.1.3 Sediment und Porenwasser	10
3.2 Analytik	10
3.2.1 Mn-Fe-Akkumulate	10
3.2.1.1 Inductively Coupled Plasma - Optical Emissions Spektroskopie (ICP-OES)	11
3.2.1.2 Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (LA-ICP-MS)	16
3.2.1.3 Röntgenfluoreszenz mit Synchrotronstrahlung (SYRFA)	18
3.2.1.4 Mineralogie	20
3.2.1.5 Datierung mit ²¹⁰ Pb	20
3.2.2 Wassersäule und 'fluffy layer'	21
3.2.2.1 Voltammetrische Bestimmung von Mn, Fe, Zn und Cu in der gelösten Fraktion	21
3.2.2.2 Ermittlung der relativen Stabilität der natürlichen Liganden von Fe, Zn und Cu	23
3.2.2.3 Die Analyse der Haupt- und Spurenelemente in der partikulären Fraktion	24
3.2.3 Geochemische Analysen am Sediment und Porenwasser	24
3.2.4 Die Berechnung der Flüsse zwischen Sediment und Bodenwasser	25
4 MINERALOGIE, CHEMISMUS UND TEXTUR DER Mn-Fe-AKKUMULATE	26
4.1 Ergebnisse.....	27
4.1.1 Makro- und mikroskopische Beschreibung der Akkumulate vom Blinkerhügel	27
4.1.2 Die chemische Zusammensetzung der Mn-Fe-Akkumulate vom Blinkerhügel	30
4.1.3 Faktorenanalyse	34
4.1.4 Mineralbestand	37
4.2 Zusammenfassung: Einfluß der Mineralogie auf die Zn-Verteilungsmuster entlang der Wachstumsrichtung	39

5 HOCHAUFLÖSENDE ANALYTIK: EIN METHODENVERGLEICH.....	40
5.1 Ergebnisse und Diskussion.....	40
5.2 Können SYRFA und LA-ICP-MS zur Analyse von Mn-Fe-Akkumulaten sinnvoll eingesetzt werden?.....	53
6 DIE ENTSTEHUNG VON Mn-Fe-AKKUMULATEN IN DER WESTLICHEN OSTSEE.....	54
6.1 Einführung	54
6.2 Ergebnisse und Diskussion.....	57
6.2.1 Die Redoxbedingungen am Blinkerhügel im Juli 1994 und September 1995.....	58
6.2.2 Die Mobilisierung von Mn, Fe, Zn und Cu in der Wassersäule.....	59
6.2.3 Das Sediment und das Porenwasser	65
6.2.4 Die besondere Bedeutung der 'fluffy layer' als Quelle für Mn, Fe, Zn und Cu	73
6.2.5 Stehen die mobilisierten Elemente zur Adsorption oder zur Kopräzipitation zur Verfügung?	77
6.3 Die Entstehung von Mn-Fe-Akkumulaten am Blinkerhügel.....	80
7 Mn-Fe-AKKUMULATE ALS INDIKATOR FÜR ANTHROPOGENE EINFLÜSSE.....	84
7.1 Datierung.....	84
7.2 Spurenelement-Verteilungsmuster entlang der Wachstumsrichtung.....	87
7.3 Das Mn/Fe-Verhältnis als Indikator für Redox-Bedingungen.....	97
7.4 Eignen sich Mn-Fe-Akkumulate als Indikator für anthropogene Einflüsse?	100
8 ZUSAMMENFASSUNG	102
9 SUMMARY.....	104
10 LITERATUR.....	106
DATENANHANG.....	115

I WASSERSÄULE UND SEDIMENT

I.I Wassersäule

I.II Sediment

II Mn-Fe-AKKUMULATE

II.I ICP-OES Daten von Mn-Fe-Akkumulaten

II.II SYRFA Daten von Mn-Fe-Akkumulaten (Diskette)

II.III LA-ICP-MS Daten von Mn-Fe-Akkumulaten (Diskette)

DANKSAGUNG

Die vorliegende Arbeit ist am Institut für Ostseeforschung, Warnemünde in der Sektion Marine Geologie und am GEOMAR, Kiel in der Abteilung Marine Umweltgeologie in einem gemeinsamen Projekt mit dem Geologisch-Paläontologischen Institut der Universität Kiel, entstanden. Herrn Prof. Dr. E. Suess, Prof. Dr. J. Harff und Prof. Dr. P. Stoffers danke ich für die freigestaltbare Aufgabenstellung und die jederzeit gewährte Unterstützung. Bei Prof. Dr. A. Dahmke, Prof. Dr. M. Kersten, Prof. Dr. F. Mannheim, Dr. T. Neuman, Dr. A. Harms und Dr. Th. Leipe möchte ich mich für die vielen wichtigen Diskussionen, Anregungen und Hilfen bei der Probennahme bedanken.

Mein ganz besonderer Dank gilt der Forschungstauchergruppe des IOW, die unter großem Einsatz auch bei schwieriger Witterung immer sehr gutes Probenmaterial geborgen haben. Zudem möchte ich mich bei dem Kapitän und der Besatzung des Forschungsschiffes Prof. A. Penck für die Einsatzbereitschaft und die Unterstützung bei der Probennahme bedanken.

Dr. C. Pohl und ihren Mitarbeiterinnen der Sekt. Chemie des IOW danke ich für Hilfestellungen bei Probennahme und Analyse der Proben aus der Wassersäule. Bei Dipl. Ing. R. Bahlo bedanke ich mich für unermüdlichen Einsatz bei zahlreichen Sitzungen am Rasterelektronenmikroskop. Dr. D. Garbe-Schönberg und T. Arpe danke ich für die gemeinsame Arbeit an der LA-ICP-MS und Dr. F. Lechtenberg für die Einweisung in die Analytik mit der SYRFA am DESY, beiden für die Kreativität bei der Optimierung der Methoden auf das schwierige Probenmaterial. Dr. S. van den Berg und seinen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern von den Oceanography Laboratories, Liverpool danke ich für die Einweisung in die Speziationsanalysen mittels Voltammetrie und für einen anregenden Aufenthalt in Liverpool. Dr. Pracejus von der FU Berlin danke ich für Hilfestellung bei der Interpretation der Mineralogie der Mn- und Fe-Phasen. D. Benesch, R. Rosenberg, J. Schulz, G. Böttcher, A. Ulrich, K. Buchenau und L. Lövmemark danke ich für die Hilfe bei der Probenaufbereitung und Literaturrecherche. J. Schulz hat die Zeichnungen der Mn-Fe-Akkumulate angefertigt.

Bei S. Grandel, T. Richter, A. Dählmann, H. Reckmann, D. Rickert, Dr. T. Neumann, Dr. D. Garbe-Schönberg und insbesondere bei Dr. I. König möchte ich mich für die zahllosen Diskussionen und das unermüdliche Korrekturlesen in der Endphase der Arbeit bedanken.

Weiterhin möchte ich mich für die vielen anregenden Diskussionen mit den Kolleginnen und Kollegen verschiedener Sektionen des IOW, der Abteilung Marine Umweltgeologie und des Graduiertenkollegs "Dynamik Globaler Kreisläufe im System Erden", bedanken.

Diese Arbeit wurde im Rahmen des durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft geförderten Projektes "Spurenmehalle in Mn-Fe-Akkumulaten" begonnen. Der Abschluß wurde mir durch ein Stipendium im Graduiertenkolleg "Dynamik globaler Kreisläufe im System Erde", ebenfalls durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft finanziell ermöglicht.

1 EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG

Die Ostsee gehört zu den stark durch anthropogene Einträge beeinflussten Randmeeren der Welt. Mehr als 71 Mio. Menschen aus 11 Ländern belasten die Ostsee mit Emissionen aus Industrie, Landwirtschaft, Haushalten, Verkehr und benutzen sie außerdem als Verklappungsgebiet. Diese anthropogenen Aktivitäten sind insbesondere für Schwermetalle wesentliche Quellen. Seit mehr als 50 Jahren zählen Schwermetalle zu den vorrangigen aquatischen Schadstoffen, da ein großer Teil schließlich das Meer erreicht. Ihre Verbindungen sind zu meist Gifte mit akuter und/oder chronisch toxischer Wirkung. Schwermetalle werden im Sediment angereichert, können von dort aber auch wieder mobilisiert werden. Zudem findet neben der akuten Schädigung aquatischer Ökosysteme eine Anreicherung über die Nahrungskette bis zum Menschen hin statt (Brügmann, 1993). Die Helsinki Kommission zum Schutz der Meeresumwelt der Ostsee (HELCOM), die 1974 von den Ostseeanrainerstaaten gegründet wurde, gibt daher neben anderen, auch Empfehlungen zur Überwachung von Schwermetalleinträgen in die Ostsee. **Zink, Cu, Cd** und **Pb** gehören zur Prioritätenliste der HELCOM.

Zur Rekonstruktion von vergangenen Schad- und Nährstoffflüssen in die Ostsee eignen sich prinzipiell Sedimentuntersuchungen, wie zahlreiche Arbeiten belegen (Erlenkeuser et al., 1974; Suess und Erlenkeuser, 1975; Brügmann, 1981; Szefer und Skwarzec, 1988; Lapp, 1991; Lapp und Balzer, 1993; Leipe et al., 1995; Neumann et al., 1996; u. a.). Für eine hohe zeitliche Auflösung (z.B. zur Untersuchung saisonaler Effekte) sind Sedimentuntersuchungen in der westlichen Ostsee aufgrund von Bioturbation, Sturmflutereignissen, Durchpflügung durch Scherbretter bei der Grundfischerei und frühdiagenetischen Umverteilungsprozessen der Elemente jedoch ungeeignet (Milkert, 1993; Werner et al., 1990; Damm, 1992). Insbesondere frühdiagenetische Umverteilungsprozesse können in Abhängigkeit von den jeweils herrschenden Redox-Bedingungen zu signifikanten An- bzw. Abreicherungen von Spurenelementen führen (Froelich, 1979; Dahmke et al., 1991; Lapp und Balzer, 1993; u. a.). Zudem wird die Schwermetallverteilung im Sediment auch durch die hydrographischen Gegebenheiten kontrolliert, die die Redox-Verhältnisse im Sediment der Ostsee beeinflussen. Dadurch ist die Schwermetallverteilung im Sediment nicht nur als Folge des Eintraggeschehens aufzufassen.

1.1 Natürliche Mn-Fe-Akkumulate als Indikatoren für anthropogene Einträge in der westlichen Ostsee

Mn-Fe-Akkumulate, als Krusten, Knollen oder in ähnlichen Ausprägungen sind weltweit verbreitet in der Tiefsee (Buchanan, 1891; Goldberg, 1954; Riley und Sinhaseni, 1958; Mero, 1975; Burns und Burns, 1975; Burns und Burns, 1977; Burns und Burns, 1979a; Glasby et al., 1982; Stoffers et al., 1984; Halbach et al., 1988; Stüben, 1993; Koschinsky, 1994; u. a.), in flachmarinen (Winterhalter und Siivola, 1967; Djafari, 1976; Suess und Djafari, 1977; Winterhalter, 1980; Ingri, 1985a; Heuser, 1988; Hlawatsch, 1993; Glasby et al., 1997) und in limnischen (Moore, 1981; u. a.) Ablagerungsräumen. Sie bestehen aus alternierenden Mn- und Fe-(Hydr)Oxidlagen um einen zentralen Kern, woraus sich eine Abfolge von älteren Lagen im Zentrum und jüngeren Lagen an der Oberfläche ergibt. Die Mn- und Fe-(Hydr)Oxide adsorbieren Spurenelemente aus dem Meerwasser und könnten deshalb die Meerwasserzusammensetzung zum Zeitpunkt der Fällung dokumentieren. Durch die Analyse eines Profiles entlang der Wachstumsrichtung von Mn-Fe-Akkumulaten wäre somit eine chronologische Rekonstruktion der Spurenelement-Konzentrationen oder von Milieuveränderungen im Meerwasser für den Zeitraum des Wachstums möglich.

Schnellwachsende Mn-Fe-Akkumulate aus der Ostsee

Die ersten Hinweise auf das Vorkommen von Mn-Fe-Akkumulaten in der Ostsee findet man bei Grewingk (1884), Samoilov und Titov (1922), Hessle (1924) und Gripenberg (1934). Eine umfangreiche Übersicht bisheriger Arbeiten zu Mn-Fe-Akkumulaten der Ostsee erstellte Glasby (1997). Intensive Studien wurden von Beginn der 60er Jahre bis Ende der 80er Jahre durchgeführt und galten der Verteilung, der Zusammensetzung, der Mineralogie sowie der Morphologie der Mn-Fe-Akkumulate und ermöglichten erste Theorien zur Genese (Manheim, 1965; Djafari, 1976; Varentsov und Blashchishin, 1976; Winterhalter, 1980; Ingri, 1985a; Heuser, 1988). Diese Untersuchungen waren motiviert durch die damals boomende Erforschung der Tiefsee-Manganknollen und galten ebenso der Erforschung des Potentials zur kommerziellen Nutzung von Mn-Fe-Akkumulaten. Durch das sehr viel schnellere Wachstum dieser Flachwasser-Akkumulate von 0,02 - 1 mm/Jahr (Manheim, 1965; Djafari, 1976; Suess und Djafari, 1977; Winterhalter und Siivola, 1967; Heuser, 1988; Hlawatsch, 1993; Glasby et al., in press) werden deutlich geringere Konzentrationen an Spurenelementen eingebaut, deshalb liegt ein möglicher wirtschaftlicher Nutzen nur in einem Abbau von Mn (Glasby et al., in press; Zhamoida et al., 1996). Als ein weiteres Ergebnis dieser früheren Studien wurde in der

Kieler Bucht bereits vor 20 Jahren zum ersten Mal ein **Zn**-Anstieg in den äußersten, d. h. jüngsten Lagen von Mn-Fe-Akkumulaten nachgewiesen, der auf einen erhöhten anthropogenen Eintrag zurückgeführt wurde (Djafari, 1976; Suess und Djafari, 1977). Im Rahmen einer anschließenden Arbeit in den 80er Jahren, die sich in erster Linie mit der Genese von Mn-Fe-Akkumulaten befaßte, wurden an einer weiteren Lokalität der westlichen Ostsee Akkumulate mit **Zn**-Anreicherungen im Außenbereich gefunden (Heuser, 1988). Beide Lokalitäten wurden in den 90er Jahren erneut beprobt. Die neugeborgenen Akkumulate wiesen im Vergleich zu den "alten" Proben mächtigere Bereiche mit erhöhten **Zn**-Konzentrationen auf. Durch den direkten Vergleich der **Zn**-Verteilungsmuster in den "neuen" und "alten" Proben konnte das Einsetzen des **Zn**-Anstieges auf ca. 1950 datiert werden (Hlawatsch, 1993).

1.2 Zielsetzung

Die vorangegangenen Untersuchungen an Mn-Fe-Akkumulaten in der Kieler Bucht (Djafari, 1976; Heuser, 1988; Hlawatsch, 1993) haben gezeigt, daß sich Mn-Fe-Akkumulate grundsätzlich als Indikator für Milieuveränderungen, insbesondere für anthropogene **Zn**-Einträge und für Änderungen der Redoxbedingungen, eignen. Ziel der vorliegenden Arbeit war es daher, **die Eignung von Mn-Fe-Akkumulaten als Instrument zur Rekonstruktion anthropogener Einflüsse** in die westliche Ostsee, durch weitere Untersuchungen zur Genese, der mineralogischen und chemischen Zusammensetzung sowie den Mechanismen der Einlagerung von Spurenelementen zu prüfen. Dafür wurden mehrere Ansätze gewählt:

1. **Erstmalig wurden sowohl Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectroscopy (LA-ICP-MS) als auch Röntgenfluoreszenzanalyse mit Synchrotronstrahlung (SYRFA) zur ortsauflösenden Mikroanalyse von Mn-Fe-Akkumulaten eingesetzt und auf ihre Anwendbarkeit überprüft.** Beide Methoden ermöglichen eine **in situ-Analyse von Punkten < 50 µm**, so daß einzelne Wachstumsstadien beprobt werden können. Dies sollte dazu dienen, das **Einsetzen des Zn-Anstieges zeitlich genauer einzugrenzen** und mögliche kurzfristige Emissionsereignisse zu dokumentieren. Falls vorhanden, sollten letztere **möglichst anthropogenen Eintragsereignissen bekannten Emissionsdatums zugeordnet** werden, um weitere "fingerprints" entlang der Profile zu erhalten, die zur zeitlichen Einordnung dienen könnten.

2. Zusätzlich zu den Proben aus der **Kieler Bucht** sollten Mn-Fe-Akkumulate aus der **Mecklenburger Bucht** dahingehend untersucht werden, ob sie den **Zn**-Anstieg in den äußersten Krustenpartien ebenfalls aufweisen. Zudem sollten die **Verteilungsmuster von Mn, Fe, Ca, Al, Mg, P, Mo, Ni, Cr, Cu, Li, Co, Cd, As, Br, B, Ti, V, U, Sn, Ba, La, Ce, Rb, Sr, Y, Zr und S** entlang der Wachstumsrichtung der Mn-Fe-Akkumulate analysiert werden, um zu prüfen, ob auch andere Elemente ein anthropogenes Signal aufweisen.
3. Eine relative **Datierung** der Mn-Fe-Akkumulate der Mecklenburger Bucht sollte durch den direkten **Vergleich von Zn-Verteilungsmustern** in Proben unterschiedlichen Probenahmedatums erzielt werden (nach Hlawatsch, 1993). Außerdem sollten **^{210}Pb -Datierungen** vorgenommen werden, um die Datierung mit einer absoluten Methode abzusichern.
4. **Mineralogische Untersuchungen** (Erz-Mikroskopie, Rasterelektronenmikroskopie mit EDX, Röntgendiffraktometrie, Mößbauer-Spektroskopie) sollten die Mn- und Fe-(Hydr)Oxide identifizieren und klären, ob die Mineralogie in den älteren und jüngeren Abschnitten der Akkumulate einheitlich ist. Dadurch sollte ausgeschlossen werden, daß der **Zn**-Anstieg auf eine sekundäre Umkristallisation zurückzuführen ist, d.h. mineralogisch gesteuert wurde.
5. Der von Heuser (1988) anhand der Ergebnisse von Wachstumsexperimenten auf künstlichem Substrat postulierte Jahresgang der Mn- und Fe-(Hydr)Oxid-Abscheidung sollte in der Mecklenburger Bucht auf ihre Übertragbarkeit auf natürliche Akkumulate geprüft werden. Hierfür sollte zu verschiedenen signifikanten Zeitpunkten im hydrographischen Jahresgang die Umgebung der Akkumulate beprobt werden. Dies sollte zu einer **Modellvorstellung über die Entstehung von Mn-Fe-Akkumulaten in der westlichen Ostsee** führen.
6. Darüber hinaus sollten durch geochemische Analysen der Wassersäule und des Sedimentes der Umgebung exemplarisch am Beispiel von **Zn** und **Cu** die **Mechanismen untersucht werden, die das Angebot von Spurenelementen an Mn-Fe-Akkumulaten** beeinflussen. Hierdurch sollte geklärt werden, ob die **Zn**-Verteilungsmuster in den Mn-Fe-Akkumulaten auf Variationen in den geochemischen Milieubedingungen zurückzuführen sind, die unabhängig von einem vermehrten **Zn**-Eintrag in die westliche Ostsee zu einer **Zn**-Anreicherung in den jüngeren Partien führen könnten.

2 DAS UNTERSUCHUNGSGEBIET

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Vorkommen von Mn-Fe-Akkumulaten liegen in der Beltsee (Abb. 1). Diese Region ist der Übergangsbereich zwischen der Nord- und der Ostsee und die einzige Verbindung der Ostsee mit den Weltmeeren. Hier herrschen sehr geringe Wassertiefen von <40 m vor. Im Sommer kommt es zum Aufbau einer Temperaturschichtung, die durch aus der Nordsee einströmendes salzreicheres Tiefenwasser verstärkt wird. Durch diese Schichtung wird der Austausch von Sauerstoff zwischen dem Oberflächen- und dem Tiefenwasser erschwert, und es kommt zu anoxischem Bodenwasser in den Sommermonaten. Durch die kräftigen Herbststürme wird hier die Wassersäule in jedem Jahr wieder vollständig durchmischt. Intensiv untersucht wurden diese Prozesse und deren Auswirkungen auf den Nährstoffhaushalt der Ostsee in einer Reihe von Arbeiten (z.B. Nehring, 1982; Lass et al., 1987; Matthäus und Franck, 1988; Nehring und Matthäus, 1991/1992; Harms, 1996; Fennel, 1995).

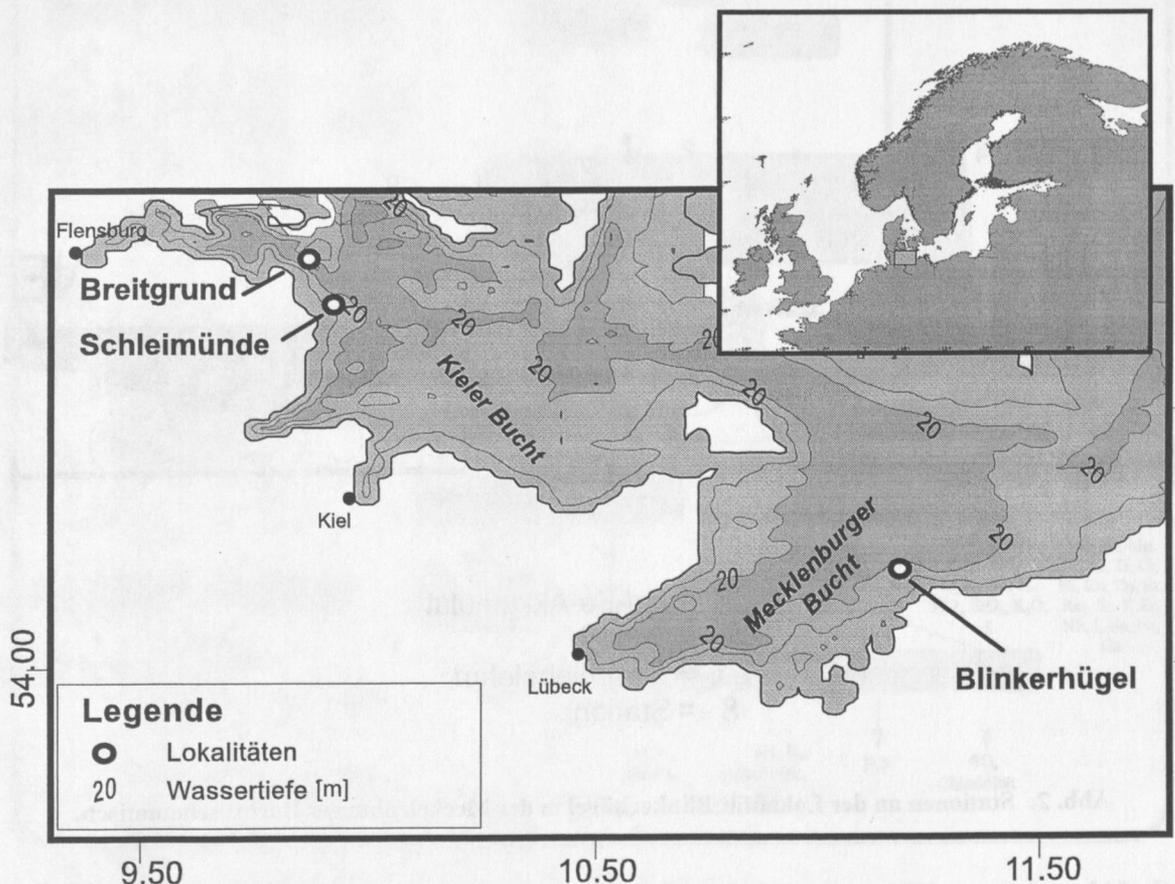


Abb. 1: Bathymetrie der südwestlichen Ostsee mit den Beprobungsstationen in der Kieler und der Mecklenburger Bucht (Breitgrund, Schleimünde und Blinkerhügel). An der Lokalität Blinkerhügel wurde zusätzlich zu den Mn-Fe-Akkumulaten auch das Sediment und die Wassersäule beprobt.

Die Lokalität „Blinkerhügel“ in der Mecklenburger Bucht wurde als Ergänzung zu den in früheren Studien (Hlawatsch, 1993) bearbeiteten Lokalitäten in der Kieler Bucht (Schleimünde und Breitgrund) kartiert und einzelne Stationen für detaillierte geochemische Untersuchungen ausgewählt (Abb. 2). Von dieser Lokalität lagen Mn-Fe-Akkumulate aus dem Jahr 1980 zum Vergleich vor. Bei dem Blinkerhügel handelt es sich um eine Geschiebemergelauftragung in 18 m Wassertiefe, die von Schlickbecken umgeben ist (23 m Wassertiefe). Mn-Fe-Akkumulate wurden im gesamten Bereich der Aufragung beobachtet. Ein relativ dichtes Akkumulatvorkommen wurde am NE-Hang, direkt an der Schlick/Geschiebelehm-Grenze kartiert (Station 8).

Im Juli 1994, im September 1995 sowie im April 1996 wurde die Blinkerhügel-Region mit dem Forschungsschiff "Prof. A. Penck" aufgesucht, um Mn-Fe-Akkumulate, das umgebende Sediment, das Porenwasser und die Wassersäule zu beproben. Zur Dokumentation und zur Wiederauffindung des 1980 beprobten Mn-Fe-Akkumulate Vorkommens wurden Unterwasser-Videotechnik und ein Echolot (DESO 25) eingesetzt.

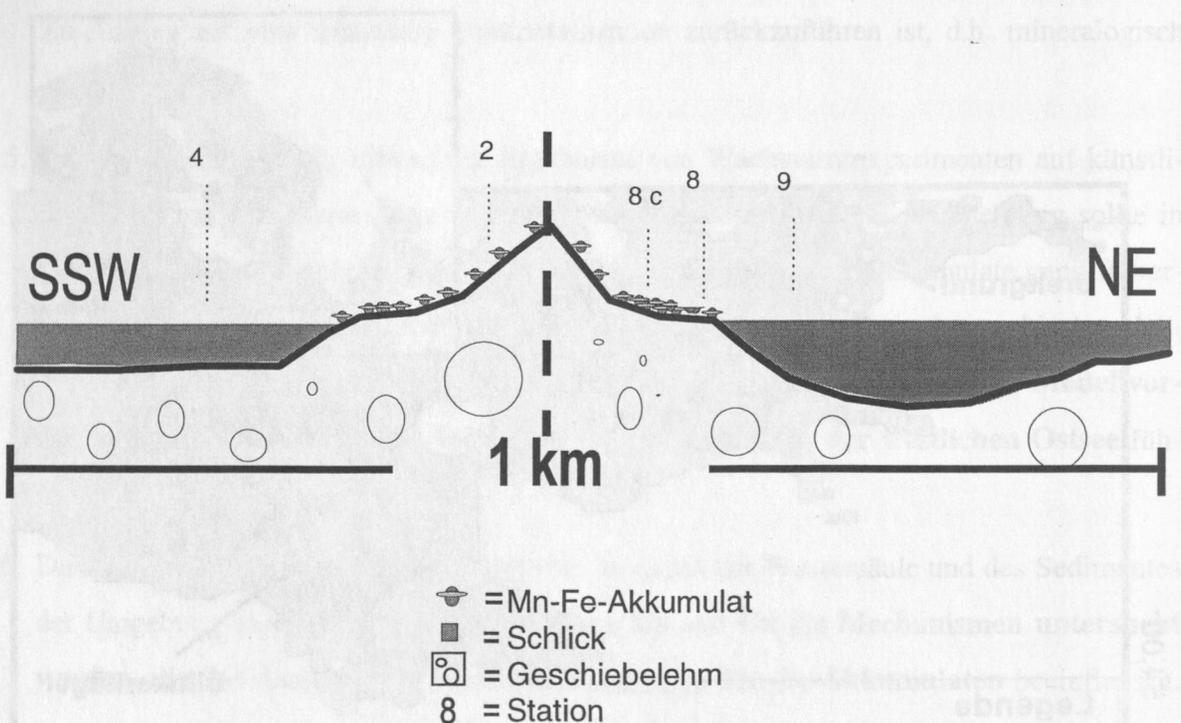


Abb. 2: Stationen an der Lokalität Blinkerhügel in der Mecklenburger Bucht; schematisch.

3 MATERIAL UND METHODEN

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei große Themenkomplexe bearbeitet. Zum einen die Geochemie der Umgebung der Mn-Fe-Akkumulate und zum anderen die Mn-Fe-Akkumulate selber. Alle durchgeführten Schritte sind in Abbildung 3 als Übersicht dargestellt, und eine Liste über alle bearbeiteten Proben enthält Tabelle 1.

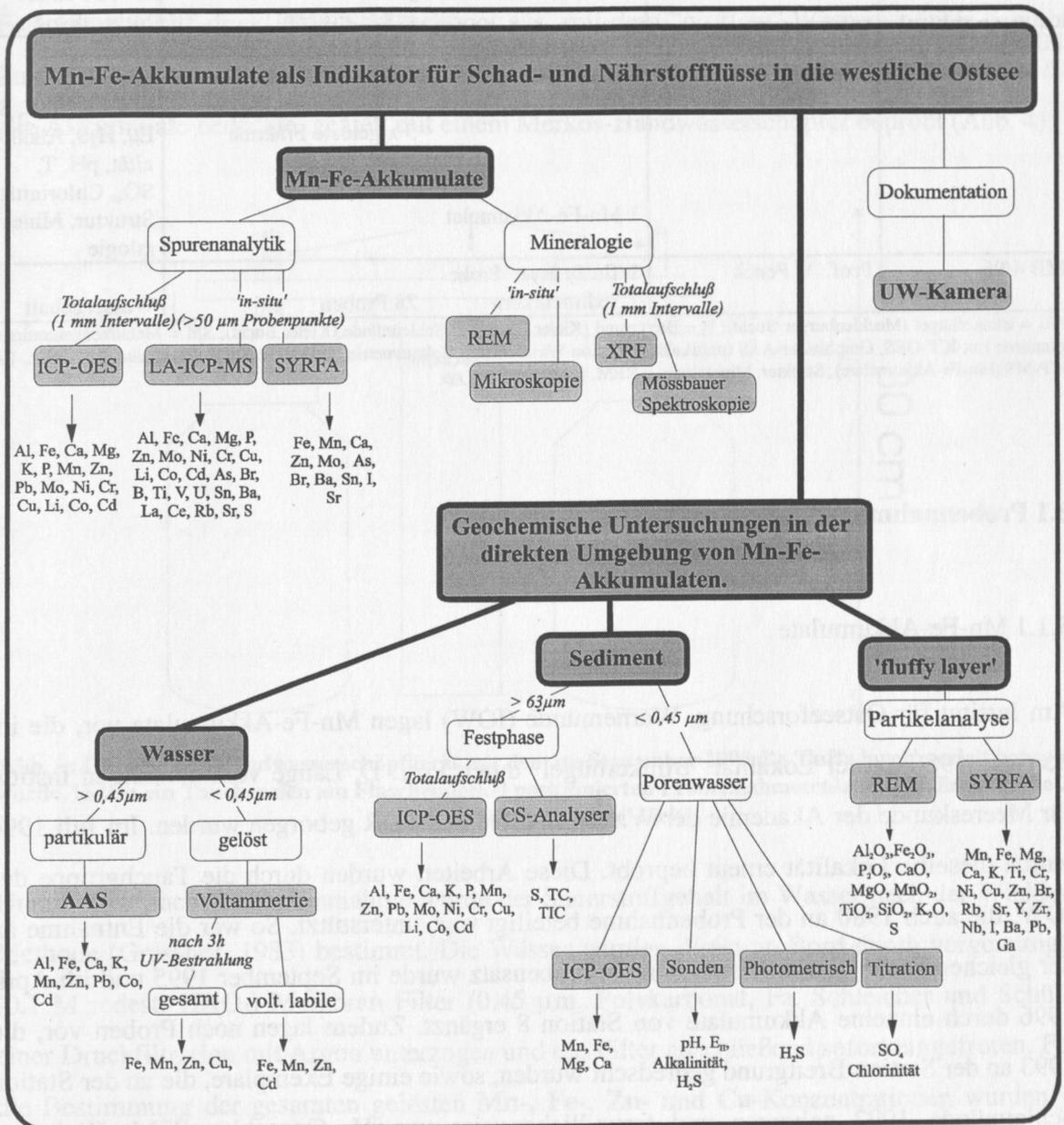


Abb. 3: Flußdiagramm der durchgeführten Arbeiten an Sediment, Porenwasser, Wassersäule und Mn-Fe-Akkumulaten.

Tab. 1: Übersicht über die im Rahmen des Projektes durchgeführten Expeditionen und das Probeninventar.

Expedition	Forschungsschiff	Proben		Analysierte Parameter
MB Sommer 1980	Prof. A. Penck	3 Mn-Fe-Akkumulate	je 3 Profile (= 145 Proben)	SM, Struktur,
S 1992		1 Mn-Fe-Akkumulat	1 Profil	²¹⁰ Pb
B Herbst 1993	FK Littorina	1 Mn-Fe-Akkumulat	3 Profile (= 32 Proben)	SM
MB 20. - 26.7.94	Prof. A. Penck	4 Sedimentkerne	42 x Porenwasser	SM, pH, H ₂ S, SO ₄ , Chlorinität, Alkalinität
			42 x Festphase	TC, TIC, S
		12 Wasserproben	12 x partikuläre Fraktion	SM
			12 x gelöste Fraktion	SM, O ₂
		4 Mn-Fe-Akkumulate	je 3 Profile (=223 Proben)	SM, Struktur, Mineralogie
MB 11. -15.9.95	Prof. A. Penck	9 Wasserproben	9 x partikuläre Fraktion	SM, O ₂
			9 x gelöste Fraktion	SM
		5 'fluffy layer' Proben	5 x partikuläre Fraktion	SM, TC, TIC, S
			5 x gelöste Fraktion	E _H , H ₂ S, Alkali- nität, pH, T, SO ₄ , Chlorinität
		1 Mn-Fe-Akkumulat		Struktur, Mine- ralogie
MB 4/96	Prof. A. Penck	1 'fluffy layer' Probe		
		1 Sedimentkern	28 Proben	Wassergehalt

MB = Blinkerhügel (Mecklenburger Bucht); B = Breitgrund (Kieler Bucht); S=Schleimünde (Kieler Bucht); SM = Metallkonzentrationen gemessen mit ICP-OES, Graphitrohr-AAS (partikuläre Fraktion Wassersäule), Voltammetrie (gelöste Fraktion Wassersäule), SYRFA, LA-ICP-MS (Mn-Fe-Akkumulate); Struktur, Mineralogie = REM, XRF.

3.1 Probennahme

3.1.1 Mn-Fe-Akkumulate

Am Institut für Ostseeforschung, Warnemünde (IOW) lagen Mn-Fe-Akkumulate vor, die im Sommer 1980 an der Lokalität "Blinkerhügel" durch Prof. D. Lange vom damaligen Institut für Meereskunde der Akademie der Wissenschaften der DDR geborgen wurden. Im Juli 1994 wurde dieselbe Lokalität erneut beprobt. Diese Arbeiten wurden durch die Tauchgruppe des IOW, die auch 1980 an der Probennahme beteiligt war, unterstützt. So war die Entnahme an der gleichen Stelle gewährleistet. Dieser Probensatz wurde im September 1995 und im April 1996 durch einzelne Akkumulate von Station 8 ergänzt. Zudem lagen noch Proben vor, die 1993 an der Station Breitgrund gedredht wurden, sowie einige Exemplare, die an der Station Schleimünde 1992 geborgen und freundlicherweise von H. Gonschior (IFM, Kiel) zur Verfügung gestellt wurden. Die älteren Proben wurden trocken bei 15 °C gelagert.

3.1.2 Wassersäule

Die Untersuchungen von Proben der Wassersäule und des Sedimentes wurden im Juli 1994 am Blinkerhügel durchgeführt. Mit dem Wasserschöpfer OM 87 wurden an den Stationen 4, 8 und 9 ober- und unterhalb der thermohalinen Schichtung und ca. 2 m über Grund jeweils 2 l Wasserproben entnommen und gleichzeitig der Salzgehalt sowie die Temperatur bestimmt. Zusätzlich wurde 40 cm über Grund eine Probe mit einem "go-flow" Wasserschöpfer durch einen Taucher genommen. Im September 1995 wurden die Stationen im selben Umfang erneut beprobt, dabei wurde die Wassersäule zur Verringerung der Kontamination durch das Forschungsschiff direkt vom Schlauchboot aus, mit dem "go-flow"-Wasserschöpfer beprobt. Zusätzlich wurde die 'fluffy layer', eine 2-3 cm dicke Schicht aus organischer Substanz, die alle Akkumulate bedeckte, gezielt mit einem Merkos-Handwasserschöpfer beprobt (Abb. 4).

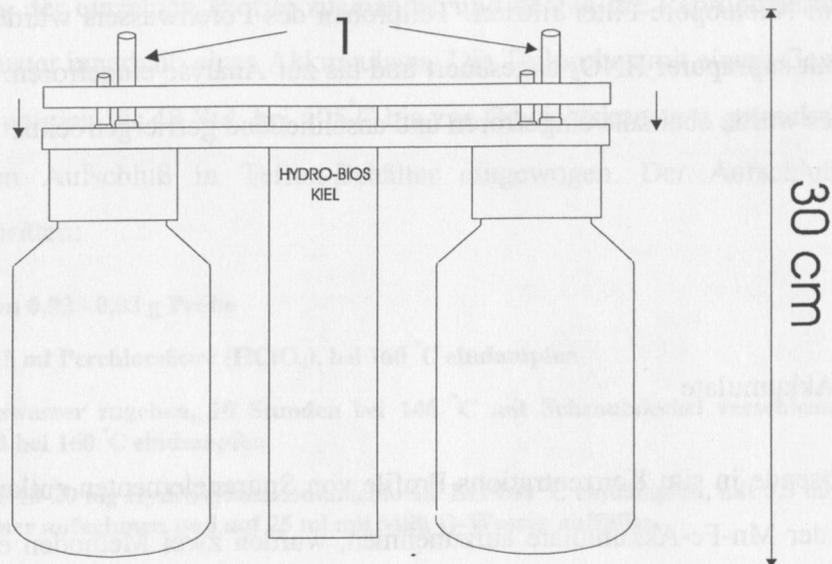


Abb. 4: Das Merkos-Handwasserschöpfergerät mit dem im September 1995 die 'fluffy layer' gezielt beprobt wurde, indem ein Taucher den am Flaschendeckel positionierten Probennahmeschlauch (1) direkt in die 2-3 cm dicke 'fluffy layer' hielt.

Unmittelbar nach der Probennahme wurde der Sauerstoffgehalt im Wasser nach der Winkler-Methode (Grasshof, 1983) bestimmt. Die Wässer wurden direkt an Bord durch vorgereinigte (0,1 M redest. HNO_3) Membran Filter (0,45 μm , Polykarbonat, Fa. Schleicher und Schüll) einer Druckfiltration mit Argon unterzogen und die Filter anschließend sofort eingefroren. Für die Bestimmung der gesamten gelösten **Mn-, Fe-, Zn- und Cu-**Konzentrationen wurden je 0,5 l Wasser mit suprapurer HNO_3 angesäuert und gekühlt verwahrt. Eine weitere Teilprobe von 0,5 l wurde für die voltammetrische Bestimmung der labilen **Mn-, Fe-, Zn- und Cu-**Konzentrationen eingefroren, um die natürlichen Komplexe zu erhalten. Die 'fluffy layer'-Proben wurden unter Argon-Atmosphäre filtriert (0,45 μm). An Teilproben des Filtrates

wurden die Parameter T, E_H , pH, pH_2S und Alkalinität mit entsprechenden Elektroden bestimmt. Die Redox-Elektrode von Ingold wurde mit einer E_H -Puffer Lösung getestet und die pH_2S -Analysen wurden nach Frevert und Galster (1978) durchgeführt.

3.1.3 Sediment und Porenwasser

An den Schlick-Stationen 4 und 9 wurde je ein Sedimentkern mit dem Schwerelot entnommen. Die Station 8 wurde aufgrund der festen Konsistenz des Geschiebelehms von Tauchern manuell mit Plexiglasrohren gekernt. Die Gewinnung des Porenwassers erfolgte unmittelbar nach der Bergung der Kerne in einer mit Argon gefluteten Handschuh-Kiste, indem 1 cm dicke Scheiben des Sedimentes in HNO_3 -konditionierte Polyethylenflaschen gefüllt und in diesen anschließend zentrifugiert wurden. Das überstehende Wasser wurde mittels Spritzen durch 0,45 μm Nucleopore Filter filtriert. Teilproben des Porenwassers wurden für die Metallanalysen mit suprapurer HNO_3 angesäuert und bis zur Analyse eingefroren. Die Festphase des Sedimentes wurde ebenfalls eingefroren und anschließend gefriergetrocknet.

3.2 Analytik

3.2.1 Mn-Fe-Akkumulate

Um hochauflösende in situ Konzentrations-Profile von Spurenelementen entlang der Wachstumsrichtung der Mn-Fe-Akkumulate aufzunehmen, wurden zwei Methoden eingesetzt: Die Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Mass Spektroskopie (LA-ICP-MS) am Geologisch-Paläontologischen Institut (GPI), Kiel und die Röntgenfluoreszenzanalyse mit Synchrotronstrahlung (SYRFA) am Deutschen Elektronen Synchrotron (DESY) in Hamburg. Diese beiden Methoden ermöglichen eine in situ Analyse mit hoher Ortsauflösung (<50 μm). Aufgrund der hohen Porosität und der nicht genau bekannten mineralogischen Zusammensetzung der Mn-Fe-Akkumulate können die Elemente nur qualitativ bestimmt werden. Bildet man aber Verhältnisse zu einem der Hauptelemente ist eine relative Konzentrationsabschätzung für die Profile möglich. 7 Akkumulate aus der Mecklenburger Bucht und 1 Akkumulat aus der Kieler Bucht wurden nach der bewährten Methode des manuellen Abschabens von 1 - 2 mm dicken Intervallen mit anschließendem Totalaufschluß bearbeitet (Djafari, 1976; Heuser, 1988; Hlawatsch, 1993). An jedem Akkumulat wurden drei Parallelprofile beprobt und mit Inductively Coupled Plasma - Optical Emissions Spektroskopie (ICP-OES) am IOW

analysiert. Der Vergleich zu diesen quantitativen Daten gibt Hinweise auf die absoluten Konzentrationen der einzelnen Elemente in den verschiedenen Profilschnitten.

3.2.1.1 Inductively Coupled Plasma-Optical Emissions Spektroskopie (ICP-OES)

Sieben Mn-Fe-Akkumulate vom Blinkerhügel und ein Akkumulat aus der Kieler Bucht wurden für die Analyse mit der ICP-OES ausgewählt. Die Akkumulate wurden nach der Bergung gründlich mit Milli Q-Wasser gespült, um das Meersalz zu entfernen, und bei 60 °C getrocknet. Jede Probe wurde so zerbrochen, daß Profile entlang der Wachstumsrichtung durch Abschaben beprobt werden konnten. Bei der Beprobung wurde sorgfältig darauf geachtet, daß Teilproben innerhalb derselben Lagen genommen wurden. Jedes Profil wurde zeichnerisch dokumentiert und die Position der Teilproben vermerkt (Abb. 5-12). Diese Arbeiten belegen das Verhältnis der einzelnen Profile zueinander und zeigen die Reproduzierbarkeit der **Zn**-Verteilungsmuster innerhalb eines Akkumulates. Die Teilproben mit einem Gewicht zwischen 0,02 - 0,08 g wurden für 48 Std. bei 105 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und für den anschließenden Aufschluß in Teflon-Behälter eingewogen. Der Aufschluß besteht aus folgenden Schritten:

- Einwaage von 0,02 - 0,08 g Probe
- 2 ml HF + 0,5 ml Perchlorsäure (HClO₄), bei 160 °C eindampfen.
- 4 ml Königswasser zugeben, 10 Stunden bei 140 °C mit Schraubdeckel verschlossen stehenlassen, anschließend bei 160 °C eindampfen.
- 0,5 ml HCl + 10-20 mg Hydroxylammoniumchlorid. Bei 160 °C eindampfen, mit 0,5 ml HNO₃ und 4 ml Milli Q-Wasser aufnehmen und auf 25 ml mit Milli Q-Wasser auffüllen.

Mangan, Fe, Mg, Al, K, Ca, P, Zn, Pb, Cu, Ni, Cr, Co, Mo wurden an den Aufschlußlösungen mit der ICP-OES bestimmt. Neben dem zertifizierten US-Geological Survey Standard NOD A-1 (Flanagan und Gottfried, 1980) wurde eine homogenisierte Mischprobe von dem Material aus der Mecklenburger Bucht zur Qualitätskontrolle mit jeder Aufschlußserie aufgeschlossen und analysiert. Die relativen Standardabweichungen betragen für **Mn, Fe, Mg, P** < 4 %; für **Al, Ca, Zn, Ni, Cr, Co, Mo** < 6%; für **K, Li** < 10% und für **Cu** < 15 %.

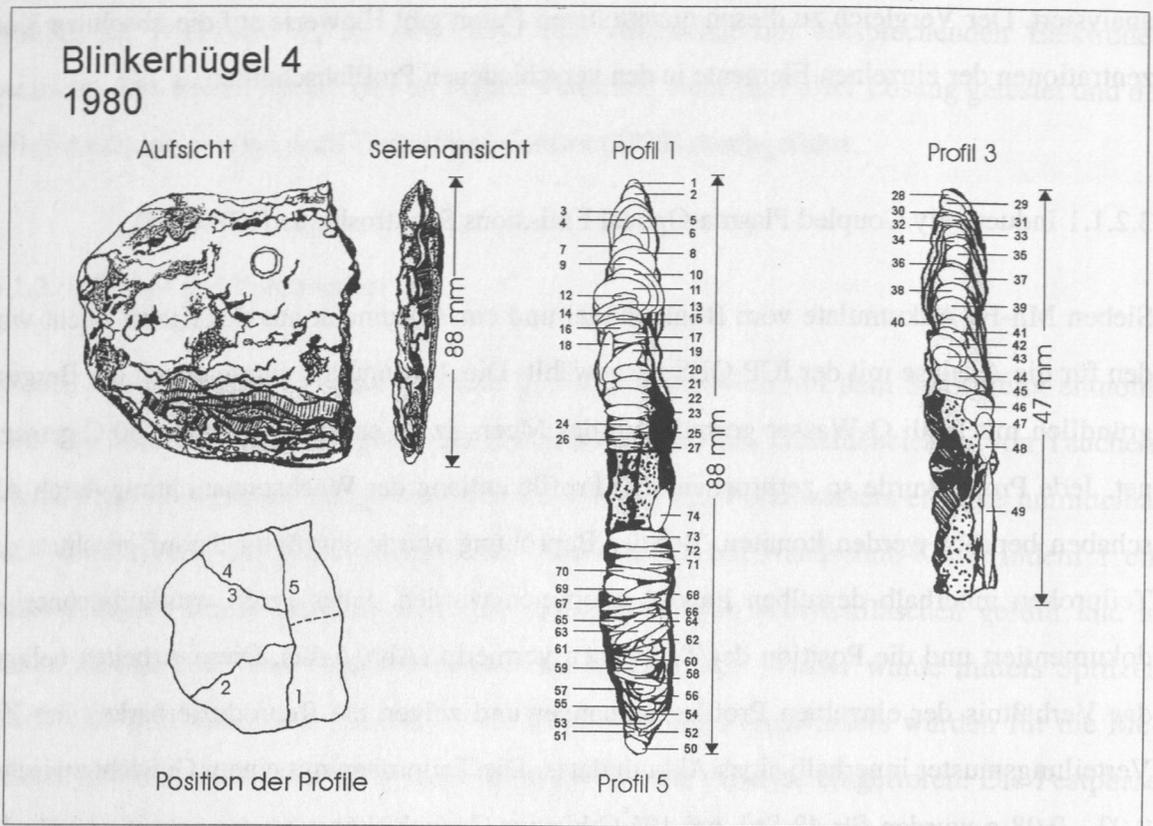


Abb. 5: Mn-Fe-Akkumulat MB 4 von 1980 mit Position der analysierten Profile und Lage der manuell beprobten mm dicken Intervalle.

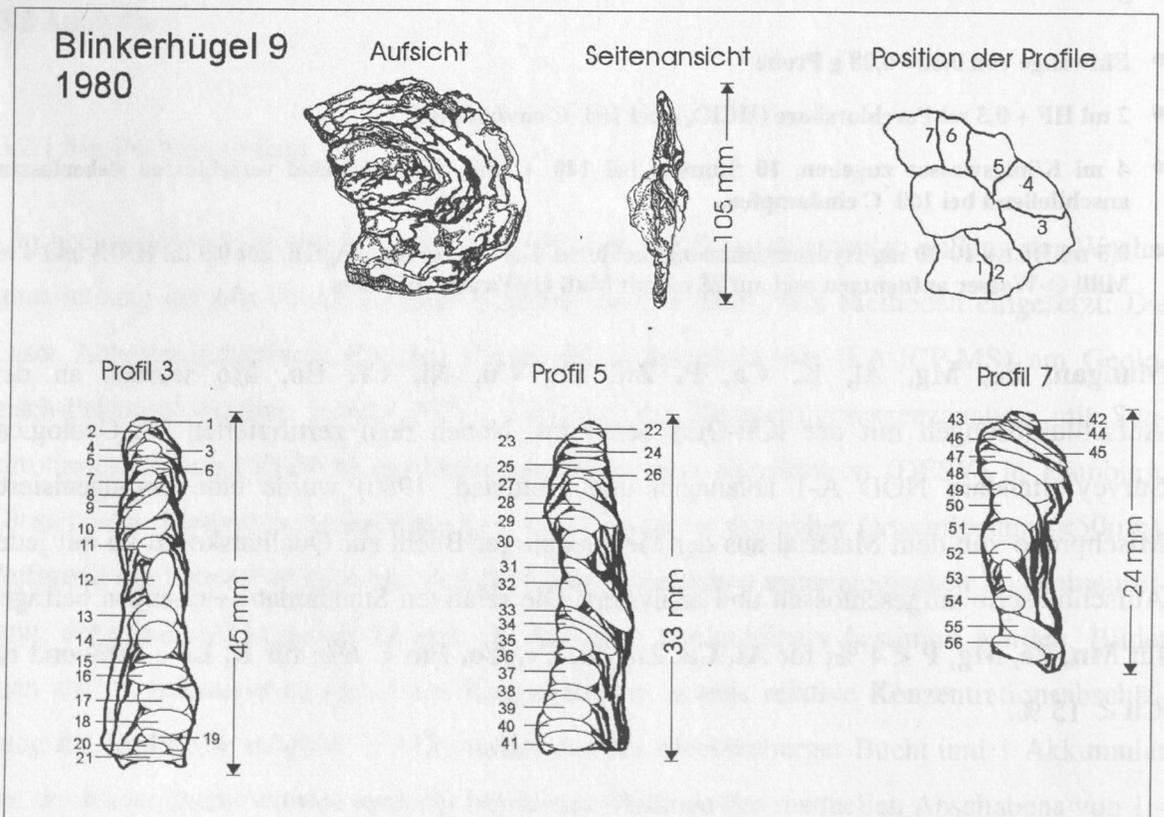


Abb. 6: Mn-Fe-Akkumulat MB 9 von 1980 mit Position der analysierten Profile und Lage der manuell beprobten mm dicken Intervalle.

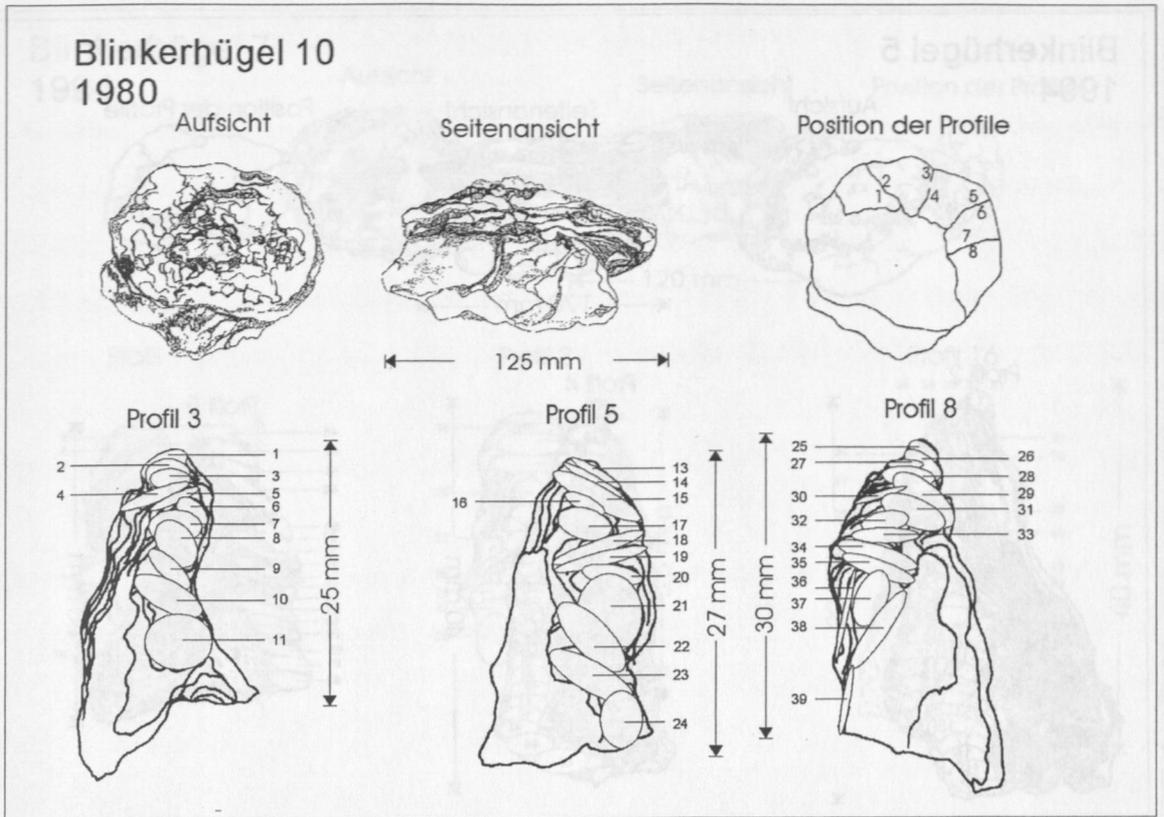


Abb. 7: Mn-Fe-Akkumulat MB 10 von 1980 mit Position der analysierten Profile und Lage der manuell beprobten mm dicken Intervalle.

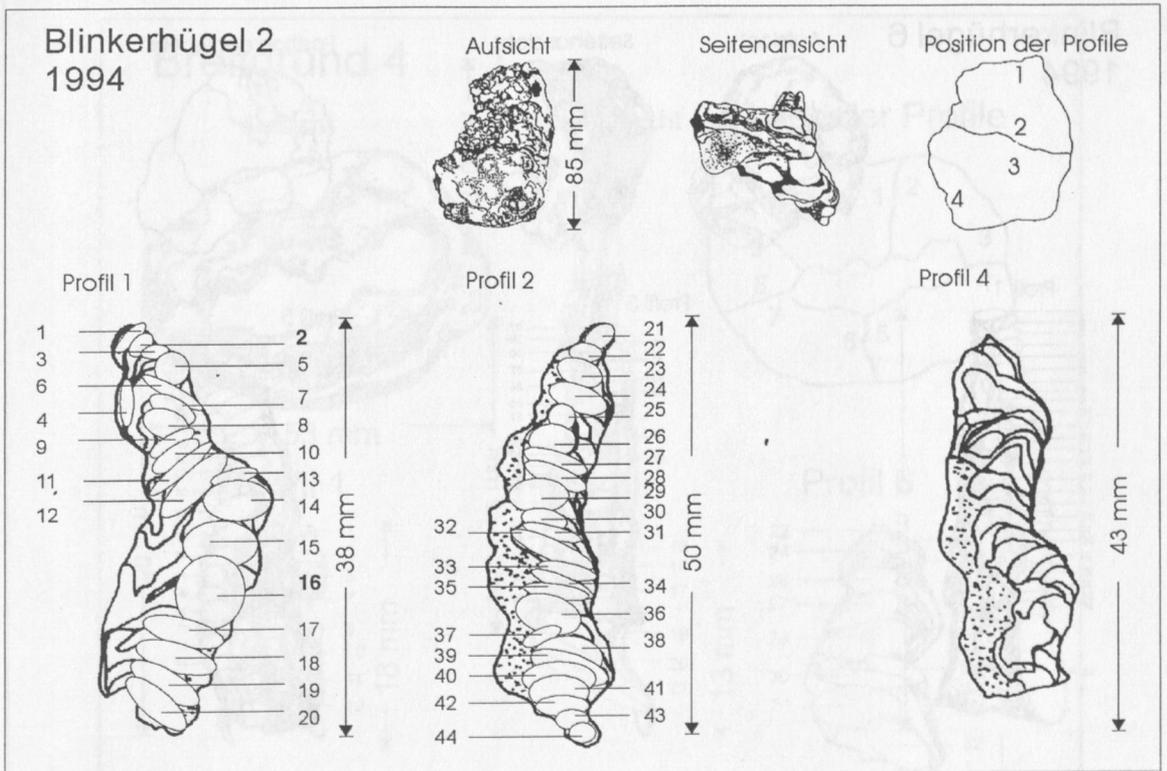


Abb. 8: Mn-Fe-Akkumulat MB 2 von 1994 mit Position der analysierten Profile und Lage der manuell beprobten mm dicken Intervalle.

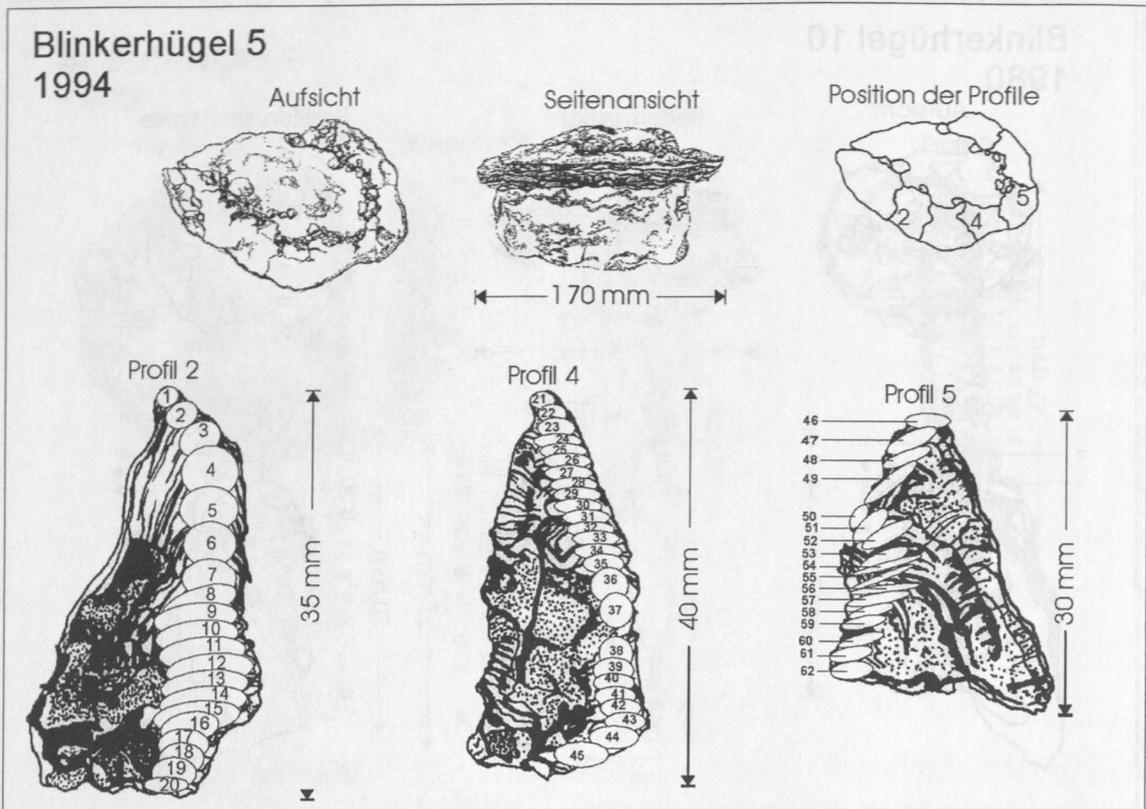


Abb. 9: Mn-Fe-Akkumulat MB 5 von 1994 mit Position der analysierten Profile und Lage der manuell beprobten mm dicken Intervalle.

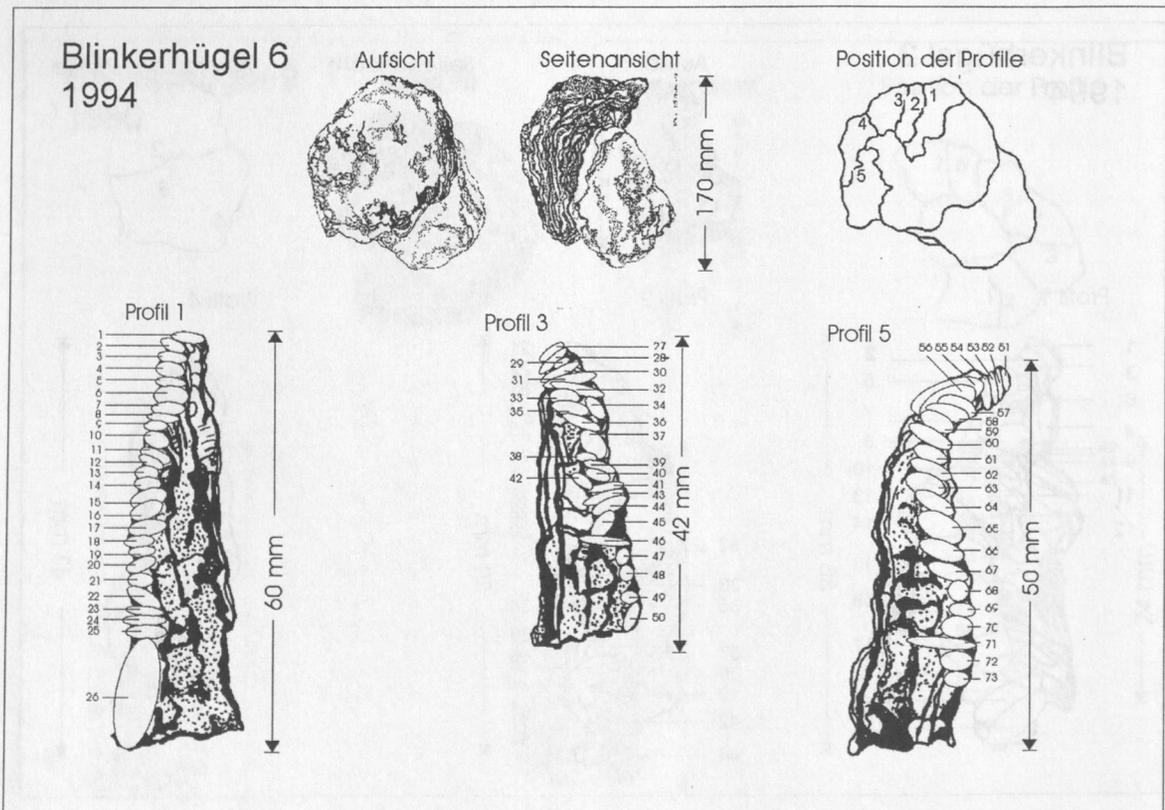


Abb. 10: Mn-Fe-Akkumulat MB 6 von 1994 mit Position der analysierten Profile und Lage der manuell beprobten mm dicken Intervalle.

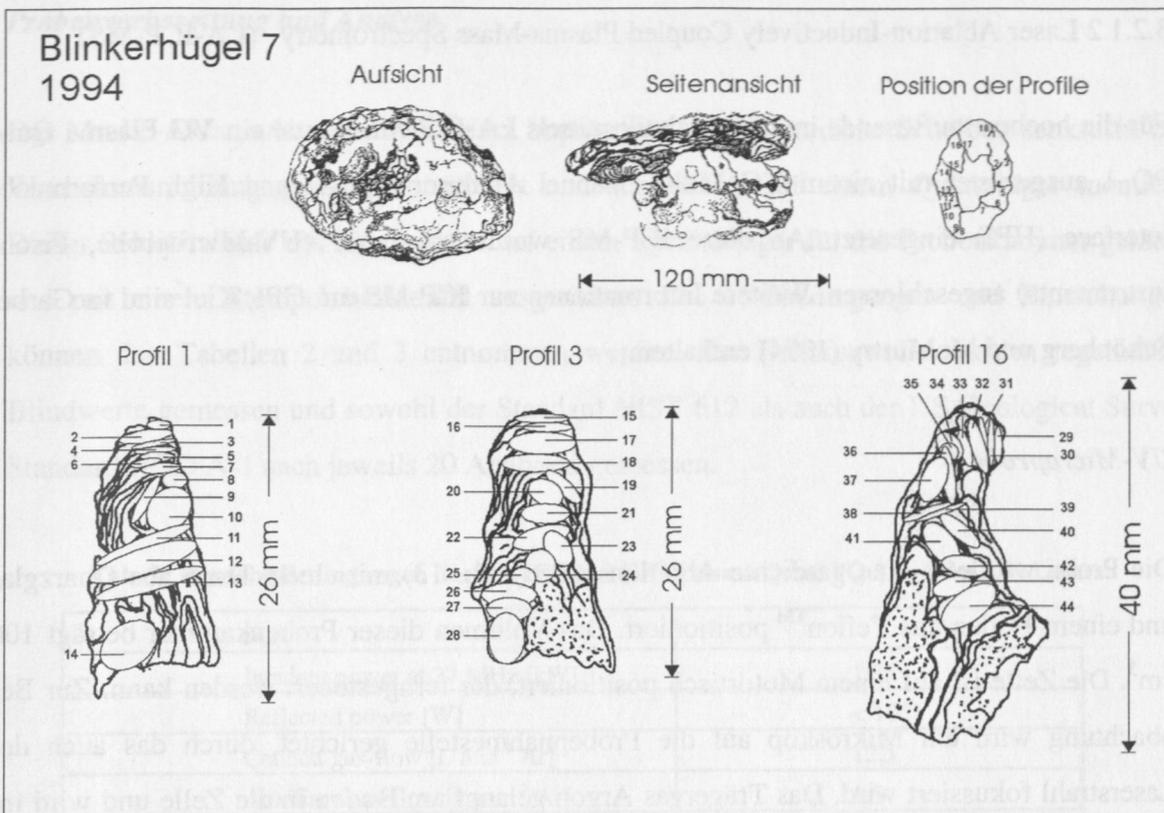


Abb. 11: Mn-Fe-Akkumulat MB 7 von 1994 mit Position der analysierten Profile und Lage der manuell beprobten mm dicken Intervalle.

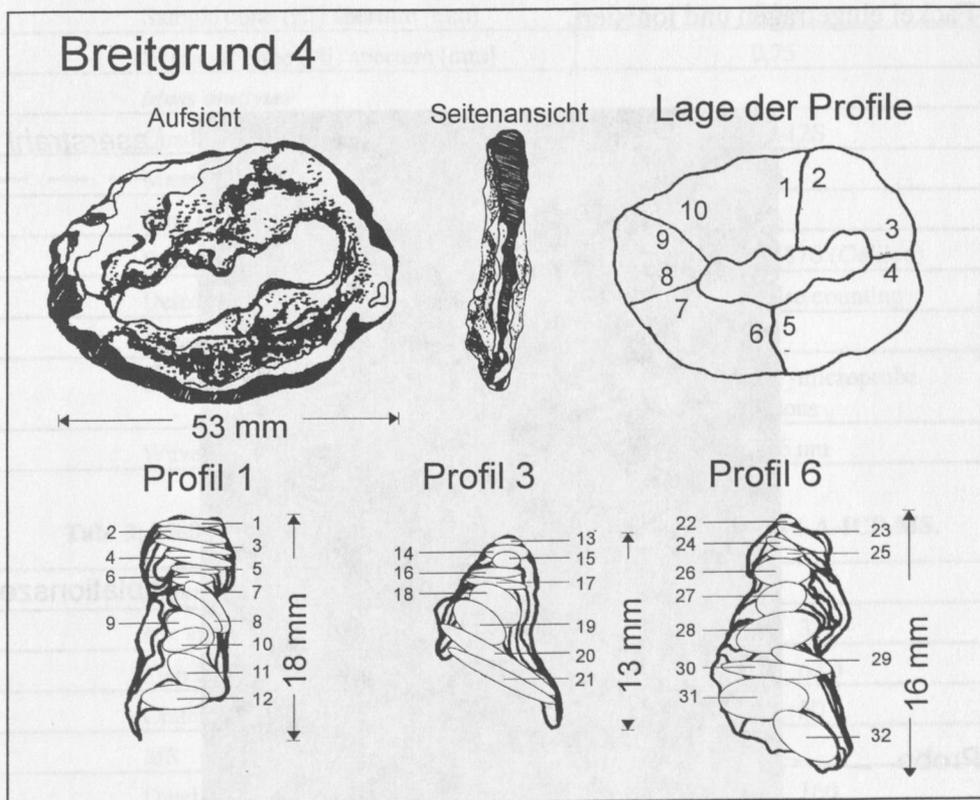


Abb. 12: Mn-Fe-Akkumulat BG 4 von 1993 mit Position der analysierten Profile und Lage der manuell beprobten mm dicken Intervalle.

3.2.1.2 Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (LA-ICP-MS)

Für die hochauflösende in situ Analytik mittels LA-ICP-MS wurde ein VG Plasma Quad PQ 1 ausgerüstet mit einem VG Multi Channel Analyser (MCA) und High Performance Interface (HPI) eingesetzt. An diese ICP-MS wurde ein Laser (UV-Microprobe, Fisons Instruments) angeschlossen. Weitere Informationen zur ICP-MS am GPI, Kiel sind in Garbe-Schönberg und McMurtry (1994) enthalten.

UV-Microprobe

Die Probe wurde in eine gasdichte Ablationszelle (Abb. 13) mit einem Dach aus Quarzglas und einem Boden aus TeflonTM positioniert. Das Volumen dieser Probenkammer beträgt 100 cm³. Die Zelle ist auf einem Motortisch positioniert, der ferngesteuert werden kann. Zur Beobachtung wird ein Mikroskop auf die Probenahmeestelle gerichtet, durch das auch der Laserstrahl fokussiert wird. Das Trägergas Argon gelangt am Boden in die Zelle und wird im oberen Bereich auf der gegenüberliegenden Seite der Zelle ausgelassen. Das im Laserfokus ablatierte Material wird über einen 2 m langen und 3 mm dicken PFA-TeflonTM-Schlauch in die ICP-Fackel eingetragen und ionisiert.

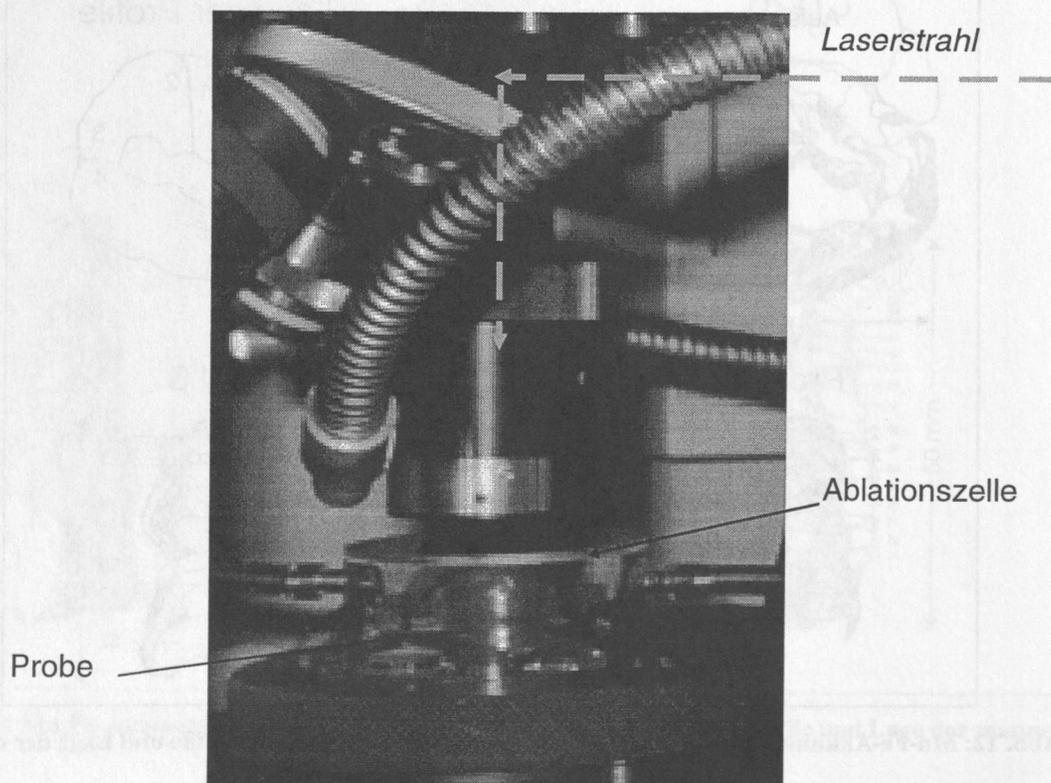


Abb. 13: Set up der UV-microprobe von Fissions Instruments.

Probenvorbereitung und Analyse

Das Mn-Fe-Akkumulat wurde mit Harz imprägniert, in 0,5 cm dicke Scheiben senkrecht zur Wachstumsrichtung geschnitten, poliert und schließlich auf einem Quarzträger montiert. Dieser Schliff wurde mit Knetgummi auf einem Spezialträger für die Probenkammer geklebt und mit einem Stempel horizontal ausgerichtet. Die Meßbedingungen und Einstellungen können den Tabellen 2 und 3 entnommen werden. Zur Driftkontrolle wurden regelmäßig Blindwerte gemessen und sowohl der Standard NIST 612 als auch der US Geological Survey Standard NOD A-1 nach jeweils 20 Analysen gemessen.

Tab. 2: Betriebs-Bedingungen der LA-ICP-MS (VG Plasma Quad PQ 1 und des UV-Lasers.

<i>ICP</i>	
Incident power at 27 MHz [kW]	1,35
Reflected power [W]	< 10
Coolant gas-flow [L min ⁻¹ Ar]	12,5
Auxiliary gas-flow [L min ⁻¹ Ar]	1,5
Carrier gas flow (MFC) [L min ⁻¹ Ar]	1,0
<i>Interface</i>	
Sampling depth [mm]	12
Sample cone (Ni) aperture [mm]	1,0
Skimmer cone (Ni) aperture [mm]	0,75
<i>Mass analyser</i>	
Quadrupole type	12-12S
Mass resolution at 10% peak hight [m/z]	0,8
<i>Data acquisition</i>	
Detector type (channeltron)	# 4870 (Galileo)
Detector mode	pulse counting
<i>Laser unit</i>	
Laser type	UV-microprobe Fisons
Wavelength [nm]	266 nm

Tab. 3: Meßbedingungen für die Analyse der Probe MB 4 mittels LA-ICP-MS.

<i>Laser</i>	
No. steps	3
Step increment [μm]	62,5
Crater diameter approx. [μm]	50
<i>MS</i>	
Dwell time per point [μs]	160
Ablation delay [s]	5
Aquisition mode	peak jumping
Number of points per peak	3
Analysis time per point [s]	30

3.2.1.3 Röntgenfluoreszenz mit Synchrotronstrahlung (SYRFA)

Die SYRFA-Analysen wurden am Strahl L des Deutschen Elektronen Synchrotron (DESY) in Hamburg durchgeführt. Die Funktionsweise und der Aufbau dieses Meßplatzes wurden von Lechtenberg et al. (1996) ausführlich beschrieben und ist in Abbildung 14 gezeigt.

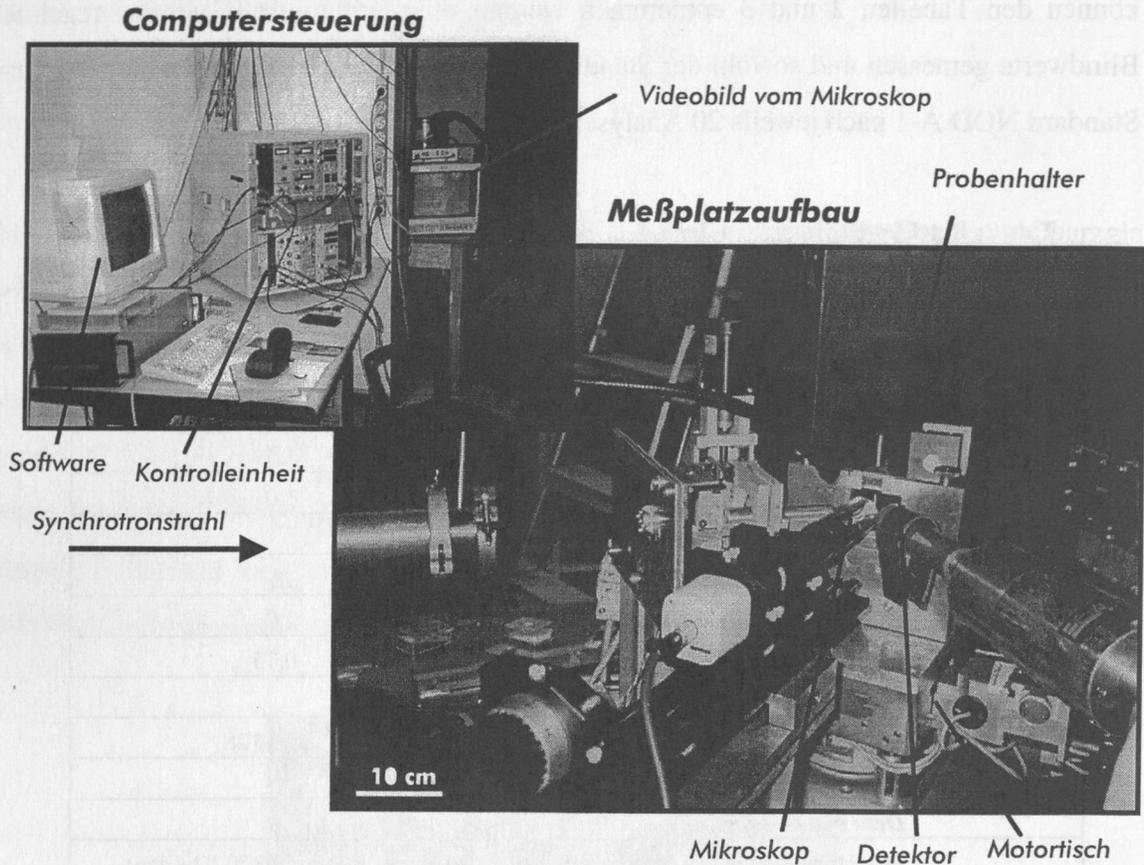


Abb. 14: Meßplatzaufbau für SYRFA am DESY, Hamburg.

Der vom Synchrotronspeicherring einlaufende Primärstrahl wird durch segmentierte Ionisationskammern lagespezifisch erfaßt, damit zu jedem Zeitpunkt die Kontrolle der präzisen Ausrichtung des Meßplatzes auf die optische Achse des Synchrotronstrahles möglich ist. Durch einen Kreuzschlitzkollimator (MICOS) kann der Strahlquerschnitt quasi stufenlos bis auf die für diese Analysen benötigten $30\ \mu\text{m}$ verkleinert werden. Ein Absorberwechsler im Anregungsstrahl mit 12 verschiedenen Absorbern ermöglicht die gezielte Unterdrückung niedriger Energien, deren mögliche Dominanz sich nachteilig auf die Analyse auswirken könnte. Als Detektor wurde ein HPGe Detektor (DSG) mit $30\ \text{mm}^2$ aktiver Fläche und einer Kristalldicke von $5\ \text{mm}$ und einem Berylliumfenster mit einer Dicke von $12,7\ \mu\text{m}$ verwendet. Der Detektionskanal besteht aus einem Canberra 2025 Research Amplifier und einem Canberra 8706 Fast ADC (450 MHz) Wilkinson mit anschließendem MCA auf PC Basis (target system).

electronics). Die Abrasterung der Proben erfolgt vollautomatisch. Der Meßplatzrechner positioniert die Probe, protokolliert die Meßparameter und zeichnet die Spektren selbstständig auf. Der Experimentator kann jederzeit korrigierend in den Meßablauf eingreifen. Die quantitative Auswertung der aufgezeichneten Spektren erfolgt in drei Schritten: Zuerst werden die Spektren mit AXIL (Van Espen et al., 1992) entfaltet und für die einzelnen Linien die Peakinhalte bestimmt. Anschließend wird die erwartete Spektrometerantwort auf die vermutete Probenzusammensetzung mit Hilfe eines Monte-Carlo-Simulationsprogrammes (Vincze et al., 1993) errechnet und ebenfalls mit AXIL entfaltet. Die Simulation wird danach iterativ dem Experiment angepaßt. Nach 3-5 Iterationen wird das Ergebnis mit einem Fehler von 10% stabil (Vincze et al., 1993).

Probenvorbereitung und -analyse

Aus Parallelprofilen der LA-ICP-MS Schliffe wurden 30 µm dicke Präparate angefertigt. Diese Schliffe wurden auf einen speziellen Träger montiert, in den Strahl gehängt und unter atmosphärischen Bedingungen analysiert. Die Analysezeit pro Punkt betrug in der Regel 180 Sekunden. Für die äußeren 2 mm der Profile konnte aufgrund der höheren Konzentrationen die Zeit auf 120 Sekunden reduziert werden. Die hohen **Mn**- und **Fe**-Signale wurden durch einen 200 µm dicken Cu-Absorber unterdrückt. Die Datenqualität wurde kontrolliert indem die zertifizierten Standards BHVO-1, GSP-1 (Govindaraju, 1994) und der NIST 50 (Trahey,) 12 Stunden vor der Meßperiode automatisch gemessen wurden. Die Standardabweichungen der gemessenen von den zertifizierten Werten sind in der Tabelle 4 angegeben. Der absolute Fehler für **Fe**, **Ca** liegt <1%, für **Zn** < 10% sowie für **Cu** und **Ni** <15%. Die absolute Konzentration wurde für die Ergebnisse an den Mn-Fe-Akkumulaten nicht simuliert, da die Porosität zu stark variiert und die Mineral-Phasen nicht eindeutig zu identifizieren sind. Die Ergebnisse der Standardanalysen zeigen, daß die Werte sehr gut reproduzierbar sind. Die Schwankungen der Analysen sind deutlich geringer als die natürlichen Variationen in der Probe.

Tab. 4: Standardabweichungen der gemessenen Standards GSP-1, BHV-1 und NIST 50 in %.

Std/Element	Fe	Mn	Ca	Zn	Cu	Ni	Cr	Mo	Sn	Sb	Ti	U	K	Ba
GSP-1 (n=24)	0,0	n. b.	4,3	2,7	12,0	n. b.	n. b.	n. b.	6,7	n. b.	3,0	n. b.	2,3	1,4
BHVO-1 (n=25)	0,0	2,3	1,3	3,3	4,0	5,9	6,9	n. b.	1,8					
NIST 50 (n=100)	n. b.	2,6	8,5	1,3	n. b.	n. b.	n. b.	1,3	2,9	2,3	n. b.	2,6	n. b.	3,1

n. b. = nicht bestimmt

3.2.1.4 Mineralogie

An einem ausgewählten Profil eines Mn-Fe-Akkumulates vom Breitgrund (BG 4) wurden drei Proben, jeweils eine aus dem äußeren, dem mittleren und dem inneren Bereich, mittels **Röntgendiffraktometrie** untersucht. Diese Messungen wurden am GEOMAR mit einem Diffraktometer (PHILIPS PW 1800) mit Co-Strahlung durchgeführt. Die Proben wurden pulverisiert und ohne Zugabe eines internen Standards gemessen. Die Auswertung erfolgte mit dem Program MacDiff 3.0, geschrieben von R. Petschick (Universität Frankfurt/Main). Jeweils eine Probe vom Außenrand und eine vom Inneren des Akkumulates BG 4 wurde mittels **Mößbauer-Spektroskopie** von M. Drodt an der Medizinischen Universität Lübeck, Institut für Physik analysiert. Die Proben wurden in Transmissionsgeometrie jeweils bei einer Temperatur von 77 K und 4,2 K analysiert, um Auskünfte über mögliche Änderungen in der chemischen Form von Fe zu erhalten. Die Struktur der Profile entlang der Wachstumsrichtung der Mn-Fe-Akkumulate und die Hauptelementzusammensetzung einzelner Lagen wurde mit einem **Rasterelektronenmikroskop** (CAM-SCAN 44 "Analytik-WEX") mit energiedispersiver Röntgenmikroanalytik (EDAX-EDITOR, Version 3.2, mit Be-Fenster ECON 4) durch R. Bahlo, IOW bestimmt. Gesteuert wird die Anlage durch eine Workstation SPARC 2 mit SUN OS 4.1.3 Betriebssystem. Die Präparate wurden mit Kohlenstoff bedampft. Die Partikelanalyse der 'fluffy layer' wurde nach Leipe (im Druck) durchgeführt. Hierfür wurden die 'fluffy layer'-Proben vor der Analyse kurzzeitig im Ultraschallbad dispergiert und anschließend durch einen 0,45 µm Nucleoporefilter filtriert, um einen möglichst dünn mit Partikeln belegten Filter zu erhalten. Über das Softwarepaket "NX-Chem", als Bestandteil des Systems Editor, wurde eine automatische Analyse einzelner Partikel durchgeführt.

3.2.1.5 Datierung mit ^{210}Pb

An den Akkumulaten Schleimünde 2 und 3 wurden Datierungen mittels ^{210}Pb durch J. Scholten (GPI, Kiel) vorgenommen. Die Probenaufbereitung und Analyse erfolgte nach Flynn (Flynn, 1968). ^{226}Ra wurde mit einem planaren Germanium-Detektor gemessen. Die Kalibration erfolgte mit dem DL1a Referenzstandard. Die Datenauswertung wurde nach der 'ingrowth'- und nach der 'decay ingrowth'-Methode wie folgt berechnet:

'ingrowth'

$$^{210}\text{Pb}(t) = ^{226}\text{Ra} * (1 - e^{-\lambda * t})$$

'decay ingrowth'

$$^{210}\text{Pb}(t) = ^{226}\text{Ra} (1 - e^{-\lambda * t}) + ^{210}\text{Pb} * e^{-\lambda * t}$$

$$\lambda = \frac{\ln 2}{22,3} = 0,0311 \text{ Jahr}^{-1}$$

t = Zeit

3.2.2 Wassersäule und 'fluffy layer'

Die partikuläre und die gelöste Fraktion wurde jeweils separat analysiert. Die gelöste Phase mittels Cathodic Stripping Voltammetry (CSV) in den Oceanography Laboratories in Liverpool bei Dr. Van den Berg. Die Totalaufschlüsse der Filter mit der partikulären Phase und die anschließenden Graphitrohr AAS-Analysen am Institut für Ostseeforschung, Warnemünde im Labor von Dr. Pohl.

3.2.2.1 Voltammetrische Bestimmung von **Mn, Fe, Zn** und **Cu** in der gelösten Fraktion

Voltammetrie basiert auf dem Prinzip, daß alle freien Aquo-Ionen in der Probe durch einen zugefügten Liganden komplexiert werden. Der so entstandene Komplex wird an einem Hg-Tropfen adsorbiert, an dem eine Spannung mit für die einzelnen Elemente charakteristischem Halbstufenpotential gemessen werden kann. Um die Gesamt-Metall-Konzentration zu erhalten, müssen alle natürlich in der Probe vorkommenden Komplexbildner zerstört werden. Dazu wird die Probe auf pH 2 angesäuert und 3 Stunden mit einer 100 W Hg-Lampe bestrahlt. Um die relative Stabilität der natürlichen Liganden einzuschätzen, wird die voltammetrisch labile Metall-Konzentration an der unbeeinflussten Probe bestimmt, d.h. die freie Aquo-Ionen-Konzentration, die in der natürlichen Umgebung vorliegt. Für diese Bestimmung wurde jeweils die eingefrorene Teilprobe verwendet. Für die voltammetrische Bestimmung von **Mn, Fe, Zn** und **Cu** kam ein Autolab Voltammeter (Eco Chemie) in Verbindung mit einem Methrom Meßstand 663 VA mit hängendem Hg - Tropfen zum Einsatz. Die Referenz-Elektrode wurde mit 3 M KCl gefüllt, und ein Graphit-Draht diente als Gegenelektrode. Die Probe wurde in eine voltammetrische Zelle aus Quarz pipettiert und mit einem PTFE Mixer (Methrom) gerührt. Die pH-Glaselektrode (EDT E 8081, pH-Meßgerät: EDT Instrument RE 357) wurde

durch NBS pH-Pufferlösungen mit den pH-Werten 4, 7,02 und 9,22 kalibriert. Die Reagenzien stammen, wenn nicht anders angegeben vom BDH (analar Qualität). Ammoniak und HCl wurden durch Redestillation purifiziert. Alle Lösungen und Verdünnungen wurden mit Milli Q-Wasser hergestellt. Die Metall-Standardlösungen wurden mit BDH Atom Absorptions Standard Lösungen angefertigt (Spectrosol) und mit HCl auf pH 2 angesäuert. Alle Lösungen wurden gekühlt aufbewahrt. Die Reagenzien und analytischen Methoden für die Bestimmung von **Mn, Fe, Cu** und **Zn** sind in Tabelle 5 aufgeführt.

Tab. 5: Methoden zur Bestimmung von Mn, Fe, Zn und Cu in der gelösten Fraktion der Wassersäule mittels Cathodic Stripping Voltammetry (CSV). Die angegebenen Konzentrationen entsprechen der endgültigen Konzentration in der voltammetrischen Zelle.

	Mn	Cu, Zn	Fe
Puffer	0.01 M Tris (Tris (Hydroxymethyl) aminomethan) in 0,1 M HCl	0.01 M Tris (Tris (Hydroxymethyl) aminomethan) in 0,1 M HCl	<ul style="list-style-type: none"> • 0.01 M Pipes (piperazine- NN-bis-2- ethane sulfonic acid, mo- nosodium salt) in 0,5 M NH₃, • 25 µl 0.1 M Hydroxyl- ammoniumchlorid
Liganden		Oxine (8-hydroxyquinoline) in 0,02 HCl	20 µM 1-N-2-N in Metha- nol
Weitere Reagenzien	NH ₃ zum Neutralisieren der angesäuerten Proben	NH ₃ zum Neutralisieren der angesäuerten Proben	NH ₃ zum Neutralisieren der angesäuerten Proben, 1,8 mM H ₂ O ₂
Probenvorbehandlung	UV - Bestrahlung für 3 Std. mit einer 100 W Hg - Lampe zur Bestimmung der Gesamt-Metall-Kon- zentration	UV - Bestrahlung für 3 Std. mit einer 100 W Hg - Lampe zur Bestimmung der Gesamt-Metall-Kon- zentration	UV - Bestrahlung für 3 Std. mit einer 100 W Hg - Lampe zur Bestimmung der Gesamt-Metall-Kon- zentration. Die Probe wurde in der Mikrowelle auf ca. 60°C erhitzt.
Adsorptionszeit	5-100 s	5-45 s.	10-65 s
Equilibrierungszeit	10 s	10 s	10 s
Adsorptionspotential	1,7 V	-1,4 V	-0,15 V
Equilibrationspotential	1,3 V	-0,2 V	0,25 V
Anfangspotential	1,3 V	-0,2 V	0,25 V
Endpotential	1,65 V	-1,45 V	0,7 V
Technik	square wave	square wave	sampled DC
Frequenz	50 Hz	50 Hz	-
Modulationsamplitude	0,025 V	0,025 V	-
Schrittpotential	0,0244 mV	0,00244 mV	0,00366 mV
Modulationszeit	-	-	-
Intervallzeit	-	-	0,1 s.

Einzelne Proben mit sehr hoher Konzentration wurden mit Milli Q-Wasser verdünnt. Von jeder Probe wurden zunächst 10 ml in die voltammetrische Zelle pipettiert, die Reagenzien zugefügt und vor der Analyse in der Zelle für 5 Minuten mit N₂ gespült, um den Sauerstoff zu

verdrängen. Bei der Analyse wurden die ersten vier Hg-Tropfen verworfen, um eine Beeinflussung des Meßergebnisses durch Kontamination des Hg zu verhindern. Jeder Scan wurde dreimal wiederholt und jede Analyse wurde durch Zugabe eines Standards kalibriert. Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit wurden Doppelbestimmungen durchgeführt. Die Standardabweichung war generell geringer als 10 %, für einige Proben geringer als 20 %. Die Konzentrationsunterschiede zwischen den einzelnen Wasserproben sind deutlich größer.

3.2.2.2 Ermittlung der relativen Stabilität der natürlichen Liganden von Fe, Zn und Cu

Mittels Voltammetrie ist es möglich, Informationen zur Stabilität der natürlichen Komplexe von **Fe**, **Zn** und **Cu** in der Wassersäule zu erhalten. Hierfür wird ein Komplexbildner, dessen Stabilität mit dem zu untersuchenden Metall bekannt ist, in die voltammetrische Zelle gegeben. Während der Analyse herrscht eine Konkurrenzsituation zwischen dem zugefügten und dem natürlichen Liganden vor. Alle Ionen, die in ihren natürlichen Komplexen schwächer gebunden sind als in dem neugebildeten Komplex, können analytisch erfaßt werden. Aus den Ergebnissen kann die relative Stabilität des natürlichen, unbekanntem Liganden mit folgender Formel berechnet werden:

$$\alpha_{ML} = \frac{\alpha_{MAL}(\text{total M} - \text{labile M})}{\text{labile M}}$$

α_{ML}	= relative Stabilitätskonstante des natürlichen Liganden.
α_{MAL}	= Stabilitätskonstante des zugefügten Liganden.
labile M	= Konzentration der voltammetrisch labilen Fraktion.
total M	= Gesamt-Metall-Konzentration.

Die Stabilität des zugefügten Liganden wird wie folgt berechnet:

$$\alpha_{Fe3+AL} = \log ([AL]^3 * \beta_{Fe3+AL3})$$

AL	= Konzentration des zugefügten Liganden.
$\beta_{Fe3+AL3}$	= wird durch Titration des Liganden mit dem relevanten Metall in Schritten mit steigender Konzentration ermittelt. Die entsprechenden Werte wurden von C. M. G. Van den Berg übernommen und mit der Salinität am Blinkerhügel korrigiert.

3.2.2.3 Die Analyse der Haupt- und Spurenelemente in der partikulären Fraktion

Die Filter wurden mit redestillierter HNO_3 gereinigt, danach unter einer Clean Bench getrocknet und bis zur Gewichtskonstanz in einem Exsikkator evakuiert. Der Totalaufschluß erfolgte in Druckbomben unter Zugabe von 2,5 ml konzentrierter, redestillierter HNO_3 und 200 μl HF (300 μl für die Proben der 'fluffy layer'). Alle verwendeten Reagenzien waren von suprapurer Qualität, und die Verdünnungen wurden mit Milli Q-Wasser angefertigt. Zur Qualitätskontrolle wurde der "marine sediment" Standard BCSS-1 vom National Research Council Canada parallel mit aufgeschlossen und analysiert. Die Reproduzierbarkeit und Richtigkeit der Analytik kann der Tabelle 6 entnommen werden.

Tab. 6: Datenqualität der Metallanalytik der partikulären Fraktion aufgezeigt anhand von Messungen des zertifizierten Standards BCSS-1 vom National Research Council Canada (n=30).

	Mn (ppm)	Fe (ppm)	Zn (ppm)	Cu (ppm)	Pb (ppm)	Cd (ppm)
Mittelwert	208,66	25,29	127,62	17,55	19,38	0,25
SD	23,11	2,97	25,28	3,38	3,82	0,04
SD (%)	11	12	20	19	17	16
BCSS-1	229±15	32,9	119±12	18,5±2,7	22,7±3,4	0,25±0,04

3.2.3 Geochemische Analysen am Sediment und Porenwasser

Von den gefriergetrockneten Sedimentproben wurde die Korngrößenfraktion $> 63 \mu\text{m}$ durch Sieben abgetrennt. Teilproben der Fraktion $< 63 \mu\text{m}$ wurden einem HF/HCl und $\text{HClO}_4/\text{HNO}_3$ -Totalaufschluß unterzogen und anschließend mit der ICP-OES (Varian Liberty 200) am IOW gemessen. An den Aufschlußlösungen wurden die Gehalte von **Mn, Fe, Mg, Ca, Al, Ni, Fe, Cr, Zn, Cu, Pb, Li, Co, Cd** und **P** und am Porenwasser **Mn, Fe, Ca, Mg** und **Zn** bestimmt. Der Meßfehler des analytischen Verfahrens wurde durch wiederholtes Messen der Referenzmaterialien ABSS und MBSS (ICES, 1987) kontrolliert und betrug generell $< 5\%$, für **Cd** $< 10\%$. Die Gesamtkohlenstoff (TOC)- und -schwefelkonzentration (TS) wurde mit einem Eltra CS-Analyser am IOW gemessen. Die Proben wurden bei 1400°C oxidiert und das entstehende CO_2 durch Infrarot Absorption bestimmt. Zur Entfernung des anorganischen Kohlenstoffes wurde 0,01 M HCl hinzugefügt. An den Kernen vom Juli 1995 wurde H_2S im Porenwasser photometrisch nach Grasshof (1983) durch A. Harms (IOW) bestimmt. Chlorinität am Porenwasser der Juli-Proben und an den 'fluffy layer'-Proben vom September 1995 wurde von B. Domeyer (GEOMAR) durch naßchemische Titration nach Gieskes und La-

wrence (1976) bestimmt, SO_4^{2-} nach Grasshof (1983). Als Referenzmaterial wurde der IAPSO-Standard (IOS, Wormley) eingesetzt. Die Abweichung betrug $< 7\%$.

3.2.4 Die Berechnung der Flüsse zwischen Sediment und Bodenwasser

Der Transport von Metallen in der gelösten Phase an der Sediment/Wasser-Grenze ist unter Berücksichtigung der molekularen Diffusion nach dem modifizierten Fick'schen Gesetz wie folgt berechnet worden (Ullmann und Aller, 1982; Sweets et al., 1991):

$$F = - \emptyset * D_s * dc * dx^{-1}$$

$$F = \text{Fluß [mol cm}^{-2}\text{s}^{-1}\text{]}$$

$$\emptyset = \text{Porosität}$$

$$D_s = \text{Diffusionskoeffizient [cm}^2\text{s}^{-1}\text{]}$$

$$dc * dx^{-1} = \text{Konzentrationsgradient [mol cm}^{-4}\text{]}$$

Die Porosität wurde über den Wassergehalt ermittelt, welcher anhand des Gewichtsverlustes durch Trocknung ermittelt wurde. Die Schlickkerne von Station 4 und 9 enthielten ca. 80 % Wasser und für die Geschiebelehmkerne von Station 8 wurde ein Wassergehalt von 30 % angenommen:

$$W = (1 - \emptyset) \gamma_s$$

$$W = \text{Wassergehalt (Gewichtsanteil feste Fraktion/Gesamtgewicht)}$$

$$\gamma_s = \text{Dichte Quarz (2,65)}$$

$$\emptyset = \text{Porosität}$$

Mit dieser Formel wurde für die Schlickgebiete eine Porosität von 0,93 und für den Geschiebelehm von 0,73 ermittelt. Die temperaturkorrigierten Diffusionskoeffizienten (D_s) der Ionen wurden von Li und Gregory (1974) (Tab. 7) übernommen. Bei der Berechnung der Flüsse von der 'fluffy layer' in die Wassersäule wurde eine Diffusionsschicht mit einer Mächtigkeit von 1 mm angenommen, da dies die durchschnittliche Schichtdicke ist, in der die Diffusionsvorgänge dominieren. Oberhalb dieser Schicht wird die Wassersäule durch turbulente Strömungen durchmischt.

Tab. 7: Temperaturkorrigierte Diffusionskoeffizienten * 10^6 (cm^2s^{-1}) nach Li and Gregory (1974).

T [°C]/ Spezies	6,0	6,5	7,0	7,5	8,0	8,5	9,0	9,5	10,0	10,5	11,0	18,0	25,0
Mn ²⁺	3,96	4,03	4,11	4,18	4,26	4,34	4,41	4,49	4,57	4,64	4,72	5,75	6,88
Fe ²⁺	4,24	4,32	4,39	4,46	4,54	4,61	4,69	4,76	4,83	4,91	4,98	5,82	7,19
Zn ²⁺	4,27	4,35	4,43	4,50	4,58	4,65	4,73	4,81	4,88	4,96	5,04	6,13	7,15
Cu ²⁺	4,27	4,34	4,42	4,57	4,65	4,72	4,8	4,88	4,95	5,03	6,12	5,88	7,33

4 MINERALOGIE, CHEMISMUS UND STRUKTUR DER MN-FE-AKKUMULATE

Schnellwachsende Mn-Fe-Akkumulate der Ostsee bestehen aus alternierenden Mn- und Fe-reichen Lagen um einen zentralen Kern, z. B. Geschiebe, Schalenbruchstücke o. ä. (Winterhalter, 1980). Die erste Beschreibung von Manganmineralen in Mn-Fe-Akkumulaten stammt von Buser und Grütter (1956) und wurde an den besser kristallisierten Mn-Fe-Akkumulaten der Tiefsee vorgenommen. Die Autoren unterschieden drei Mn-Phasen: 7 Å-Manganat, 10 Å-Manganat und Manganoxid (δ -MnO₂, Vernadit). Eisen kann in die MnO₂-Schichten eingebaut sein und/oder als Goethit in kristalliner Form vorliegen. Wegen der weitgehenden Übereinstimmung der röntgendiffraktometrischen Daten wird heute die Bezeichnungen "Todorokit" für die 10 Å-Manganate (Yoshimura, 1934) und "Birnessit" für die 7 Å-Manganate (Jones und Milne, 1956) verwendet. Giovanoli und Brütsch (1979) und Giovanoli (1980) wiesen auf die große Verwirrung in der Nomenklatur hin und bezeichnen die Gruppe der 10 Å-Manganate, zu denen auch Todorokit gehört, als "Buserit-Gruppe" und die der 7 Å-Manganate als "Birnessit-Gruppe". Neuere Ergebnisse weisen darauf hin, daß die 7 Å-Manganate möglicherweise auf einen Kollaps des 10 Å-Manganat-Strukturgitters aufgrund der Proben-Trocknung zurückzuführen ist (Dymond et al., 1984; Piper et al., 1984; Lei und Boström, 1995). Im Rahmen der Tiefseeforschung wurde beobachtet, daß verschiedene Mn-Phasen einzelne Spurenelemente bevorzugt einbauen können. So weist z. B. Vernadit eine positive Korrelation mit **Co**, **Ni** und **Cu** auf, während 10 Å-Manganate nur eine positive Korrelation zu **Ni** und **Cu** zeigen (Lei und Boström, 1995).

An schnellwachsenden Mn-Fe-Akkumulaten aus der Ostsee konnten bisher nur die Mn-Phasen Birnessit und Todorokit identifiziert werden (Ingri, 1985a; Heuser, 1988), da die Röntgendiffraktometrie aufgrund der amorphen Struktur der Mn- und Fe-(Hydr)Oxide nur bedingt einsetzbar ist. Andere Methoden, wie z. B. Mößbauer-Spektroskopie, wurden bisher noch nicht angewendet. In diesem Kapitel sollen durch chemische, textuelle und mineralogische Untersuchungen der Aufbau und die Zusammensetzung der Mn-Fe-Akkumulate vom Blinkerhügel beschrieben werden. Dadurch soll insbesondere geklärt werden, ob mineralogische Variationen für Schwankungen in den Spurenelement-Gehalten der einzelnen Lagen verantwortlich sein können.

4.1 Ergebnisse

4.1.1 Makro- und mikroskopische Beschreibung der Akkumulate vom Blinkerhügel

Die Mn-Fe-Akkumulate vom Blinkerhügel gehören mit bis zu ca. 10 cm dicke Anwachsrandern zu den größten der bisher in der Ostsee gefundenen Exemplaren. Die Proben, die 1980 geborgen wurden, weisen alle ein sehr gleichmäßiges Wachstum in feinen Lagen auf. Im Gegensatz dazu sind die Mn-Fe-Akkumulate der Kieler Bucht poröser aufgebaut. Unregelmäßig verteilt sind klastische Partikel (Quarze, Feldspäte und Tonminerale) eingeschaltet. Abbildung 15 zeigt ein ganzes Agglomerat, das sich an die Akkumulatoberfläche der Probe Breitgrund 4 angelagert hat und schließlich von Mn- und Fe-reichen Lagen überwachsen wurde.

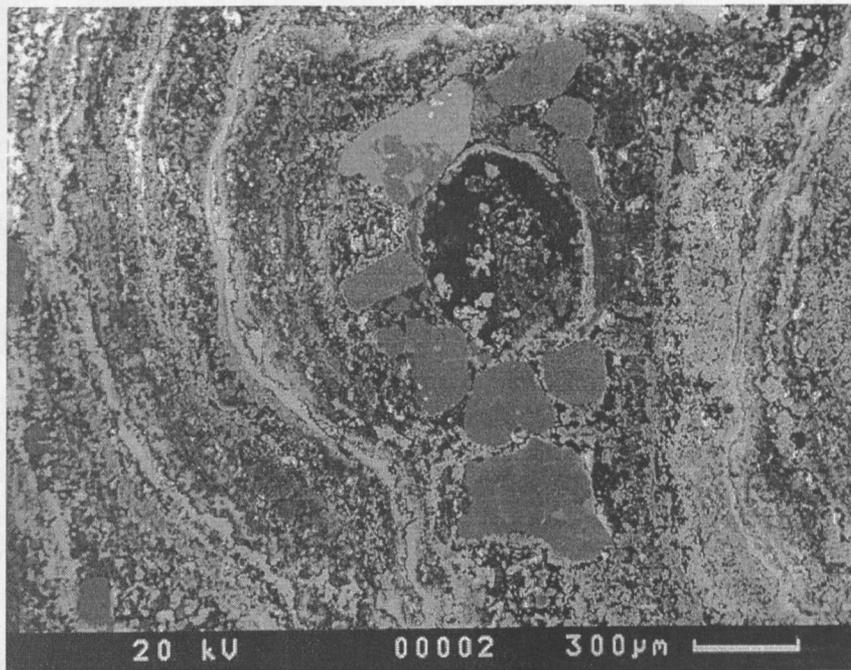


Abb. 15: Agglomerat aus Quarzkörnern, das sich an die Oberfläche einer Probe vom Breitgrund angelagert hat und schließlich von Mn- und Fe-(Hydr)Oxiden überwachsen wurde. REM-Aufnahme von R. Bahlo, IOW.

Die Mn-Fe-Akkumulate vom Blinkerhügel sind so groß und unsymmetrisch aufgebaut, daß sie nicht in alle Richtungen gleichmäßig schnell wachsen. Abbildung 16 stellt schematisch den Lagenbau dar, der zur "Streckung" bzw. "Dehnung" der einzelnen Profilschnitte eines Akkumulates führt. Die Proben, die 1994 am Blinkerhügel geborgen wurden, weisen zusätzlich zur Asymmetrie an der Unterseite und am Außenrand starke Anlösungserscheinungen auf (Abb. 17). Durch diesen Lösungsprozeß sind Teile des äußeren Bereiches der Akkumulate verlorengegangen.

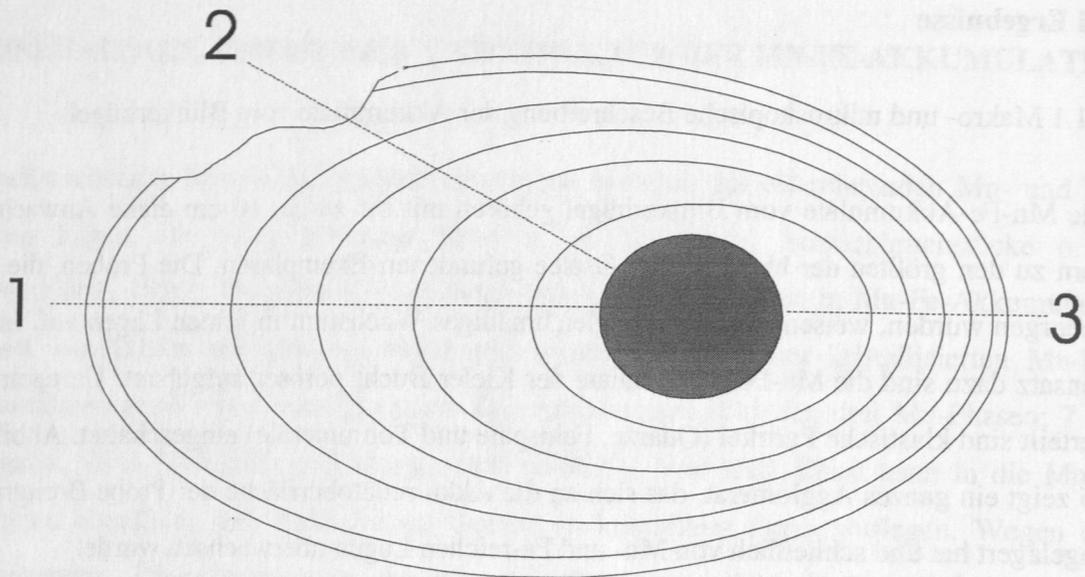


Abb. 16: Assymetrisches Wachstum der Akkumulate aus der Mecklenburger Bucht (1, 3) und Anlösungserscheinungen (2), die auf abnehmende Sauerstoffkonzentrationen in dieser Region seit der letzten Probenahme zurückzuführen sind.

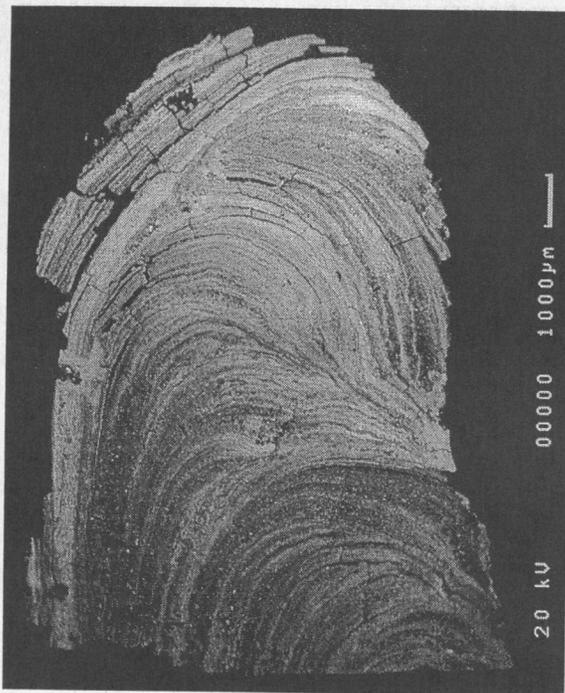


Abb. 17: REM-Aufnahme einer Probe aus der Mecklenburger Bucht 1994 mit Anlösungserscheinungen an der Unterseite (rechts) und im Außenrandbereich (oben). REM-Aufnahme durch R. Bahlo, IOW.

Mit Hilfe des **Rasterelektronenmikroskopes (REM)**, unterstützt durch **EDAX-Analysen**, konnte festgestellt werden, daß es sich bei den Lagen nicht nur um Fe- und Mn- reiche Lagen handelt, sondern daß es zudem noch einen dritten, dominierenden Typ von Mn/Fe-Mischlagen mit stark schwankenden Mn/Fe-Verhältnissen gibt. Abbildung 18 dokumentiert die einzelnen Lagen-Typen am Beispiel der Probe Schleimünde 2. Die Fe-Lagen weisen zusätzlich **Ca** und **P** als Hauptelemente auf, während in den Mn-Lagen neben geringeren Mengen **Ca** und **K** keine weiteren Hauptelemente nachgewiesen wurden.

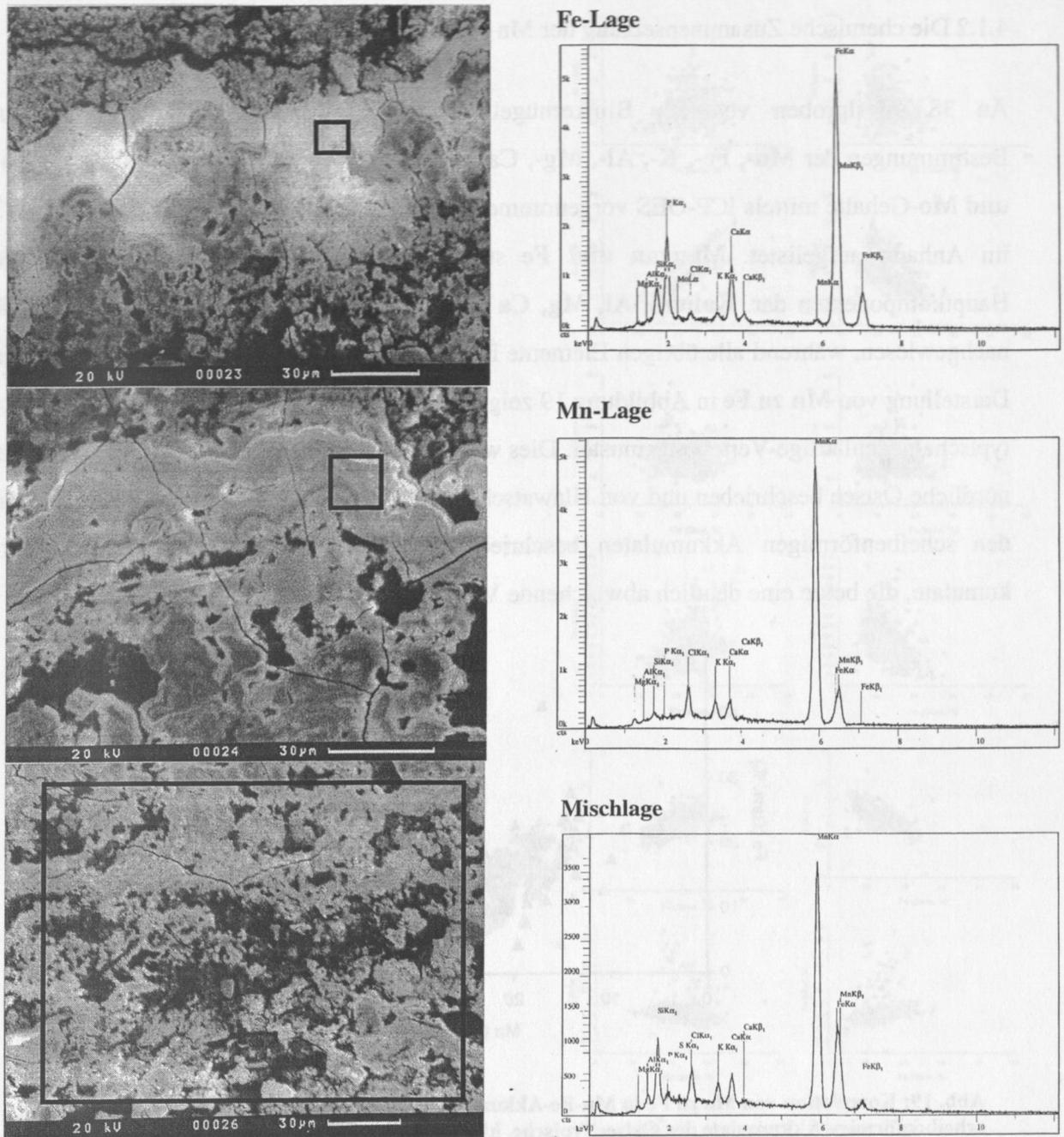


Abb. 18: Diese REM-Aufnahmen der Probe Schleimünde 2 repräsentieren die drei typischen Lagen der Mn-Fe-Akkumulate. Die Graphiken stellen die Ergebnisse der EDX-Analysen dar. Die schwarzen Kästen geben jeweils den Analyseausschnitt an. REM-Aufnahme von R. Bahlo, IOW.

Diese im REM deutlich zu unterscheidende Lagenstruktur zeigt unter dem Auflicht-Mikroskop ein anderes Bild. Hier lassen sich einzelne bis zu 50 μm große Goethitkörner (oder Ferrihydrit) in einer Mn-Matrix (Birnessit und Todorokit) identifizieren (Pracejus, FU Berlin, pers. Mitteilung). Die im REM erkennbaren dichten Fe-Lagen sind auf eine Anreicherung dieser Goethitkörner zurückzuführen.

4.1.2 Die chemische Zusammensetzung der Mn-Fe-Akkumulate vom Blinkerhügel

An 383 Teilproben von am Blinkerhügel geborgenen Mn-Fe-Akkumulaten wurden Bestimmungen der **Mn-, Fe-, K-, Al-, Mg-, Ca-, P-, Li-, Zn-, Cu-, Pb-, Cd-, Ni-, Cr-, Co- und Mo-**Gehalte mittels ICP-OES vorgenommen. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 7 - 13 im Anhang aufgelistet. **Mangan und Fe** stellen zusammen mit ca. 40 Gew. % die Hauptkomponenten dar. **Kalium, Al, Mg, Ca und P** wurden im Bereich von 1-3 Gew. % nachgewiesen, während alle übrigen Elemente in der Größenordnung von ppm vorliegen. Die Darstellung von **Mn** zu **Fe** in Abbildung 19 zeigt das für scheibenförmige Mn-Fe-Akkumulate typische gegenläufige Verteilungsmuster. Dies wurde erstmals von Winterhalter (1980) für die nördliche Ostsee beschrieben und von Hlawatsch (1993) für die Kieler Bucht bestätigt. Neben den scheibenförmigen Akkumulaten beschrieb Winterhalter Krusten und kugelige Akkumulate, die beide eine deutlich abweichende Verteilung zeigen (Winterhalter, 1980).

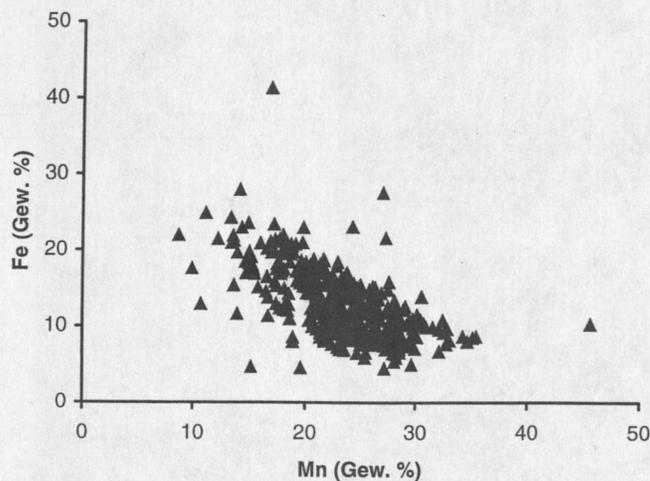


Abb. 19: Korrelation von Mn zu Fe in Mn-Fe-Akkumulaten vom Blinkerhügel (n=383), zeigt das für scheibenförmige Akkumulate der Ostsee typische, klar ausgeprägte gegenläufige Verteilungsmuster.

Die Korrelation von **Zn, Cu, Pb, Ni, Co, Mg, Al, K, Ca und Li** mit **Mn** bzw. **Fe** zeigt keine bevorzugte Anreicherung der jeweiligen Elemente in den Mn- bzw. Fe-reichen Lagen (Abb. 20). Dieses wurde für **Cu, Co und Ni** (in der N-Ostsee: Winterhalter, 1980) und **Zn und Cu** (in der Kieler Bucht: Hlawatsch, 1993) auch schon in anderen Bereichen der Ostsee beobachtet. **Chrom** zeigt eine deutliche und **Mo** eine leicht positive Korrelation mit **Mn**, während **P und Cd** eine sehr deutliche Korrelation mit **Fe** aufweist. Die Affinität von **Mo** für **Mn** und **P** für **Fe** wurde ebenfalls von Winterhalter (1980) an Proben aus der nördlichen Ostsee gefunden. Dies deutet darauf hin, daß ähnliche Prozesse den Einbau von Spurenelementen in Fe- bzw. Mn-reichen Lagen in verschiedenen Gebieten kontrollieren.

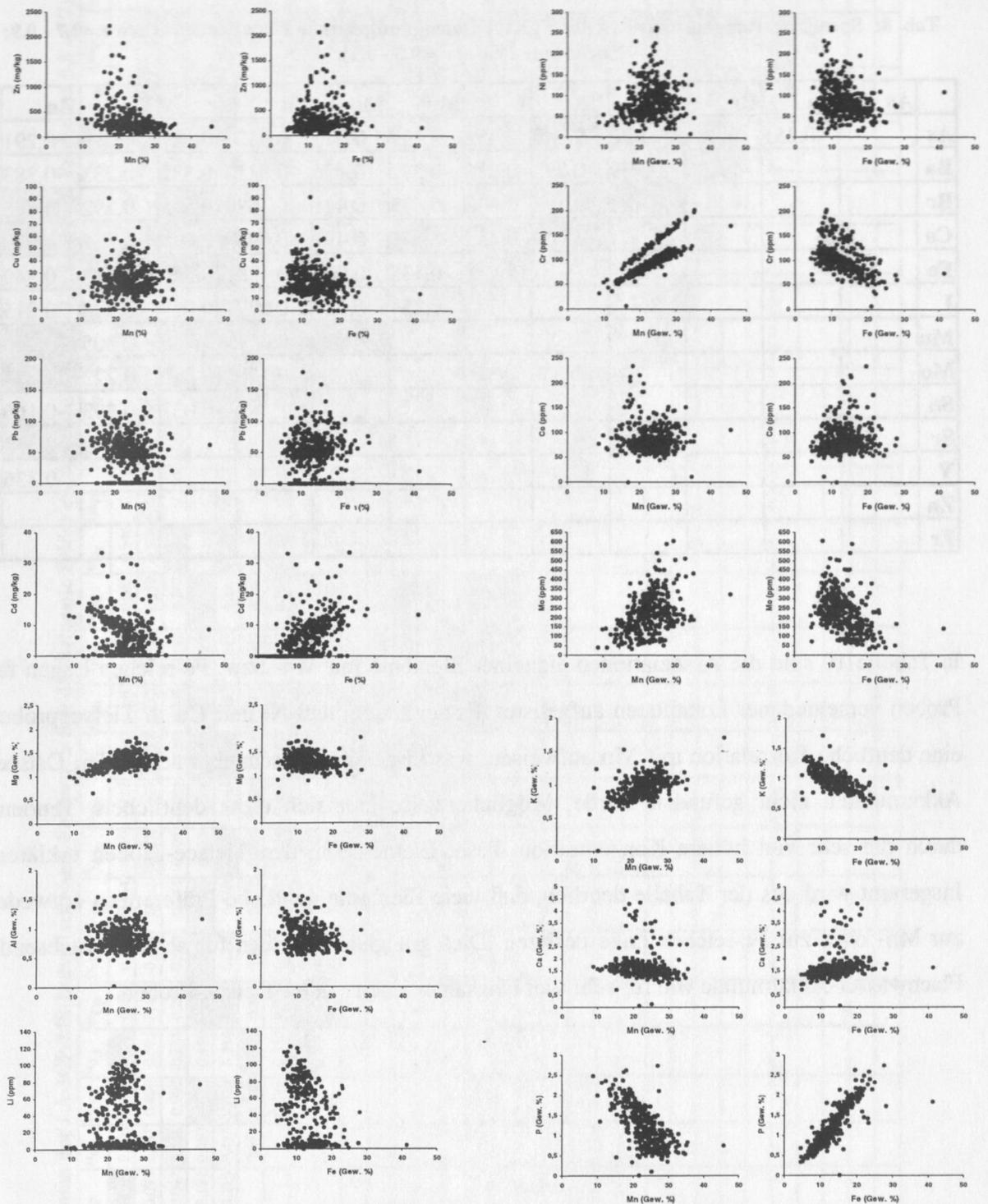


Abb. 20: Korrelation von Zn, Cu, Pb, Cd, Ni, Cr, Co, Mo, Mg, Al, K, Ca, P und Li zu Mn bzw. Fe (n=383).

Durch die hochauflösenden Methoden SYRFA und LA-ICP-MS konnten Mn- bzw. Fe-reiche Lagen separat erfaßt werden. Auf diese Weise konnten für die SYRFA-Analysen positive Trends in den Korrelationsanalysen ($> r = 0,5$) von **Mn** mit **Mo**, **Sr**, **Ca** und **Zn** sowie von **Fe** mit **As**, **Ca**, **I**, **Sr** und **Br** ermittelt werden (Tab. 8). Mittels LA-ICP-MS wurden hohe positive Trends für **Fe** mit **P**, **As**, **Y**, **Zr** und **La** dokumentiert (Tab. 9).

Tab. 8: Spearman Rangkoeffizienten der SYRFA-Daten (dunkelgraue Felder entsprechen $r = 0,7 - 0,9$; hellgraue Felder $r = 0,5 - 0,7$).

	As	Ba	Br	Ca	Fe	I	Mn	Mo	Sn	Sr	Y	Zn	Zr
As		-0,251	0,386	0,706	0,759	0,452	0,199	0,086	0,422	0,447	0,819	0,291	0,379
Ba			-0,405	-0,339	-0,293	0,226	-0,342	-0,186	-0,021	-0,332	-0,233	-0,383	-0,326
Br				0,718	0,593	0,408	0,433	0,441	-0,163	0,594	0,292	0,698	0,440
Ca					0,704	0,455	0,546	0,497	0,095	0,680	0,587	0,680	0,501
Fe						0,521	0,135	-0,003	0,130	0,541	0,582	0,349	0,448
I							-0,254	-0,029	0,077	-0,069	0,278	0,215	-0,005
Mn								0,870	-0,054	0,776	0,305	0,700	0,543
Mo									-0,110	0,542	0,223	0,723	0,425
Sn										-0,037	0,393	-0,166	-0,002
Sr											0,449	0,619	0,671
Y												0,336	0,522
Zn													0,505
Zr													

In Tabelle 10 sind die Assoziationen einzelner Elemente mit Mn- bzw. Fe-reichen Lagen für Proben verschiedener Lokalitäten aufgelistet. Es zeigt sich, daß **Ni** und **Cu** in Tiefseeproben eine deutliche Korrelation mit **Mn** aufweisen, was bisher in den schnell wachsenden Ostsee-Akkumulaten nicht gefunden wurde. Möglicherweise läßt sich diese deutlichere Tendenz durch die sehr viel höhere Konzentration dieser Elemente in den Tiefsee-Proben erklären. Insgesamt wird aus der Tabelle deutlich, daß viele Elemente deutliche Präferenzen entweder zur Mn- oder zur Fe-reichen Lage besitzen. Dies gilt gleichermaßen für schnell wachsende Flachwasser-Akkumulate wie für sehr viel langsamer wachsenden Tiefsee-Proben.

Tab. 10: Zusammenstellung der Assoziationen von Zn, Cu, Co, Ni, Cr, Ti, Mg, Mo, P, Ca, V, Na, As, Si, Ba, Yb, Y, La und Zr mit Mn bzw. Fe in Mn-Fe-Akkumulaten verschiedener Herkunft.

Zn	Cu	Co	Ni	Cr	Ti	Mg	Mo	P	Ca	V	Na	As	Si	Ba	Yb	Y	La	Zr	Fundort	Quelle
Fe	Mn	Fe	Mn		Fe	Mn													Tiefsee	(1)
	var		var																Tiefsee	(2)
							Mn	Fe		Fe									Ostsee	(3)
	Mn		Mn					Fe	Fe	var	Mn	Fe	Fe	Mn	Fe	Fe	var		Barentsee	(4)
													Fe						Loch Fine	(5)
													Fe						Bothnischer Meerbusen	(6)
		Mn	Mn						Mn										Shebandowan Lakes, Ontario	(7)
	Mn		Mn																Zentralpazifik	(8)
	Mn		Mn																Pazifik	(9)
	Mn	Fe	Mn		Fe														NE-Pazifik	(10)
				Mn			Mn	Fe											Ostsee	(11)
Mn							Mn		Fe, Mn			Fe				Fe			Ostsee	(12)
								Fe				Fe				Fe	Fe	Fe	Ostsee	(13)
Mn		Mn	Mn																Line Islands	(14)
Mn		Mn	Mn		Fe														Hawaii Islands	(15)
		Mn	Mn																Tonga-Lau-Region	(16)
Mn		Mn	Mn		Mn														Marshall Island	(17)
Mn	Mn	Fe	Mn		Fe			Fe						Mn					Pazifik	(18)

var = variabel; (1) Burns und Fuerstenau, 1966; (2) Willis und Ahrens, 1962; (3) Winterhalter, 1980; (4) Ingri, 1985b; (5) Calvert und Price, 1977; (6) Ingri, 1985a; (7) Sozanski und Cronan, 1979; (8) Schellmann, 1977; (9) Burns und Burns, 1979b; (10) Halbach und Putanus, 1988; (11) Diese Arbeit ICP-OES; (12) Diese Arbeit SYRFA; (13) Diese Arbeit LA-ICP-MS; (14) Aplin und Cronan, 1985; (15) Chave et al., 1986; (16) Hein et al., 1990; (17) Hein et al., 1988; (18) Li, 1982.

4.1.3 Faktorenanalyse

Die **Faktorenanalyse** ist eine multivariate statistische Methode, die häufig angewendet wird, um Assoziationen zwischen Variablen großer Datensätze zu erkennen. Faktorenanalyse wurde in dieser Studie angewendet, um zu testen, ob verschiedene Lagen-Typen sich einzelnen Faktoren zuordnen lassen und ob sie sich im Verlaufe der Profile ändern. In verschiedenen Studien wurde diese Methode bereits erfolgreich an geochemischen Daten mariner Sedimente angewendet (Hein et al., 1990; Li, 1982; De Carlo et al., 1987; Leinen und Piasias, 1984; Hodkinson und Cronan, 1991; McMurty et al., 1981; Lackschewitz, 1991).

Nur mit der SYRFA-Analytik konnten Fe und Mn synchron bestimmt werden. Daher wurde ein Profil von der Probe MB 4, das mittels SYRFA-Analytik entlang der Wachstumsrichtung gemessen wurde, für die Faktorenanalyse ausgewählt. In die Faktorenanalysen gingen 964 Einzelanalysen ein. Es konnten 5 Faktoren unterschieden werden, die 84 % der Varianz beschreiben (Abb. 21).

Mecklenburger Bucht 4,

SYRFA, n = 964

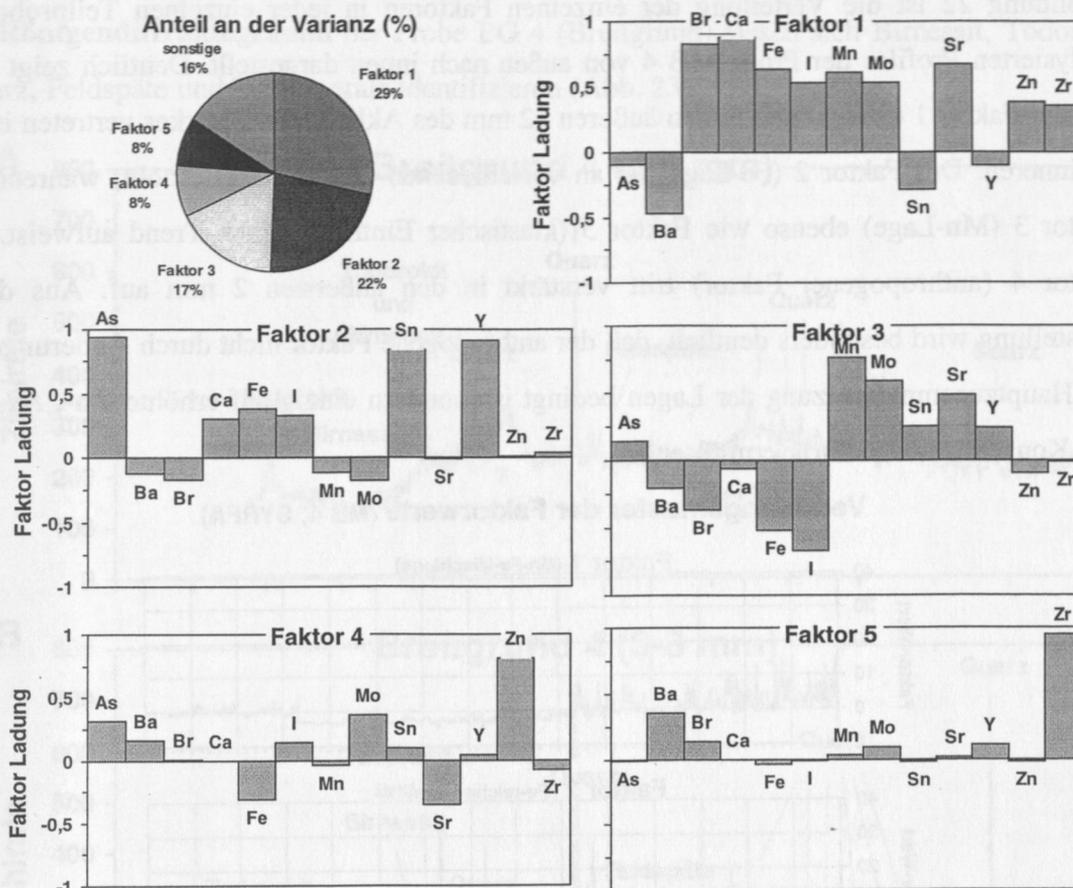


Abb. 21: Faktoranalyse eines mit der SYRFA analysierten Profils der Probe MB 4. Faktor 1 repräsentiert die Mn/Fe-Mischlagen, Faktor 2 die Fe-reichen Lagen, Faktor 3 die Mn-reichen Lagen, Faktor 4 die anthropogene und Faktor 5 die klastische Komponente. Der Anteil der einzelnen Faktoren an der Varianz ist in dem Kreisdiagramm dargestellt. Die Faktoren beschreiben zusammen 84 % der Varianz.

Der Faktor 1 erklärt 29 % der Gesamtvarianz und repräsentiert die Mn/Fe-Mischlagen. In diesem Faktor findet sich **Mn, Fe, Br, Ca, I, Mo, Sr, Zn und Zr**. **Ba** ist gegenläufig. Faktor 2 beschreibt mit 22 % der Varianz die Fe-reichen Lagen in der **Fe, As, Ca, I, Sn und Y** eine positive Faktorladung haben. Faktor 3 stellt 19 % der Varianz dar und dokumentiert die Mn-reichen Lagen. Dieser Faktor wird von **Mn, Mo** und **Sr** dominiert. **Jod** und **Fe** sind gegenläufig. **Yttrium, As und Sn** zeigen im Vergleich zu Faktor 2 hier nur eine leicht positive Faktorladung. Faktor 4, mit 8 % der Varianz, enthält **As, Ba, I, Mo, Sn** und sehr deutlich **Zn**. Dieser Faktor repräsentiert mit **Zn, Mo und As** verstärkt durch anthropogene Aktivitäten eingetragene Elemente. Herkunft und Mechanismen der selektiven Einlagerung dieser Elemente in die Mn-Fe-Akkumulate werden in Kapitel 7.1 näher erläutert. Faktor 5 (8 % der Varianz) mit viel **Zr** und untergeordnet **Ba** beschreibt die klastische Komponente. Die einzelnen Faktoren spiegeln sehr gut die im Kapitel 4.1.2 beschriebenen Affinitäten einzelner Hauptelemente für die Mn- bzw. Fe-reichen Lagen wieder. Darüber hinaus ist es durch diese Me-

thode möglich, die Spurenelemente einzelnen Faktoren (d. h. Lagentypen) zuzuordnen. In Abbildung 22 ist die Verteilung der einzelnen Faktoren in jeder einzelnen Teilprobe des analysierten Profiles der Probe MB 4 von außen nach innen dargestellt. Deutlich zeigt sich, daß der Faktor 1 (Mischlage) in den äußeren 12 mm des Akkumulates stärker vertreten ist als im inneren. Der Faktor 2 (Fe-Lage) ist an verschiedenen Stellen lokal erhöht, während der Faktor 3 (Mn-Lage) ebenso wie Faktor 5 (klastischer Eintrag) keinen Trend aufweist. Der Faktor 4 (anthropogener Faktor) tritt verstärkt in den äußersten 2 mm auf. Aus dieser Darstellung wird besonders deutlich, daß der anthropogene Faktor nicht durch Änderungen in der Hauptzusammensetzung der Lagen bedingt ist, sondern einzig auf erhöhte **Zn**-, **As**- und **Mo**-Konzentrationen zurückzuführen ist.

Verteilungsmuster der Faktorwerte (MB 4, SYRFA)

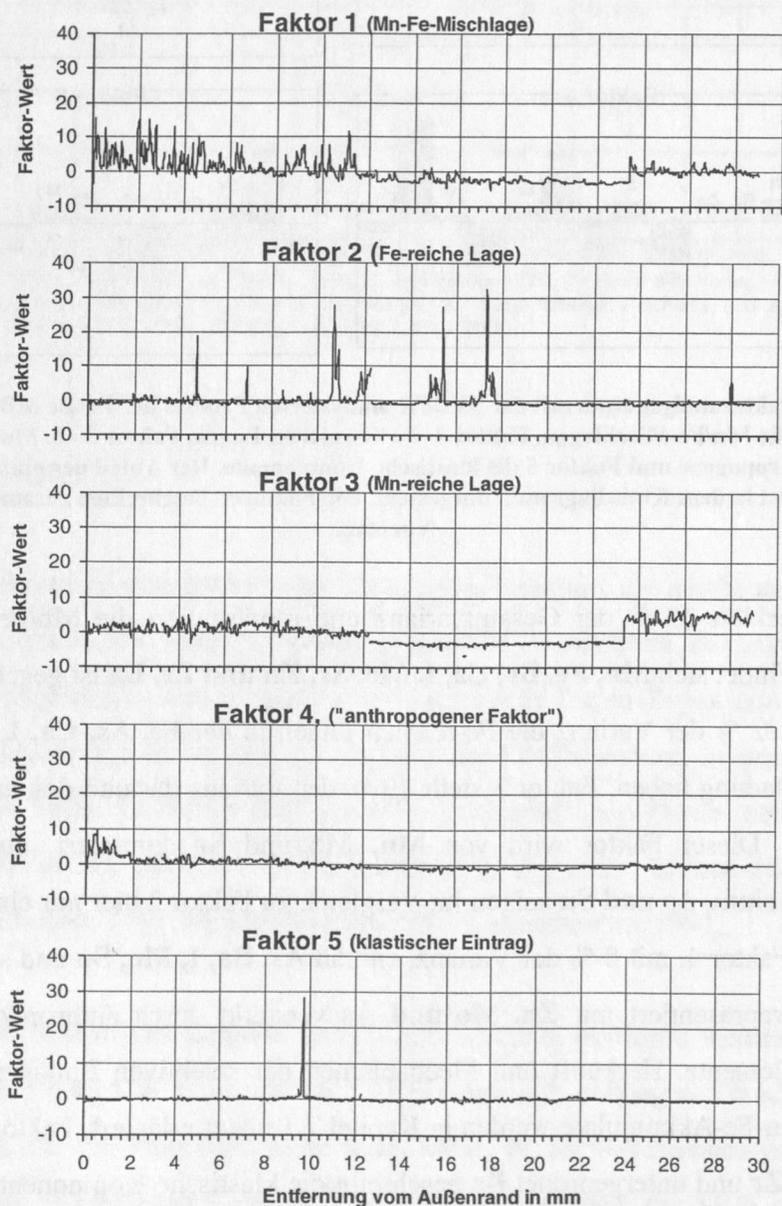


Abb. 22: Die Verteilung der 5 Faktoren entlang der Wachstumsrichtung der Probe MB 4. Hohe Faktorwerte zeigen an, daß dieser Faktor in diesem Teil des Profiles stärker vertreten ist.

4.1.4 Mineralbestand

Im Röntgendiffraktogramm der Probe BG 4 (Breitgrund) lassen sich Birnessit, Todorokit, Quarz, Feldspäte und Tonminerale identifizieren (Abb. 23).

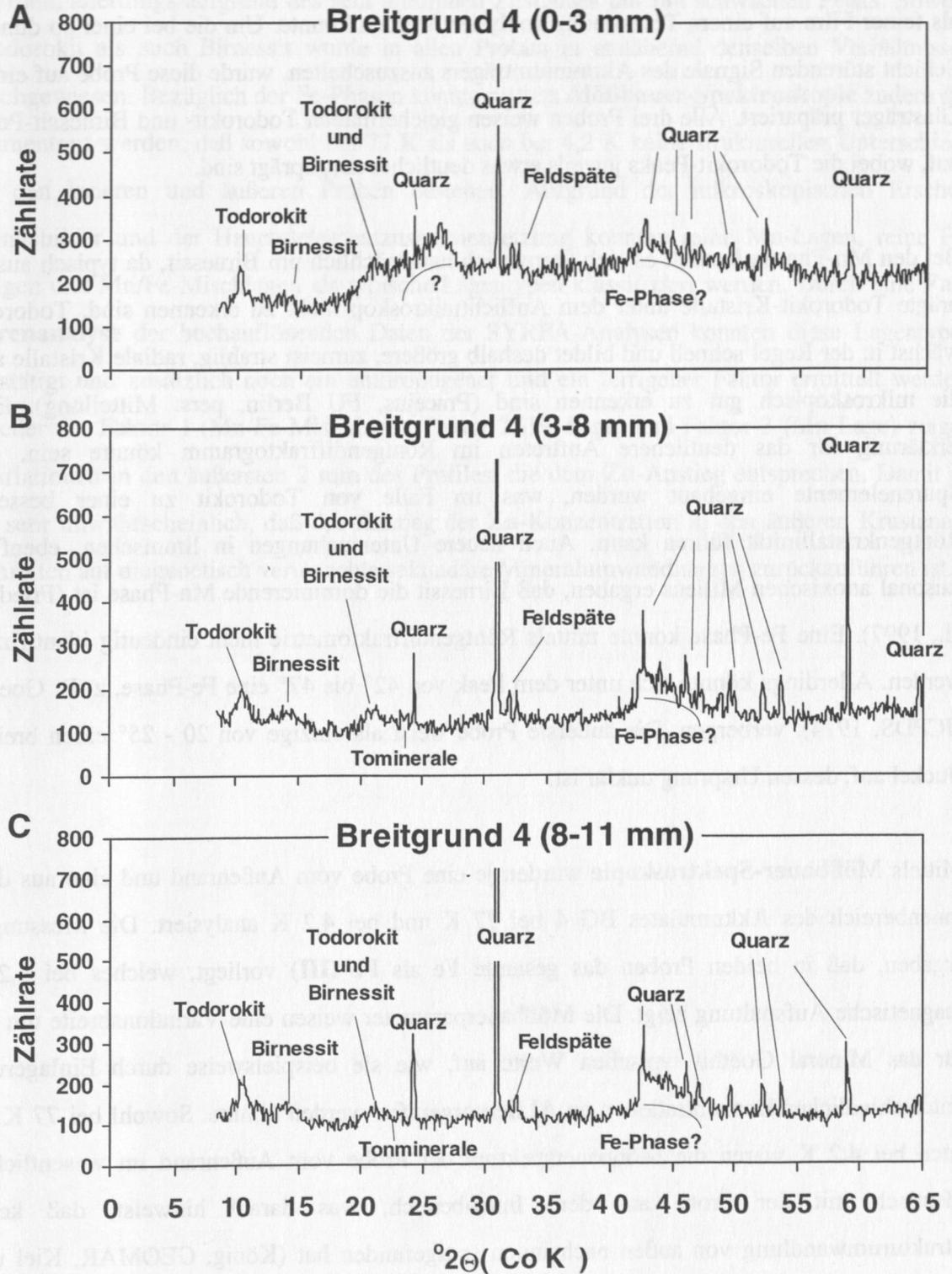


Abb. 23: Röntgendiffraktogramm von 3 Proben des Akkumulates Breitgrund 4, in Klammern ist die Entfernung der Proben vom Außenrand angegeben. A entspricht dem Intervall mit erhöhter Zn-Konzentration. A wurde auf einem Glsträger präpariert, während B und C auf Aluminiumträgern präpariert wurden.

Die äußere Probe des Intervalles von 0-3 mm Entfernung vom Außenrand repräsentiert den Teil des Akkumulates BG 4, in dem auch die relativ zu den inneren, d. h. älteren Lagen erhöhten **Zn**-Konzentrationen nachgewiesen wurden. Diese Probe war deutlich weniger bindig als die Proben von 3-8 mm und 8-11 mm Entfernung vom Außenrand, so daß sie nur als feiner Film auf einem Tesastreifen analysiert werden konnte. Um die bei einer so dünnen Schicht störenden Signale des Aluminiumträgers auszuschalten, wurde diese Probe auf einem Glaträger präpariert. Alle drei Proben weisen gleichermaßen Todorokit- und Birnessit-Peaks auf, wobei die Todorokit-Peaks jeweils etwas deutlicher ausgeprägt sind.

Bei den Mn-Phasen handelt es sich vermutlich hauptsächlich um Birnessit, da typisch ausgeprägte Todorokit-Kristalle unter dem Auflichtmikroskop nicht zu erkennen sind. Todorokit wächst in der Regel schnell und bildet deshalb größere, zumeist strahlig, radiale Kristalle aus, die mikroskopisch gut zu erkennen sind (Pracejus, FU Berlin, pers. Mitteilung). Eine Erklärung für das deutlichere Auftreten im Röntgendiffraktogramm könnte sein, daß Spurenelemente eingebaut wurden, was im Falle von Todorokit zu einer besseren Röntgenkristallinität führen kann. Auch neuere Untersuchungen in limnischen, ebenfalls saisonal anoxischen Milieus ergaben, daß Birnessit die dominierende Mn-Phase ist (Friedl et al., 1997). Eine Fe-Phase konnte mittels Röntgendiffraktometrie nicht eindeutig identifiziert werden. Allerdings könnte sich unter dem Peak von 42° bis 47° eine Fe-Phase, z. B. Goethit (JCPDS, 1974), verbergen. Die äußerste Probe weist als einzige von $20 - 25^\circ$ einen breiten Buckel auf, dessen Ursprung unklar ist.

Mittels **Mößbauer-Spektroskopie** wurden je eine Probe vom Außenrand und eine aus dem Innenbereich des Akkumulates BG 4 bei 77 K und bei 4,2 K analysiert. Die Messungen ergaben, daß in beiden Proben das gesamte **Fe** als **Fe (III)** vorliegt, welches bei 4,2 K magnetische Aufspaltung zeigt. Die Mößbauerparameter weisen eine Variationsbreite um die für das Mineral Goethit typischen Werte auf, wie sie beispielsweise durch Einlagerung unterschiedlicher Konzentrationen an **Al** hervorgerufen werden könnte. Sowohl bei 77 K als auch bei 4,2 K waren die Mößbauerspektren der Probe vom Außenrand im wesentlichen identisch mit der Probe aus dem Innenbereich, was darauf hinweist, daß keine Strukturumwandlung von außen nach innen stattgefunden hat (König, GEOMAR, Kiel und Drodt, Lübeck; pers. Mitteilung).

4.2 Zusammenfassung: Einfluß des Mineralbestandes auf die Zn-Verteilungsmuster entlang der Wachstumsrichtung

Als Mn-Phasen konnten mittels **Röntgendiffraktometrie** Todorokit und Birnessit bestimmt werden, allerdings aufgrund des sehr amorphen Zustandes nur mit schwachen Peaks. Sowohl Todorokit als auch Birnessit wurde in allen Proben in annähernd denselben Verhältnissen nachgewiesen. Bezüglich der Fe-Phasen konnte mittels **Mößbauer-Spektroskopie** zudem dokumentiert werden, daß sowohl bei 77 K als auch bei 4,2 K keine strukturellen Unterschiede in den inneren und äußeren Proben bestehen. Aufgrund der mikroskopischen Erscheinungsbilder und der Hauptelementzusammensetzung konnten reine Mn-Lagen, reine Fe-Lagen und Mn/Fe-Mischlagen als typische Lagentypen klassifiziert werden. Durch eine **Faktorenanalyse** der hochauflösenden Daten der SYRFA-Analysen konnten diese Lagentypen bestätigt und zusätzlich noch ein anthropogener und ein terrigener Faktor ermittelt werden. Weder der Faktor 1 (Mn-Fe-Mischlage), Faktor 2 (Fe-Lage) und Faktor 3 (Mn-Lage) zeigen Variationen in den äußersten 2 mm des Profiles, die dem **Zn**-Anstieg entsprechen. Damit ist es sehr unwahrscheinlich, daß der Anstieg der **Zn**-Konzentration in den äußeren Krustenabschnitten auf diagenetisch verursachte sekundäre Mineralumwandlungen zurückzuführen ist.

5 HOCHORTSAUFLÖSENDE ANALYTIK: EIN METHODENVERGLEICH

Die Mn-Fe-Akkumulate der Ostsee weisen eine **Zn**-Anreicherung in den äußeren, d. h. jüngeren Lagen auf und bieten dadurch potentiell die Möglichkeit, anthropogen erhöhte Schwermetall-Einträge zu dokumentieren (Djafari, 1976; Heuser, 1988). Der Beginn des **Zn**-Anstieges konnte datiert werden, indem die **Zn**-Verteilungsmuster in Proben unterschiedlichen Probennahmedatums wie bei der Dendrochronologie miteinander verglichen wurden, wodurch aus dem bei den neuen Proben überstehenden Stück die Wachstumsrate ermittelt werden konnte (Hlawatsch, 1993). Die Beprobungsintervalle der bisherigen Studien betragen ca. 1 mm und entsprachen einem Akkumulations-Zeitraum von ca. 10 Jahren. Durch eine Verkleinerung der Beprobungsintervalle ist eine jährliche Auflösung möglich. Zudem kann damit das Einsetzen des **Zn**-Anstieges genauer eingegrenzt und weitere Signale bekannten Emissionsdatums identifizieren werden. An Mn-Fe-Akkumulaten wurden bereits erfolgreich hochortsauflösende Messungen mittels ICP-OES mit vorgeschaltetem Laser durchgeführt, wobei allerdings die Nachweisgrenze für die geringen Konzentrationen der Spurenelemente in den schnellwachsenden Akkulaten nicht ausreichte (Moenke-Blankenburg et al., 1989). Platin und Seltene Erden wurden an Mn-Fe-Akkumulaten der Tiefsee zuverlässig mit der LA-ICP-MS gemessen (Garbe-Schönberg und McMurtry, 1994). Außerdem bietet die SYRFA-Analytik die Möglichkeit, Probenpunkte < 50 µm zu messen (Lechtenberg et al., 1996).

In diesem Kapitel sollen die Möglichkeiten und Grenzen von LA-ICP-MS und SYRFA für die hochortsauflösende Analyse von schnellwachsenden Mn-Fe-Akkumulaten bewertet werden. Hierfür wurde ein Methodenvergleich der beiden hochortsauflösenden Analysetechniken SYRFA und LA-ICP-MS mit der bewährten Methode ICP-OES nach Totalaufschlüssen durchgeführt.

5.1 Ergebnisse und Diskussion

Beide hochortsauflösenden Methoden konnten Probenpunkte < 50 µm analysieren und erzielten damit an den Mn-Fe-Akkumulaten der westlichen Ostsee eine nahezu jährliche Auflösung. Alle Elemente, die im Rahmen dieser Arbeit mit den Methoden ICP-OES, SYRFA und LA-ICP-MS nachgewiesen wurden, sind in Tabelle 11 aufgelistet, die Datenqualität wurde in Kapitel 4 diskutiert, die gesamten Ergebnisse finden sich im Anhang.

Tab. 11: Aufstellung der mit Hilfe der einzelnen Methoden an schnell wachsenden Mn-Fe-Akkumulaten nachweisbaren Elemente.

Element	ICP-OES	SYRFA	LA-ICP-MS
Mn	x	x	x
Fe	x	x	
Mg	x		x
Ca	x	x	x
Al	x		x
Ba		x	x
P	x		x
S			x
Li	x		x
Zn	x	x	x
Cu	x	x	x
Cr	x		x
Ni	x		x
Co	x		x
Mo	x	x	x
Pb	x		
Cd	x		x
As		x	x
Sn		x	x
Sr		x	x
Th			x
U			x
V			x
Y		x	x
Zr		x	x
Ti			x
Bi			x
Rb			x
Sb			x
Ce			x
Hf			x
La			x
I		x	

Mangan, Fe, Ca, P, Zn, Cu, Ni, Cr, Mo und Co konnten sowohl mittels ICP-OES als auch mit SYRFA und/oder LA-ICP-MS nachgewiesen werden, so daß als Qualitätsprüfung neben den Analysen von Standards auch ein Methodenvergleich möglich war. Diese Untersuchungen wurden an Parallelprofilen der Probe MB 4 durchgeführt, um so die Qualität der hochortsauflösenden Messungen für die schnell wachsenden Mn-Fe-Akkumulate zu ermitteln. Die Probe MB 4 wurde gewählt, da sie keine Anlösungserscheinungen aufweist und außerdem besonders gleichmäßig gewachsen ist. Abbildung 24 zeigt die Lage der Meßprofile in dem Abschnitt 0 - 4,2 mm Entfernung vom Außenrand. Deutlich zu erkennen ist, daß Mn- bzw. Fe-reiche Lagen separat erfaßt werden konnten. Die **Mn-, Fe-, Ca-, P-, Zn-, Cu-, Ni-, Cr-, Mo- und Co-**Verteilungsmuster sind in den Abbildungen 25 - 28 dargestellt. Da aufgrund der hohen Porosität der Mn-Fe-Akkumulate die Menge des analysierten Materiales mit jeder Analyse variiert, und da zudem die genaue mineralogische Zusammensetzung nicht bekannt ist, kann weder die SYRFA noch die LA-ICP-MS quantitative Daten erheben. Aus diesem Grund wurden für die

graphische Darstellung die Verhältnisse der jeweiligen Elemente zu **Fe** gebildet. Hierfür wurden die Rohdaten der LA-ICP-MS verwendet. Die SYRFA-Daten wurden entsprechend der über die Meßperiode von ca. 8 Stunden kontinuierlich abnehmenden Intensität des Synchrotron-Strahles korrigiert. Für den Methodenvergleich wurden auch von den Ergebnissen der ICP-OES-Daten die entsprechenden Verhältnisse gebildet. Für letztere wurden die Ergebnisse der Analyse des Profiles 3 gewählt, das in unmittelbarer Nähe der Präparate für SYRFA- und LA-ICP-MS-Analysen liegt.

Mittels SYRFA konnten **Mn** und **Fe** gleichzeitig nachgewiesen werden (Abb. 25). Durch die hohe räumliche Auflösung war es möglich, Mn- und Fe-reiche Lagen voneinander zu unterscheiden. Im Intervall von 19 - 21 mm Entfernung vom Außenrand ist das Mn/Fe-Verhältnis im Vergleich zu den äußeren Partien angestiegen. Um die Vergleichbarkeit mit den ICP-OES Daten, die an ca. 1 mm dicken Intervallen bestimmt wurden, zu erzielen, wurde bei den SYRFA-Daten das gleitende Mittel aus den Proben, die etwa 1 mm entsprechen, gebildet. Diese Trendlinie zeichnet die gleiche Tendenz nach, die auch die ICP-OES Analysen aufweisen. Die ICP-OES-Analysen haben ergeben, daß die **Ca**-Konzentration in dem Intervall vom Kern bis zu 25 mm Entfernung vom Außenrand ca. 1,2 Gew. % beträgt. Im Bereich von 25 - 11 mm Entfernung vom Außenrand steigt die **Ca**-Konzentration auf bis zu 1,9 Gew. % an und bleibt unverändert hoch im Intervall von 11 - 0 mm Entfernung vom Außenrand. Diese Verteilung wird von den hochauflösenden Analysen durch die Darstellung des **Ca/Fe**-Verhältnisses nicht reflektiert. Hier ist eine leichte Erhöhung des **Ca/Fe**-Verhältnisses im Bereich von 3 - 5 mm und in 25 - 30 mm Entfernung vom Außenrand dokumentiert (Abb. 26). Diese Verteilung, die darauf zurückzuführen ist, daß **Ca** verstärkt in die Fe-reichen Lagen eingebaut wird (vgl. Kap. 4), zeigt sich ebenfalls, wenn man die ICP-OES Daten in gleicher Weise darstellt. Da auch **P** mit den Fe-Lagen assoziiert ist, können die hochauflösenden Analysen die absolute Verteilung, wenn die Ergebnisse als **P/Fe**-Verhältnis dargestellt sind, nicht reflektieren. Hier zeigt sich eine relativ homogene Verteilung, während die absolute **P**-Konzentration von ca. 1 Gew. % im inneren auf 2 Gew. % an der Oberfläche ansteigt (Abb. 27). Von den Spurenelementen konnten **Zn**, **Cu**, **Cr**, **Ni**, **Mo** und **Co** durch mehrere Methoden nachgewiesen werden (Abb. 28 a - f). Für alle sechs Elemente, insbesondere für **Mo** konnte durch den Methodenvergleich eine gute Zuverlässigkeit der hochortsauflösenden Methoden dokumentiert werden. Darüber hinaus war es durch die erzielte höhere Probenpunktauflösung mit SYRFA und LA-ICP-MS möglich, für das **Zn/Mn**-Verhältnis einzelne separate Peaks zu identifizieren (Vgl. Kap. 7).

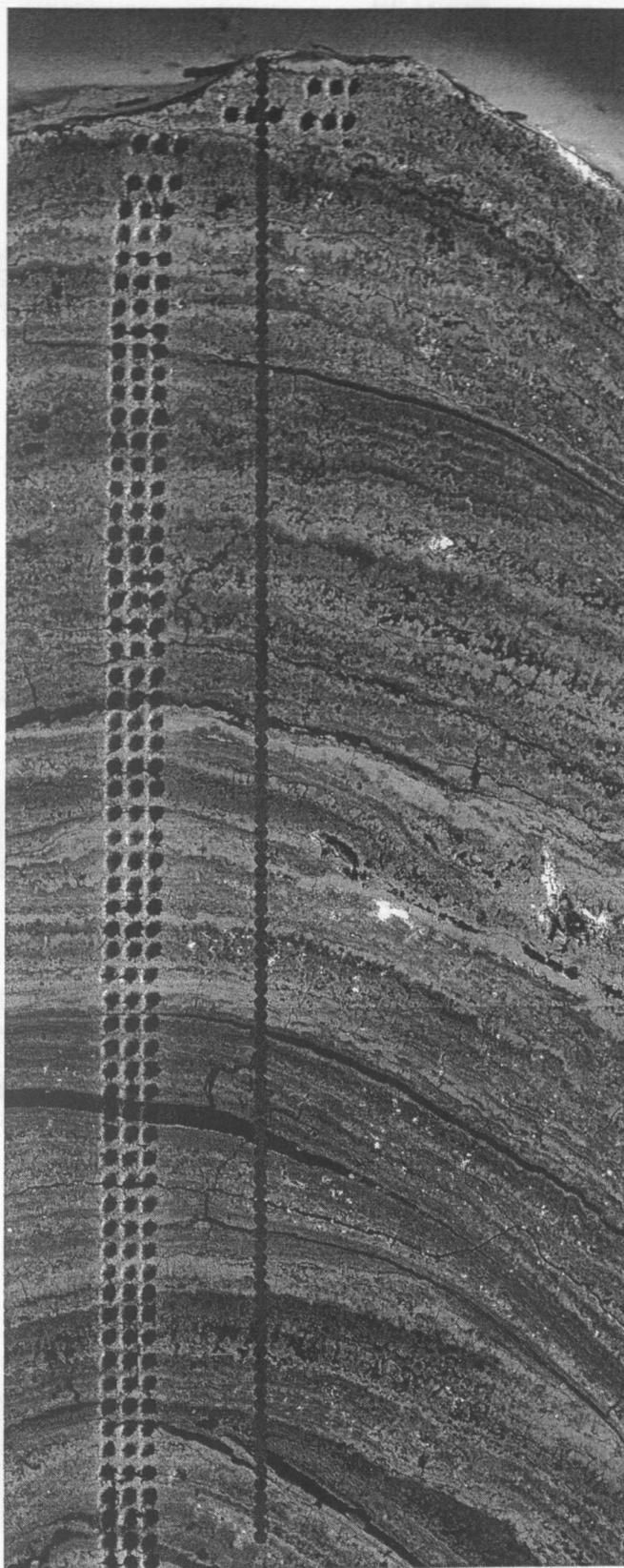


Abb. 24: REM-Aufnahme der äußersten 4,2 mm der Probe MB 4. Die Einschublöcher kennzeichnen die Probennahme des Lasers, analysiert wurde die Mischprobe aus drei Löchern einer Reihe. Die einreihige Linie zeigt die Probennahme der SYRFA.

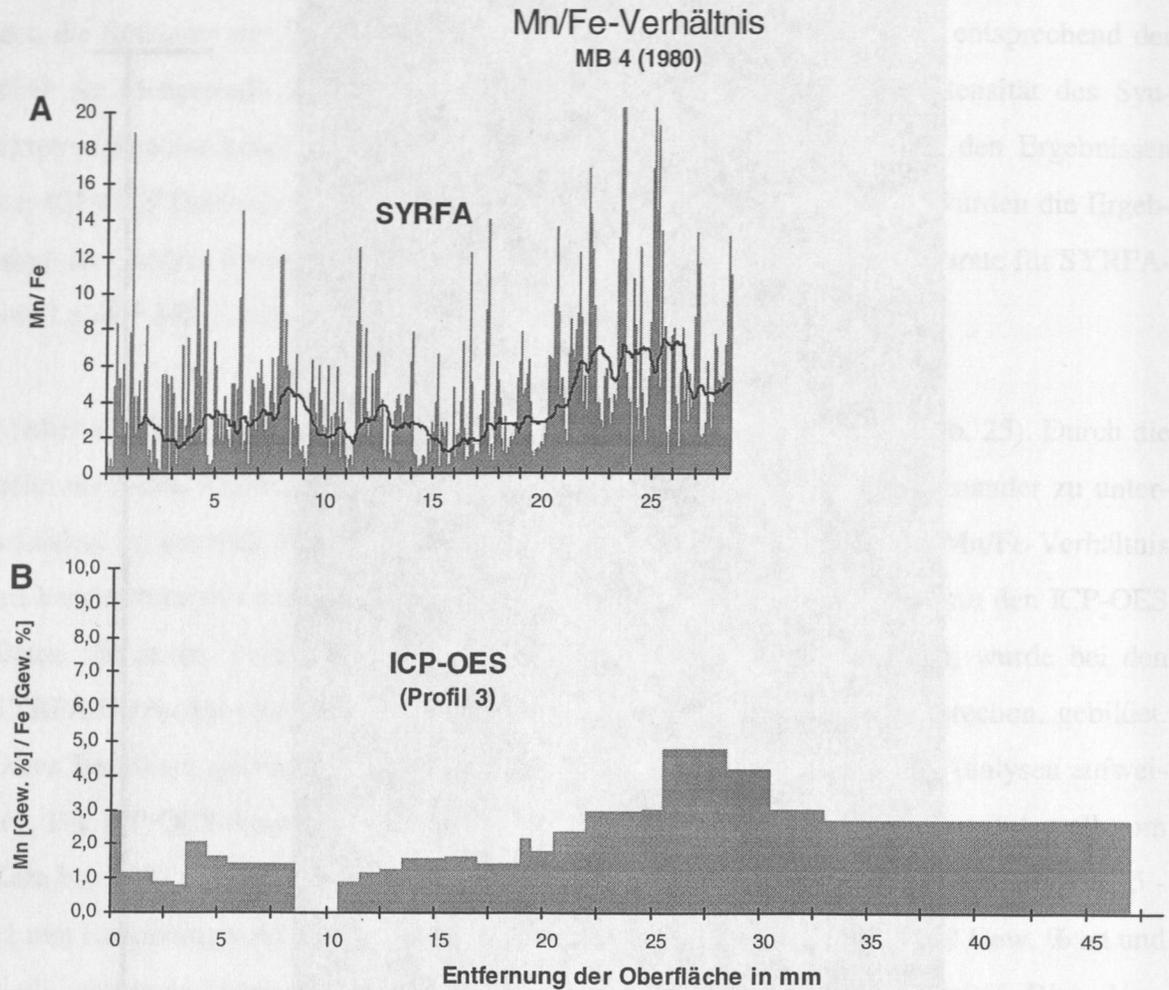


Abb. 25: Mn/Fe-Verhältnis in einem Profil senkrecht zur Wachstumsrichtung des Akkumulates MB 4 (1980), ermittelt durch SYRFA (A) und ICP-OES (B). Die in A eingefügte Trendlinie stellt den gleitenden Mittelwert von 50 Proben dar. Dies entspricht der durchschnittlichen Intervalldicke von 1,5 mm, die für B analysiert wurde. Für die Berechnung des Mn/Fe-Verhältnisses wurden die Rohdaten der SYRFA-Analyse verwendet, korrigiert entsprechend der Synchrotronstrahlintensität.

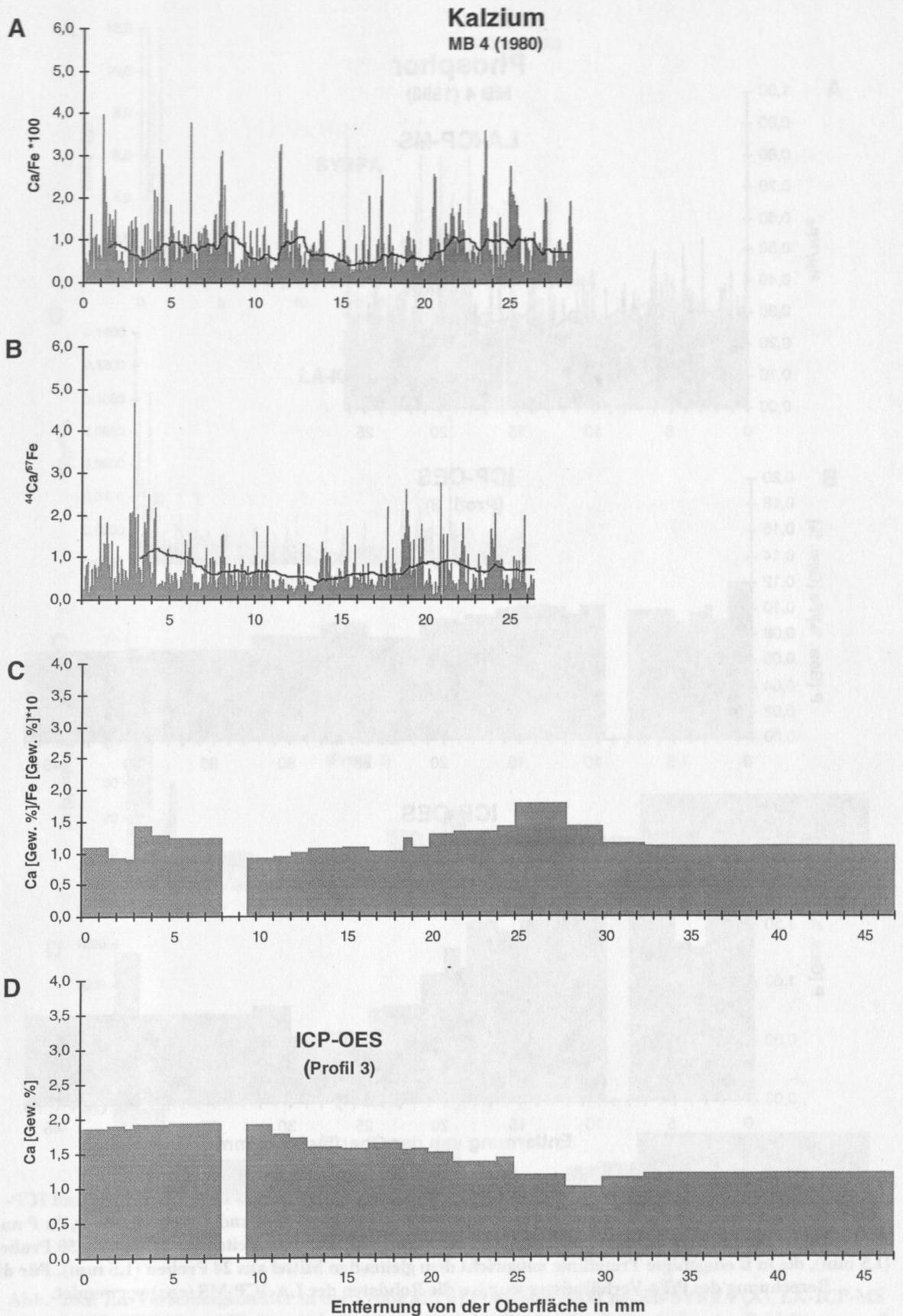


Abb. 26: Ca - Verteilungsmuster in der Probe MB 4 (1980) analysiert mittels SYRFA (A), LA-ICP-MS (B) und ICP-OES (C und D). Die in A eingefügte Trendlinie entspricht dem gleitenden Mittel aus 50 Proben (1,5 mm), die in B eingefügte Trendlinie entspricht dem gleitenden Mittel aus 24 Proben (1,5 mm). Für die Berechnung des Ca/Fe-Verhältnisses wurden die Rohdaten der LA-ICP-MS (cps) bzw. der SYRFA-Analyse verwendet. Letztere korrigiert entsprechend der Synchrotronstrahlintensität.

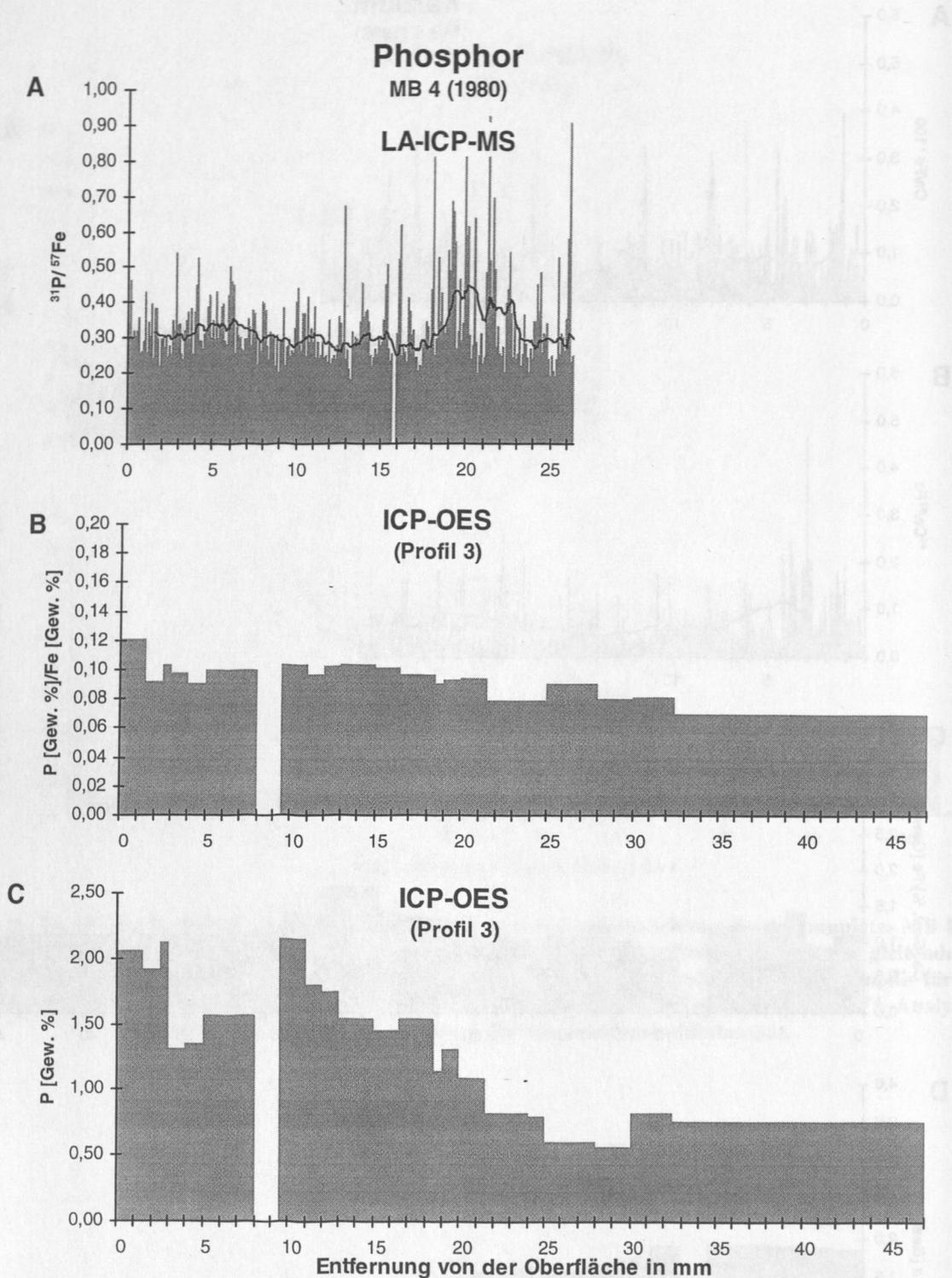


Abb. 27: P - Verteilungsmuster in der Probe MB 4 (1980) analysiert mittels LA-ICP-MS (A) und ICP-OES (B). Die Erhöhung des P - Gehaltes in den äußeren 20 mm wird in A und B nicht deutlich, da P an die Fe-Lagen gebunden ist. Die in A eingefügte Trendlinie entspricht dem gleitenden Mittel aus 50 Proben (1,5 mm), die in B eingefügte Trendlinie entspricht dem gleitenden Mittel aus 24 Proben (1,5 mm). Für die Berechnung des P/Fe-Verhältnisses wurden die Rohdaten der LA-ICP-MS (cps) verwendet.

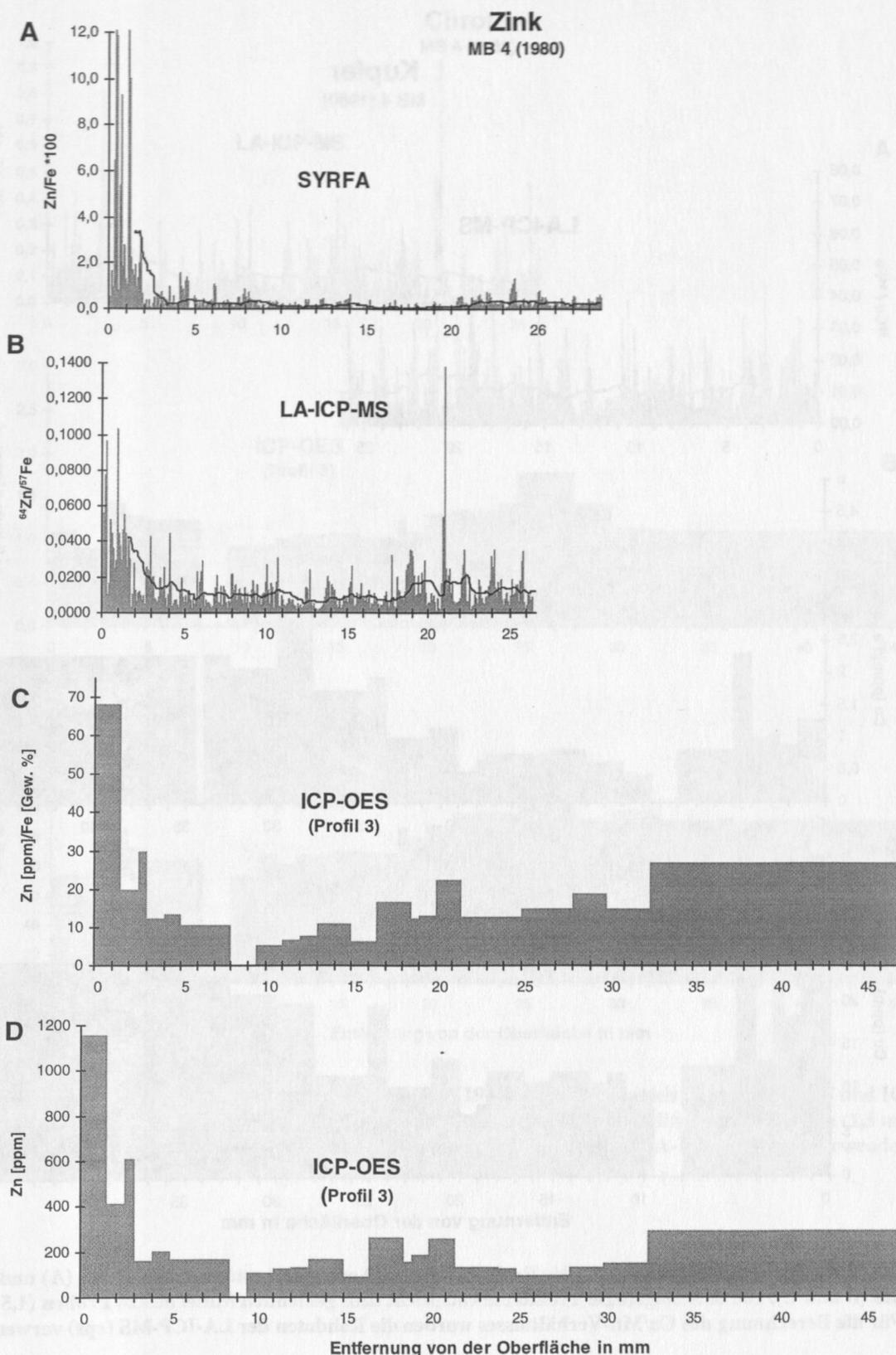


Abb. 28a: Zn-Verteilungsmuster in der Probe MB 4 (1980) analysiert mittels SYRFA (A), LA-ICP-MS (B) und ICP-OES (C und D). Deutlich zu erkennen ist der Zn-Anstieg in der äußersten Schicht von ca. 3 mm. Die in A eingefügte Trendlinie entspricht dem gleitenden Mittel aus 50 Proben (1,5 mm), die in B eingefügte Trendlinie entspricht dem gleitenden Mittel aus 24 Proben (1,5 mm). Für die Berechnung des Zn/Fe-Verhältnisses wurden die Rohdaten der LA-ICP-MS (cps) bzw. der SYRFA-Analyse verwendet, letztere korrigiert entsprechend der Synchrotronstrahlintensität.

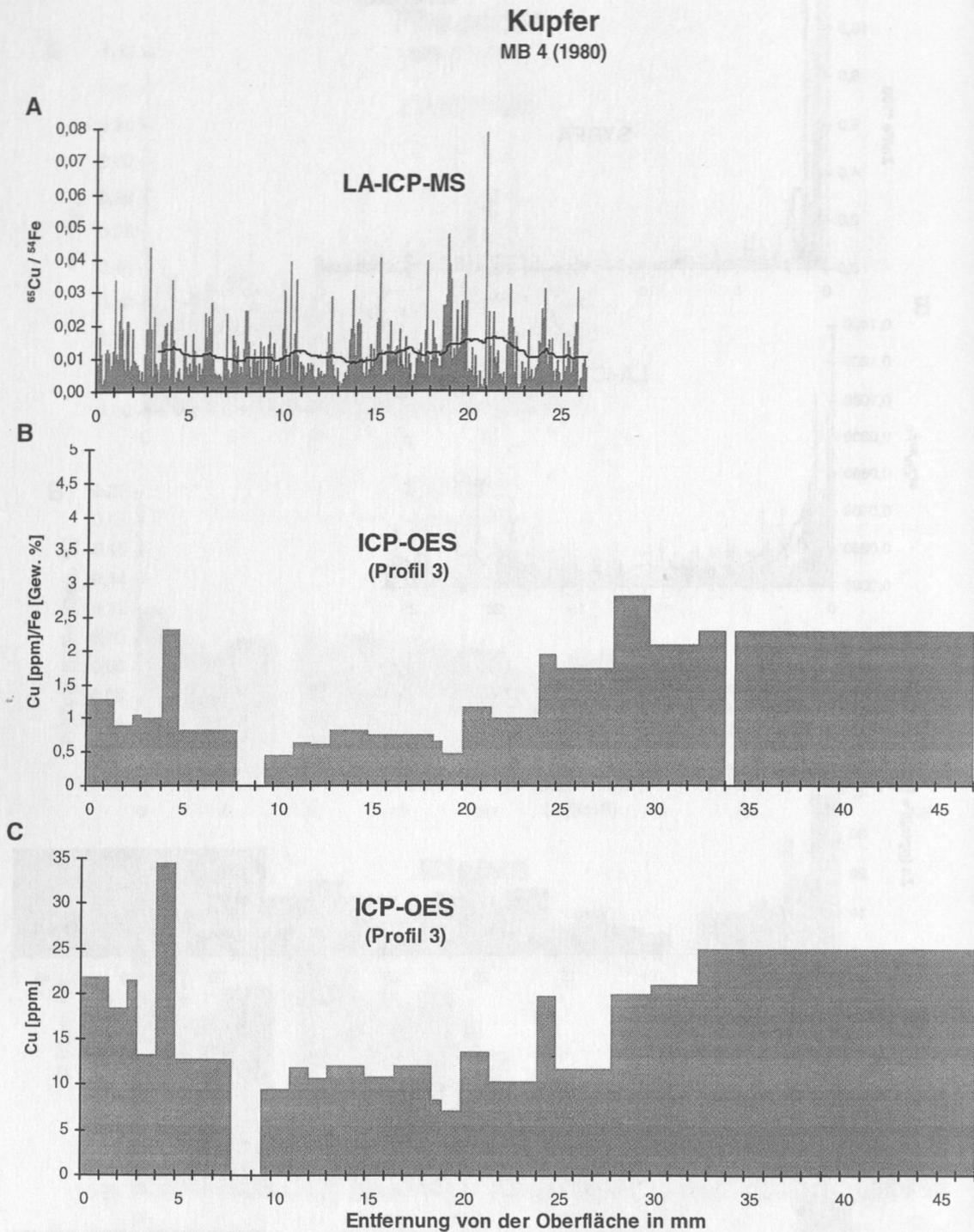


Abb. 28b: Cu-Verteilungsmuster in der Probe MB 4 (1980) analysiert mittels LA-ICP-MS (A) und ICP-OES (B und C). Die in A eingefügte Trendlinie entspricht dem gleitenden Mittel aus 24 Proben (1,5 mm). Für die Berechnung des Cu/Mn-Verhältnisses wurden die Rohdaten der LA-ICP-MS (cps) verwendet.

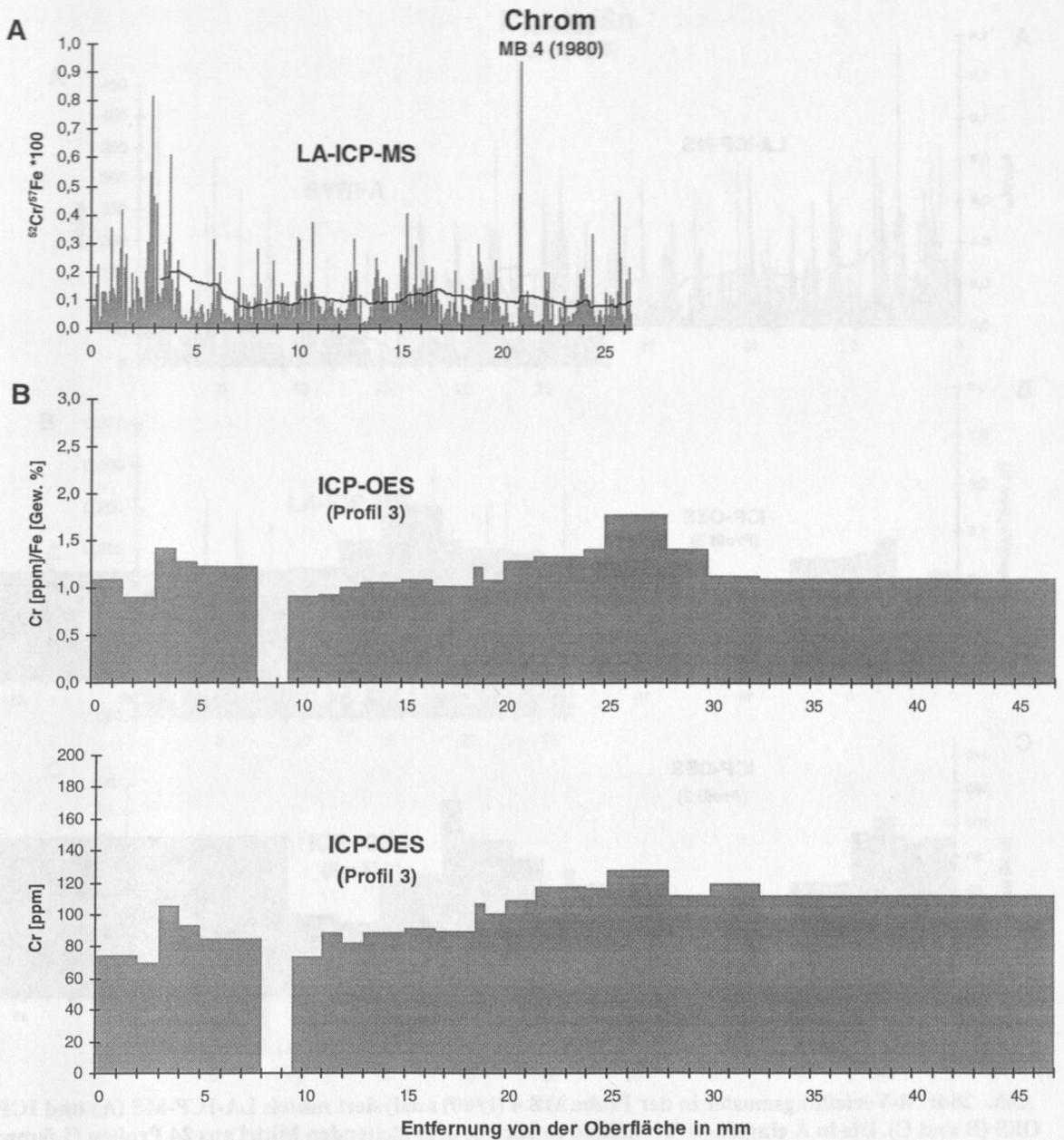


Abb. 28c: Cr-Verteilungsmuster in der Probe MB 4 (1980) analysiert mittels LA-ICP-MS (A) und ICP-OES (B und C). Die in A eingefügte Trendlinie entspricht dem gleitenden Mittel aus 24 Proben (1,5 mm). Für die Berechnung des Cr/Fe-Verhältnisses wurden die Rohdaten der LA-ICP-MS (cps) verwendet.

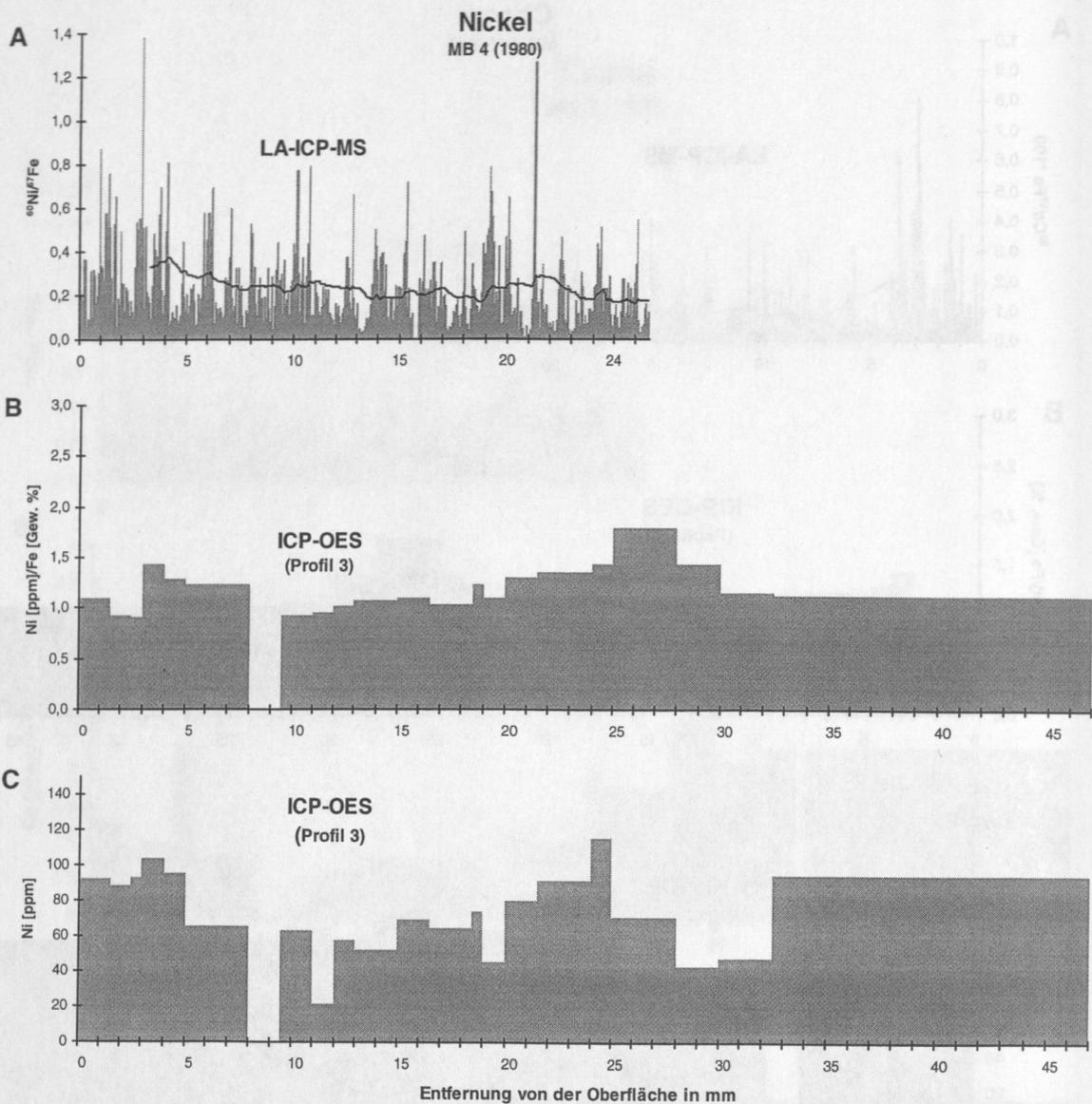


Abb. 28d: Ni-Verteilungsmuster in der Probe MB 4 (1980) analysiert mittels LA-ICP-MS (A) und ICP-OES (B und C). Die in A eingefügte Trendlinie entspricht dem gleitenden Mittel aus 24 Proben (1,5 mm). Für die Berechnung des Ni/Fe-Verhältnisses wurden die Rohdaten der LA-ICP-MS verwendet.

Molybdän

MB 4 (1980)

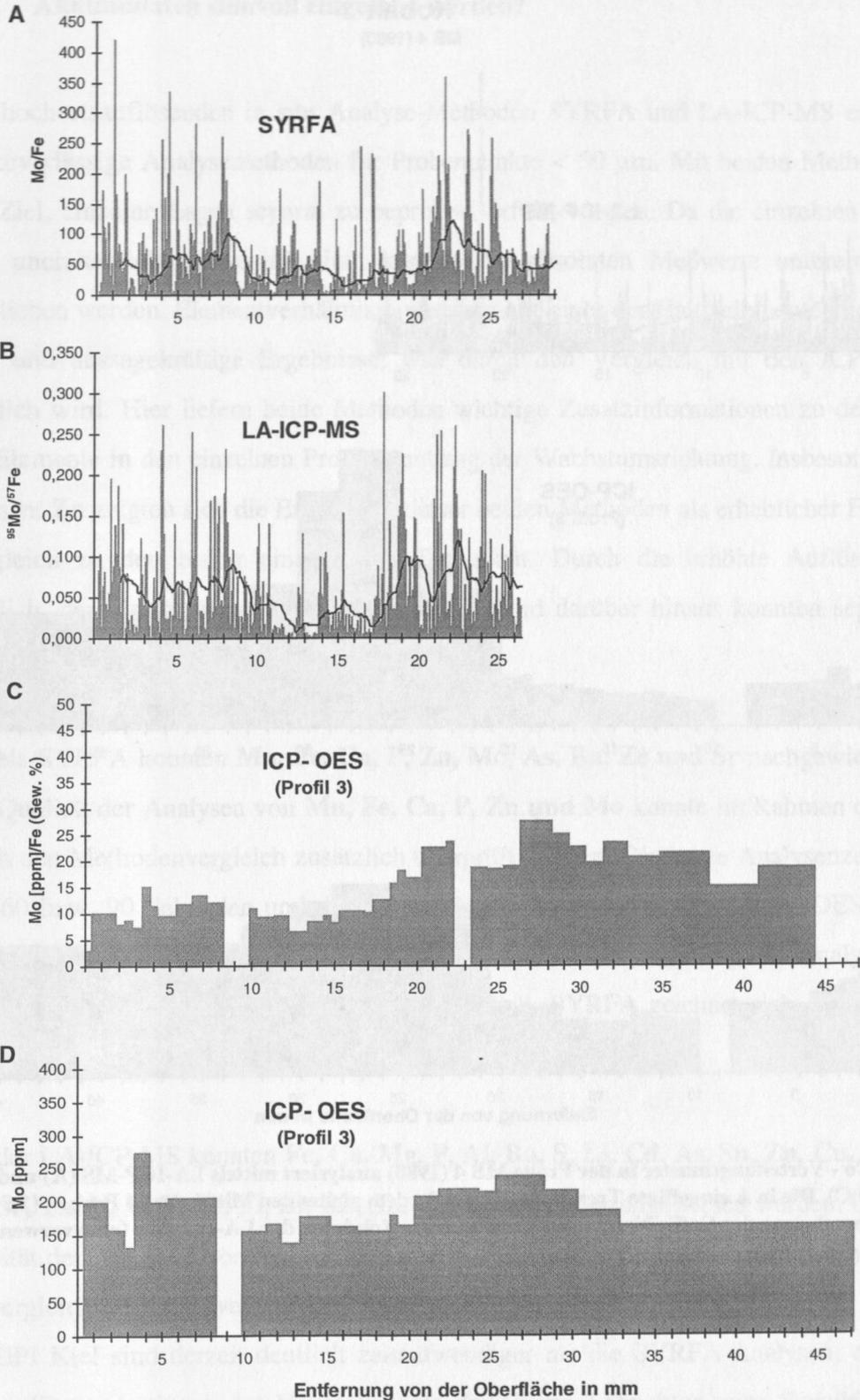


Abb. 28e: Mo - Verteilungsmuster in der Probe MB 4 (1980) analysiert mittels SYRFA (A), LA-ICP-MS (B) und ICP-OES (C und D). Die in A eingefügte Trendlinie entspricht dem gleitenden Mittel aus 50 Proben (1,5 mm), die in B eingefügte Trendlinie entspricht dem gleitenden Mittel aus 24 Proben (1,5 mm). Für die Berechnung des Mo/Fe-Verhältnisses wurden die Rohdaten der LA-ICP-MS (cps) verwendet. Letztere korrigiert entsprechend der Synchrotronstrahlintensität.

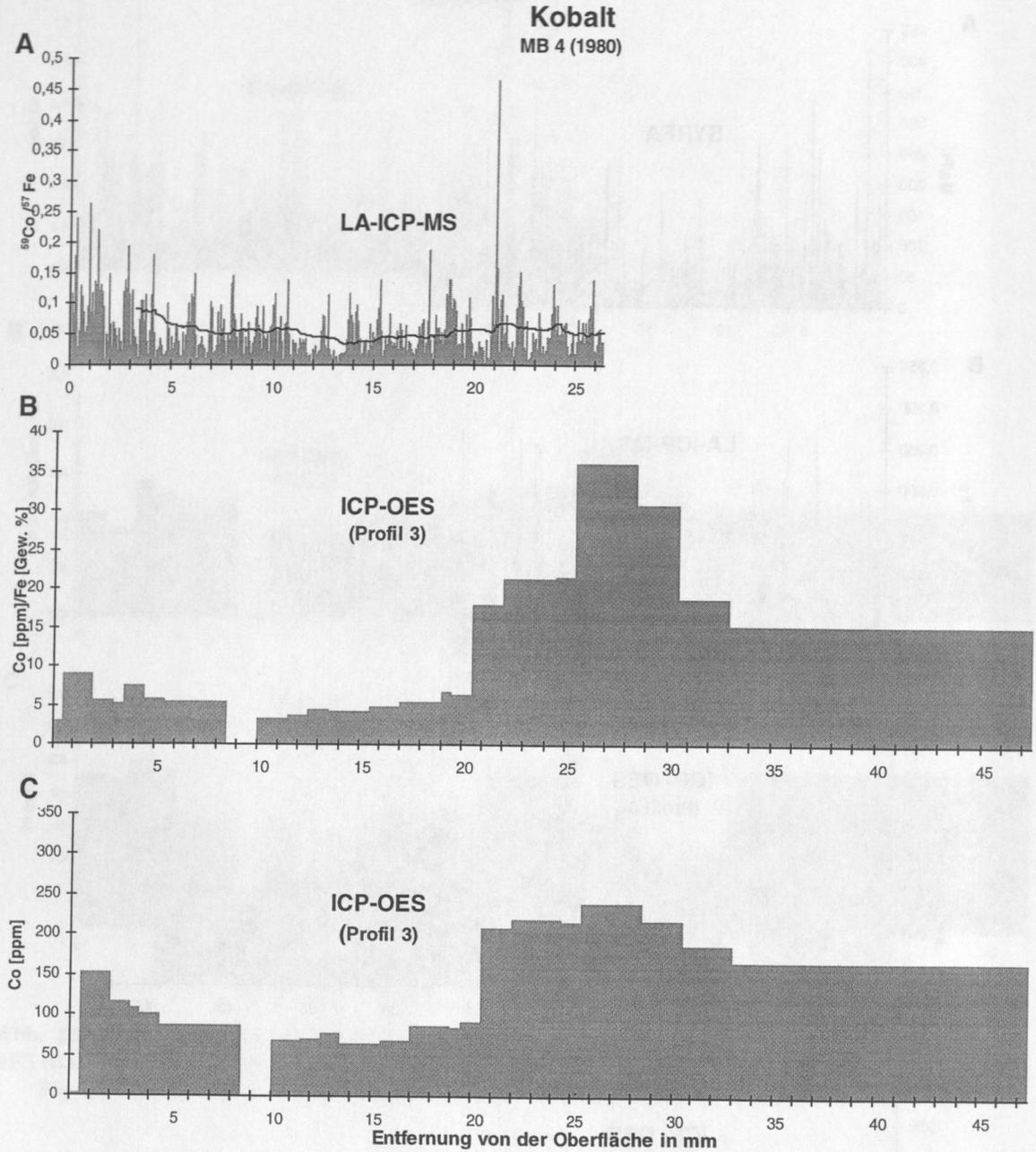


Abb. 28f: Co - Verteilungsmuster in der Probe MB 4 (1980) analysiert mittels LA-ICP-MS (A) und ICP-OES (B und C). Die in A eingefügte Trendlinie entspricht dem gleitenden Mittel aus 24 Proben (1,5 mm). Für die Berechnung des Co/Fe-Verhältnisses wurden die Rohdaten der LA-ICP-MS (cps) verwendet.

5.2 Können SYRFA und LA-ICP-MS zur Analyse von schnell wachsenden Mn-Fe-Akkumulaten sinnvoll eingesetzt werden?

Die hochortsauflösenden in situ Analyse-Methoden SYRFA und LA-ICP-MS erwiesen sich als zuverlässige Analysemethoden für Probenpunkte $< 50 \mu\text{m}$. Mit beiden Methoden konnte das Ziel, einzelne Lagen separat zu beproben, erfüllt werden. Da die einzelnen Proben von sehr uneinheitlicher Porosität sind, können die absoluten Meßwerte untereinander nicht verglichen werden. Elementverhältnisse normiert auf eines der Hauptelemente dagegen zeigen gute und aussagekräftige Ergebnisse, was durch den Vergleich mit den ICP-OES-Daten deutlich wird. Hier liefern beide Methoden wichtige Zusatzinformationen zu der Verteilung der Elemente in den einzelnen Profilen entlang der Wachstumsrichtung. Insbesondere für das Element **Zn** zeigten sich die Ergebnisse dieser beiden Methoden als erheblicher Fortschritt im Vergleich zu den bisher eingesetzten Techniken. Durch die erhöhte Auflösung war es möglich, den **Zn**-Anstieg exakter einzugrenzen und darüber hinaus konnten separate Peaks identifiziert werden.

Mittels SYRFA konnten **Mn, Fe, Ca, P, Zn, Mo, As, Ba, Zr und Sr** nachgewiesen werden. Die Qualität der Analysen von **Mn, Fe, Ca, P, Zn und Mo** konnte im Rahmen dieser Arbeit durch den Methodenvergleich zusätzlich überprüft werden. Die kurze Analysenzeit pro Punkt von 60 bzw. 90 Sekunden und das automatisierte System der SYRFA am DESY Hamburg ermöglichen einen hohen Probendurchsatz. Durch eine Verlängerung der Analysendauer ist eine Ausweitung auf andere Elemente gut möglich. SYRFA zeichnet sich dadurch aus, daß **Mn** und **Fe** synchron bestimmt werden können.

Mit der LA-ICP-MS konnten **Fe, Ca, Mg, P, Al, Ba, S, Li, Cd, As, Sn, Zn, Cu, Cr, Ni, Mo, Co, Sr, Th, U, V, Y, Zr, Ti, Bi, Rb, Sb, Ce, Hf und La** nachgewiesen werden. Die sehr gute Qualität der Analysen von **Fe, Ca, P, Zn, Cu, Cr, Ni, Mo und Co** konnte durch den Methodenvergleich bestätigt werden. Die Analysen von Mn-Fe-Akkumulaten mit der LA-ICP-MS am GPI Kiel sind derzeit deutlich zeitaufwendiger als die SYRFA-Analysen, da durch die hohen Konzentrationen der Hauptelemente der Channel-Detektor seine Sensibilität verliert und deshalb häufig mehrstündige Pausen eingelegt werden müssen. Mit einem anderen Detektor (z. B. Analog-, Faraday-Detektor) könnte diese Einschränkung überwunden werden. Der Vorteil der Analyse mittels LA-ICP-MS liegt in der größeren Vielfalt der nachweisbaren Elemente.

6 DIE ENTSTEHUNG VON MN-FE-AKKUMULATEN IN DER WESTLICHEN OSTSEE

Die Untersuchung der Spurenelementverteilungsmuster entlang der Wachstumsrichtung von Mn-Fe-Akkumulaten (Kap. 5) hat ergeben, daß **Zn** als einziges der untersuchten Elemente einen signifikanten Anstieg in den äußeren, d. h. jüngeren Bereichen der Akkumulate aufweist. Nur **Co** zeigt einen ähnlichen Trend, allerdings in abgeschwächter Form. Da **Cu** und **Cd** genauso wie **Zn** seit Beginn der 50er Jahre vermehrt durch industrielle Prozesse emittiert und offensichtlich gemeinsam in das Ablagerungsmilieu verfrachtet wurden, deutet dies darauf hin, daß sekundäre Prozesse die Aufnahme von Spurenelementen durch die Mn-Fe-Akkumulate beeinflussen könnten. Da insbesondere frühdiagenetische Umverteilungsprozesse in Abhängigkeit von den jeweils herrschenden Redox-Bedingungen zu signifikanten An- bzw. Abreicherungen führen können (Froelich, 1979; Dahmke et al., 1991; Lapp und Balzer, 1993; u. a.), sollte der Einfluß der in dem Untersuchungsgebiet saisonal variierenden Redox-Bedingungen auf die Mobilisierung von **Mn, Fe, Zn und Cu** exemplarisch untersucht werden. Darüber hinaus wurden Untersuchungen zur Art und Stärke der natürlichen Komplexe dieser Elemente vorgenommen, um die Verfügbarkeit von **Zn** und **Cu** zur Adsorption an Mn- und Fe-(Hydr)Oxiden zu evaluieren.

6.1 Einführung

Die Entstehung von Mn-Fe-Akkumulaten ist eng an den biogeochemischen Mn-Fe-Kreislauf gekoppelt, der durch wechselnde Redox-Bedingungen angetrieben wird. In der westlichen Ostsee etabliert sich ganz ähnlich wie in vielen Seen eine sommerliche Temperaturschichtung, die durch einströmendes salzreicheres und damit dichteres Nordseewasser zusätzlich verstärkt wird. Während der Schichtungsphase verlagert sich die Redox-Grenze kontinuierlich vom Sediment in die Wassersäule, da durch die Stratifizierung die abwärts gerichtete Konvektion des Sauerstoffes vermindert ist. Es kommt deshalb an der Sediment/Wasser-Grenze nacheinander zu den von Froelich (1979) und Berner (1980; 1981) beschriebenen und in Tabelle 12 dargestellten Prozessen. Die Reihenfolge dieser mikrobiellen Prozesse wird im wesentlichen durch deren Energieausbeute bestimmt. Es ist jedoch möglich, daß in Gegenwart unterschiedlicher Elektronenakzeptoren auch eine thermodynamisch ungünstigere Reaktion abläuft. Sehr

ausführlich wurden diese Vorgänge und deren Bedeutung für die Metallmobilisierung von Wallmann (1990) beschrieben.

Tab. 12: Mikrobielle Prozesse in Sedimenten (nach Wallmann, 1990).

Abbau von organischer Substanz unter oxischen Bedingungen (Aerober Abbau): $(\text{CH}_2\text{O})_{106}(\text{NH}_3)_{16}(\text{H}_3\text{PO}_4) + 138 \text{ O}_2 = 106 \text{ CO}_2 + 16 \text{ HNO}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4 + 122 \text{ H}_2\text{O}$	Abnehmende Gibb'sche Energie 
Denitrifizierung: $(\text{CH}_2\text{O})_{106}(\text{NH}_3)_{16}(\text{H}_3\text{PO}_4) + 94,4 \text{ HNO}_3 = 106 \text{ CO}_2 + 55,2 \text{ N}_2 + \text{H}_3\text{PO}_4 + 177,2 \text{ H}_2\text{O}$	
Manganreduktion: $(\text{CH}_2\text{O})_{106}(\text{NH}_3)_{16}(\text{H}_3\text{PO}_4) + 236 \text{ MnO}_2 + 472 \text{ H}^+ = 236 \text{ Mn}^{2+} + 106 \text{ CO}_2 + 8 \text{ N}_2 + \text{H}_3\text{PO}_4 + 366 \text{ H}_2\text{O}$	
Eisenreduktion: $(\text{CH}_2\text{O})_{106}(\text{NH}_3)_{16}(\text{H}_3\text{PO}_4) + 424 \text{ FeOOH} + 848 \text{ H}^+ = 424 \text{ Fe}^{2+} + 106 \text{ CO}_2 + 16 \text{ NH}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4 + 742 \text{ H}_2\text{O}$	
Sulfatreduktion: $(\text{CH}_2\text{O})_{106}(\text{NH}_3)_{16}(\text{H}_3\text{PO}_4) + 54 \text{ SO}_4^{2-} = 106 \text{ CO}_2 + 16 \text{ NH}_3 + 54 \text{ S}^{2-} + \text{H}_3\text{PO}_4 + 106 \text{ H}_2\text{O}$	
Fermentation (Methanproduktion): $(\text{CH}_2\text{O})_{106}(\text{NH}_3)_{16}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 53 \text{ CO}_2 + 53 \text{ CH}_4 + 16 \text{ NH}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4$	

In ungestörten Sedimenten der Tiefsee finden die in Tabelle 12 aufgeführten Prozesse in verschiedenen Tiefen statt. Dort ist die Mn- und Fe-Reduktionszone zumeist zwischen den an Sauerstoff verarmten Oberflächensedimenten und der tiefer gelegenen Sulfatreduktionszone angesiedelt.

In der westlichen Ostsee kommt es dagegen jeweils im Sommer, wenn sich die thermohaline Schichtung etabliert hat, zu reduzierenden Bedingungen im Bodenwasser. Dies führt dazu, daß die Oberflächensedimente jedes Jahr mehrere der oben beschriebenen Prozesse durchlaufen. Je nach Länge der Schichtung werden verschiedene Stadien erreicht. Diese Prozesse führen dazu, daß es in der westlichen Ostsee saisonbedingt zur Fällung und Lösung von **Mn** und **Fe** im Bodenwasser kommt (Djafari, 1976; Zeiler, 1995; Harms, 1996). Besonders gut beschrieben wurde der biogeochemische Kreislauf von **Mn** und **Fe** in saisonal anoxischen Milieus für verschiedene Seen (Davison, 1993; De Vitre et al., 1988; u. a.). Während der Schichtungsphase gehen demnach Mn- und Fe-(Hydr)Oxide im Bodenwasser in Lösung, werden durch die Strömung zur Redox-Grenze transportiert und fallen hier an sinkenden Partikeln in Form von Mn- und Fe-(Hydr)Oxiden wieder aus. Die Ausfällungs- und Lösungsreaktionen von **Mn** (Nealson et al., 1988; Ghiorse, 1982; Ghiorse, 1980; Aller und Rude, 1988; Wehrli und al., 1994; Cowen und Silver, 1984; Mandernak et al., 1995b; Mandernak et al., 1995a) und **Fe** (Lovely, 1987) sind mikrobiell katalysiert. Ragt eine morphologische Erhebung aus diesen anaeroben Bedingungen heraus, werden **Mn** und **Fe** an den hier vorliegenden Substra-

ten oxidiert und es entstehen Mn-Fe-Akkumulate. Die unterschiedliche Elektronenaktivität des $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{4+}$ Redox-Paares und des $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ Redox-Paares (Davison, 1993) führt zu einer zeitlich verzögerten Lösung bzw. Fällung von Mn und Fe. Treten $\text{Mn}_{\text{part.}}$ und $\text{Fe}_{\text{part.}}$ gleichzeitig in der Wassersäule auf, werden erhöhte $\text{Mn}_{\text{part.}}$ -Konzentrationen in geringerer Tiefe der Wassersäule beobachtet als erhöhte $\text{Fe}_{\text{part.}}$ -Konzentrationen (Mayer et al., 1982; Kawashima et al., 1988). Autochthone Mn- und Fe-(Hydr)Oxide verfügen, da sie normalerweise mikrokristallin ausgebildet sind, über große Partikeloberflächen, die zudem bei neutralem pH negativ geladen sind. Dadurch können positiv geladene Metall-Ionen der Elemente **Co, Cu, Ni, Zn, Pb, Cr, As, V**, aber auch **Mn** und **Fe** in hohem Ausmaß an Oberflächen adsorbiert werden (Sigg, 1985; Takamatsu et al., 1985; Gilkes und McKenzie, 1988; Sigg, 1994; Nicholson und Eley, 1997).

Einen wichtigen Beitrag zu einem besseren Verständnis der Bildungsbedingungen von Mn-Fe-Akkumulaten in der westlichen Ostsee leistete Heuser (1988). Er dokumentierte auf künstlichen Substraten einen Jahresgang der Mn- und Fe-(Hydr)Oxid-Abscheidung an der Lokalität Boknis Eck in der Kieler Bucht. Dort beobachtete er einen zweiphasigen Jahresrhythmus mit niedrigen Abscheidungsraten im Winter und Frühjahr sowie hohen Abscheidungsraten im Sommer und Herbst. Die Charakteristik des Abscheidungsverlaufes hängt seiner Meinung nach von der klimatischen Entwicklung des Sommers und den daraus resultierenden Redox-Bedingungen in den Rinnenbereichen ab. Zu einer Wiederauflösung der Mn-Fe-Akkumulate kommt es bei einer Bedeckung der Akkumulate mit mehreren Zentimeter an Sediment. Dabei wird zunächst selektiv **Mn** herausgelöst, was zu einer relativen Anreicherung von **Fe** führt. Heuser (1988) hielt es für unwahrscheinlich, daß die Mn-Fe-Akkumulate während anoxischer Bedingungen, also zu Zeiten der Schichtungsphase in Lösung gehen, da die Phasen zu kurz sind und die Fe-Lagen die Akkumulate vor Anlösung schützen.

Neben den Redox-Prozessen haben anorganische Liganden und organische Komplexbildner (besonders Humin- und Fulvosäuren) einen großen Einfluß auf die Spezierung von Metallen und damit auf die Verfügbarkeit zur Adsorption an Mn-Fe-Akkumulaten (Salamons und Förstner, 1984; Davison et al., 1982; Gledhill und van den Berg, 1994). Abbildung 29 zeigt die wichtigsten komplexbildenden Komponenten im aquatischen Milieu. In der Abbildung ist zu erkennen, daß es sich bei der 0,45 μm Grenze, die allgemein als Trennlinie zwischen der gelösten und der partikulären Phase angesehen wird, um eine definierte Grenze handelt. In der Fraktion < 0,45 μm treten noch viele Partikel auf, die Komplexe mit Spurenelementen einge-

hen können. Das bedeutet, daß Elemente, die in der gelösten Phase angereichert sind, in Form von stabilen Komplexen vorliegen können und dann trotzdem nicht zur Adsorption an Mn- und Fe-(Hydr)Oxiden zur Verfügung stehen.

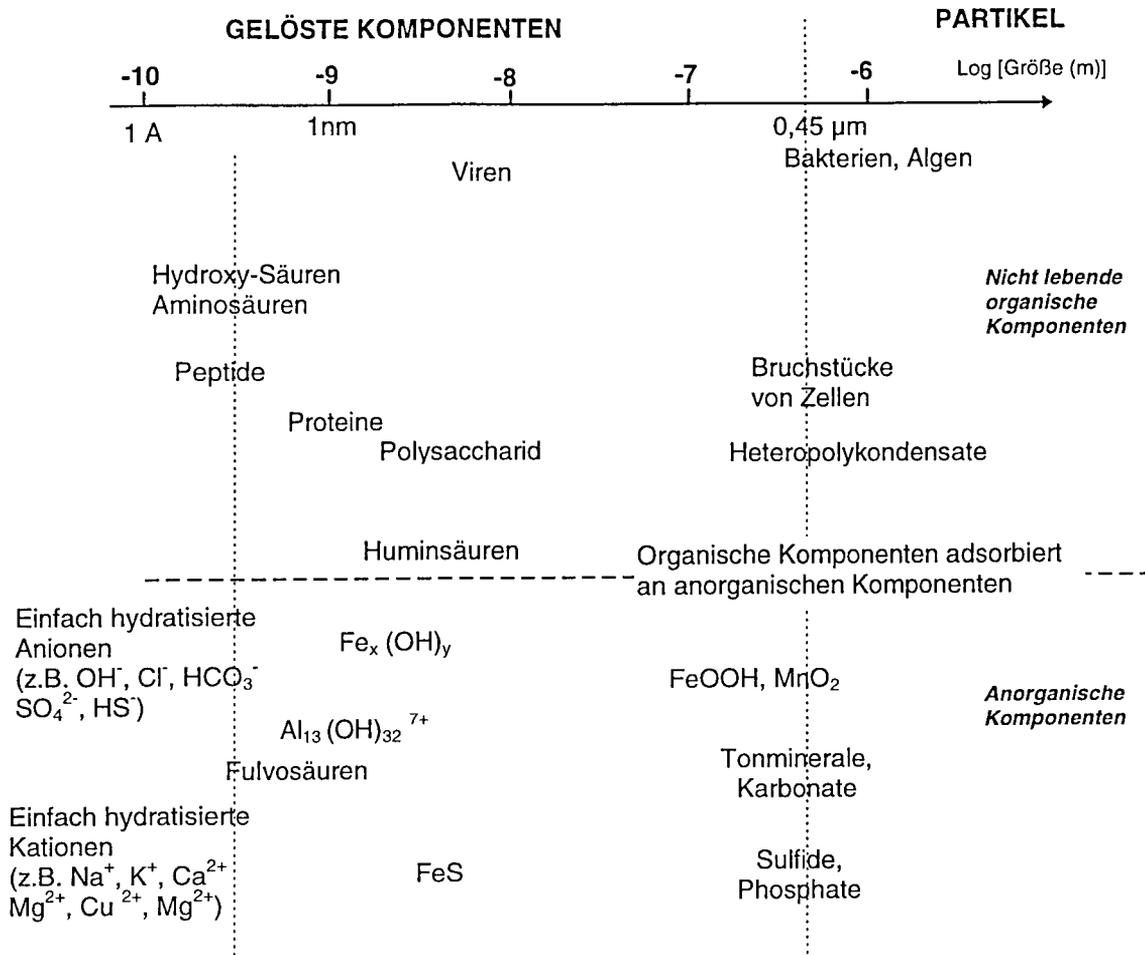


Abb. 29: Klassifizierung der wichtigsten komplexbildenden organischen und anorganischen Komponenten im Wasser (nach Buffle, 1988).

6.2 Ergebnisse und Diskussion

Die Mn-Fe-Akkumulate sind auf dem gesamten Blinkerhügel in einer Wassertiefe von ca 19 - 22 m vertreten. Die Verteilung ist heterogen; sehr dicht belegte Regionen können direkt an Flächen grenzen, die keine Akkumulate aufweisen. Insgesamt wurden auf dem Top des Blinkerhügels deutlich weniger und kleinere Akkumulate beobachtet, als in tiefer gelegenen Regionen direkt an der Grenze zu den Schlickgebieten. Im Sommer sind alle Akkumulate von einer ca. 2 - 4 cm dicken 'fluffy layer' bedeckt (Abb. 30).

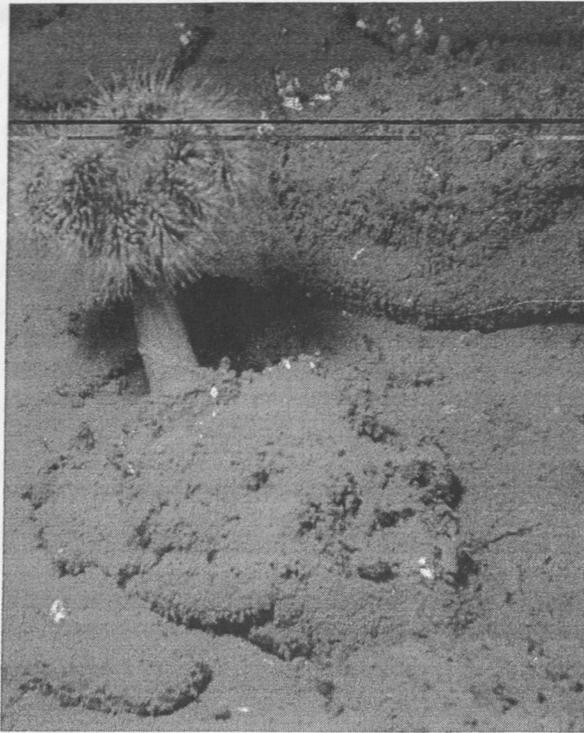


Abb. 30: Einige bis zu 30 cm große Mn-Fe-Akkumulate an der Station 8 (Juli 1994), in typischer scheibenförmiger Ausprägung. Deutlich zu erkennen sind die Relikte der 'fluffy layer', die für dieses Foto teilweise beseitigt wurde.

6.2.1 Die Redox-Bedingungen am Blinkerhügel im Juli 1994 und September 1995

Die beiden Beprobungszeiträume dokumentieren zwei für die Entstehung von Mn-Fe-Akkumulaten wichtige hydrographische Situationen: Zum einen die sich kontinuierlich etablierende Schichtung im **Juli** und zum anderen den Zeitraum mit der stabilsten Schichtung mit daraus resultierendem anoxischem Bodenwasser im **September**. Die entsprechenden Sauerstoff-Konzentrationen in der Wassersäule der Blinkerhügel-Region während der beiden Beprobungskampagnen sind in Abbildung 31 dargestellt.

Im **Juli 1994** war die Schichtung 7-10 m unter der Wasseroberfläche frisch etabliert und noch nicht sehr intensiv ausgeprägt. Dies führte zu unterschiedlichen Sauerstoff-Konzentrationen an den 3 Stationen, Teile der Schlickgebiete wiesen bereits Konzentrationen $< 0,06$ mM auf. Die vagilen benthischen Organismen (z. B. Seesterne, Anemonen) benutzten den aus der anoxischen Umgebung in oxischere Bereiche emporragenden Blinkerhügel als Refugium. Im **September 1995** war die Schichtung gut etabliert. Das gesamte Bodenwasser im Untersuchungsgebiet war anoxisch. Aktiv lebende benthische Organismen konnten nicht mehr beobachtet werden, einige leblose Anneliden deuteten auf einen mindestens seit 2 Wochen andauernden anoxischen Zustand hin (biologische Beobachtungen, Schiedek (IOW); pers. Mitteilung). In Tabelle 13 sind die geochemischen Parameter aufgelistet, die im **September 1995** in

der 'fluffy layer' gemessen wurden. Hieraus wird ersichtlich, daß noch kein sulfidisches Milieu vorliegt.

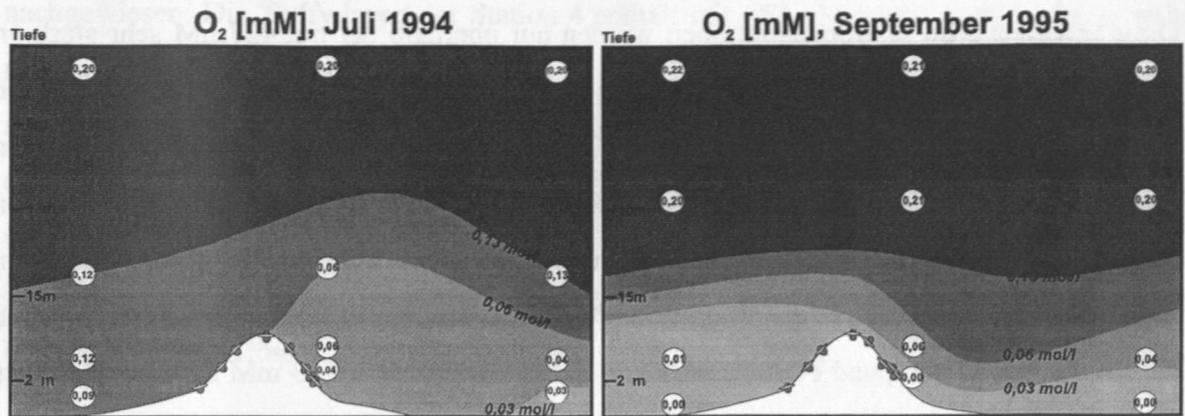


Abb. 31: Die Sauerstoffkonzentrationen in der Blinkerhügel Region im Juli 1994 und im September 1995 in mM. Die Werte in den Kreisen geben die Konzentration in den beprobten Wassertiefen an.

Tab. 13: Geochemische Parameter der 'fluffy layer' im September 1995.

Station	9	8	8c	2	4
T [°C]	15,8	15,3	14,4	14,4	14,9
pH	7,64	7,37	7,38	7,28	7,44
Alkalinität [mM]	1,7	1,8	1,7	2,2	1,8
Sauerstoff [mM]	n. b.	0	n. b.	n. b.	0
Redox [mV]	-136	-155	-173	-78	-105
pH ₂ S	19,3	22,2	22,2	24,5	19,3
Sulfat [mM]	n. b.	8,34	16,33	17,01	16,23
Chlorinität [g/l]	n. b.	3,93	7,77	11,37	10,2
Mg [mM]	n. b.	20,23	14,93	31,92	28,39
Ca [mM]	n. b.	2,43	4,15	6,24	5,08
C [%]	5,95	7,29	7,31	2,95	7,23
S [%]	0,52	1,06	0,39	1,11	0,85

n. b. = nicht bestimmt

6.2.2 Die Mobilisierung von Mn, Fe, Zn und Cu in der Wassersäule

Die **Mn-Gehalte** in der Wassersäule korrelieren negativ mit den dort vorherrschenden Sauerstoff-Konzentrationen. Dies wird besonders deutlich durch die **Mn_{gel.}**-Verteilung in der Wassersäule im **Juli 1994** dokumentiert (Abb. 32). Nur am NE-Hang, an dem die Sauerstoff-Konzentration bereits unter 0,06 mM gesunken war, wurde eine **Mn_{gel.}**-Anreicherung gefunden. Höchste **Mn_{gel.}**- Gehalte von bis zu 427 nM konnten an der Schlickstation 9 in einer Wassertiefe von 23 m nachgewiesen werden. Hier betrug die Sauerstoff-Konzentration bereits < 0,03 mM. Alle Bereiche der Wassersäule, die im **Juli 1994** noch Sauerstoff-gesättigt waren, wiesen dagegen winterliche **Mn_{gel.}**-Konzentrationen unterhalb der Nachweisgrenze von 2 nM auf. In der direkten Nachbarschaft der Regionen mit erhöhten **Mn_{gel.}**-Konzentrationen wurden Peaks

von $Mn_{part.}$ nachgewiesen. Dabei handelt es sich um die Wassersäule in 20 m Tiefe am NE-Hang, also oberhalb der tiefsten Probe der Schlickstation 9 und dem Bereich direkt über dem Sediment an der Station 4. Hier wurden $Mn_{part.}$ -Konzentrationen von $> 1,0 \%$ gemessen. Diese erhöhten $Mn_{part.}$ -Konzentrationen wurden nur oberhalb der mit 427 nM sehr stark an $Mn_{gel.}$ angereicherten tiefsten Probe der Station 9 nachgewiesen, während in den Bereichen mit $Mn_{gel.}$ -Konzentrationen zwischen 50 - 300 nM keine erhöhten $Mn_{part.}$ -Konzentrationen festgestellt wurden. Dies veranschaulicht, daß die Mn^{2+} -Ionen, sobald sie an die Grenze von Wassermassen mit höheren Sauerstoff-Konzentrationen von $> 0,03$ mM Sauerstoff gelangen, an schwebenden Partikeln in der Wassersäule wieder ausfallen. Zu diesem Zeitpunkt hat sich die für die Mn-Lösung und Fällung relevante Redox-Grenze von 0,03 mM Sauerstoff bereits vom Sediment in die Wassersäule verlagert. Im SSW-Teil des Blinkerhügels war die $Mn_{part.}$ -Konzentration in ca. 40 cm über dem Sediment auf 1,4 % erhöht, was darauf zurückzuführen ist, daß die Redox-Grenze hier bereits aus dem Sediment in die Wassersäule gestiegen ist. Sobald das $Mn_{gel.}$ mit Sauerstoff-reicherem Bodenwasser in Kontakt kommt, fällt es wieder aus.

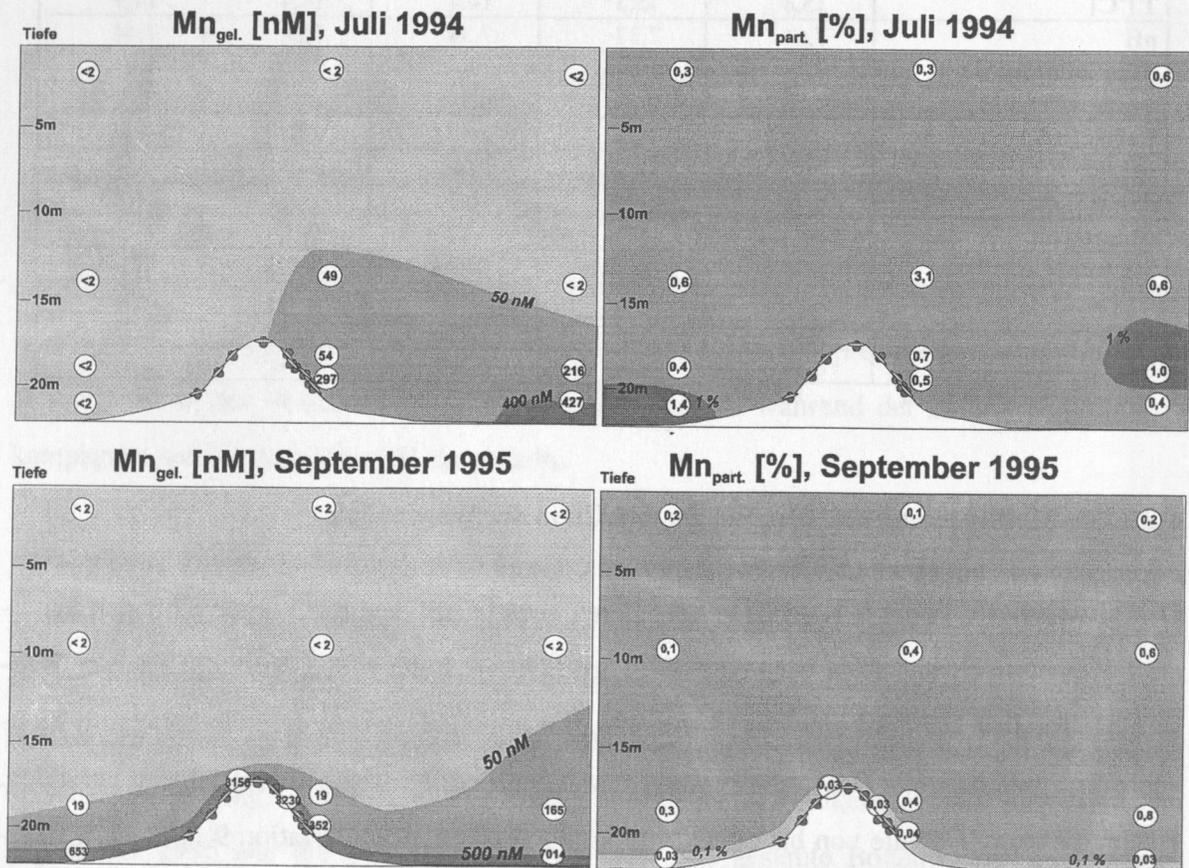


Abb. 32: Mn in der gelösten (nM) und der partikulären (Gew. %) Fraktion der Wassersäule. Deutlich zu erkennen ist das korrespondierende Verhalten der Konzentrationen in der partikulären und der gelösten Fraktion.

Im **September 1995** war die Schichtung bereits seit mehreren Monaten stabil. Das Bodenwasser im gesamten Untersuchungsgebiet zeigt eine starke Anreicherung an $Mn_{gel.}$. Der NE-

Teil weist mit 10-fach höheren Konzentrationen im Vergleich zum SSW-Teil des Gebietes auch im **September** immer noch deutlich höhere Konzentrationen auf. Zu diesem Zeitpunkt wurde die 'fluffy layer' gezielt beprobt. Hier wurden extrem hohe $\text{Mn}_{\text{gel.}}$ -Konzentrationen nachgewiesen. Die 'fluffy layer' der Station 4 enthält mit 653 nM relativ wenig $\text{Mn}_{\text{gel.}}$, während sie an der Station 9 mit 7014 nM die höchsten $\text{Mn}_{\text{gel.}}$ -Konzentrationen aufweist. Zu dieser Zeit befinden sich die meisten Mn-Oxide in Lösung, was deutlich daran zu erkennen ist, daß die 'fluffy layer' entsprechend stark an $\text{Mn}_{\text{part.}}$ angereichert ist. Dies verdeutlicht die wichtige Funktion der 'fluffy layer' als eine Quelle für das $\text{Mn}_{\text{gel.}}$. Im **September** war die Redox-Grenze so weit in die Wassersäule gestiegen, daß sich bereits abgeschiedene Mn-Oxid-Partikel wieder auflösen.

Betrachtet man im Vergleich dazu die **Fe**-Konzentrationen im Untersuchungsgebiet, wird das unterschiedliche Redox-Verhalten von **Mn** und **Fe** sehr deutlich. Die $\text{Fe}_{\text{gel.}}$ -Konzentration ist zwar ebenso wie $\text{Mn}_{\text{gel.}}$ bereits im **Juli 1995** im Bodenwasser erhöht, aber **Fe** geht erst bei geringeren Sauerstoff-Konzentrationen in Lösung als **Mn**. $\text{Fe}_{\text{gel.}}$ ist dadurch mit 50 nM nur auf ein 5-faches im Vergleich zum Oberflächenwasser angereichert (Abb. 33). $\text{Fe}_{\text{part.}}$ ist an der Schlickstation 9, ab einer Tiefe von 20 m im Vergleich zur Wassersäule auf die doppelte Konzentrationen angestiegen. Dies ist ein Hinweis darauf, daß das im Sediment bzw. in der 'fluffy layer' gelöste **Fe**, sobald es durch Diffusion bzw. Strömung in Sauerstoff-reichere Regionen gelangt, an den vorhandenen Substraten wieder abscheidet. Das können sowohl die Partikel in der Wassersäule sein, als auch die Mn-Fe-Akkumulate auf dem Blinkerhügel. Auch an der Mn-Fe-Akkumulate Station 8 sind die $\text{Fe}_{\text{part.}}$ -Konzentrationen zu diesem Zeitpunkt angestiegen.

Der größte Anteil der **Fe**-Mobilisierung findet erst im **September** statt. Der Datensatz vom **September 1995** dokumentiert die Verlagerung der Redox-Grenze aus dem Sediment in die Wassersäule. Im Bodenwasser des gesamten Untersuchungsgebietes ist die $\text{Fe}_{\text{gel.}}$ -Konzentration auf ein Vielfaches der Oberflächenwasser-Konzentration angestiegen. Es wurden $\text{Fe}_{\text{gel.}}$ -Konzentrationen bis zu 0,65 mM in der 'fluffy layer' nachgewiesen. Die $\text{Fe}_{\text{gel.}}$ -Konzentration sinkt mit zunehmender Entfernung von der 'fluffy layer' in die Wassersäule, beträgt aber in etwa 18 m Wassertiefe immer noch ca. 500 nM. Die Verteilung von $\text{Fe}_{\text{part.}}$ im **September 1995** zeigt Maxima in ca. 17-20 m Wassertiefe. Das in tiefergelegenen Wasserschichten gelöste **Fe** wird in flacheren Bereichen wieder an Partikeln abgeschieden. Während die Redox-Bedingungen bereits im **Juli** eine Intensität erreicht hatten, die dazu geführt haben, daß **Mn**

nur noch in Wassertiefen oberhalb 20 m abgeschieden werden konnte, tritt die gleiche Situation für Fe erst im **September** ein. Die Mn-Fe-Akkumulate auf dem höher gelegenen Blinkerhügel können immer noch wachsen. Allerdings kann zu diesem Zeitpunkt nur eine Fe-reiche Lage entstehen, da Mn weitestgehend in Lösung ist.

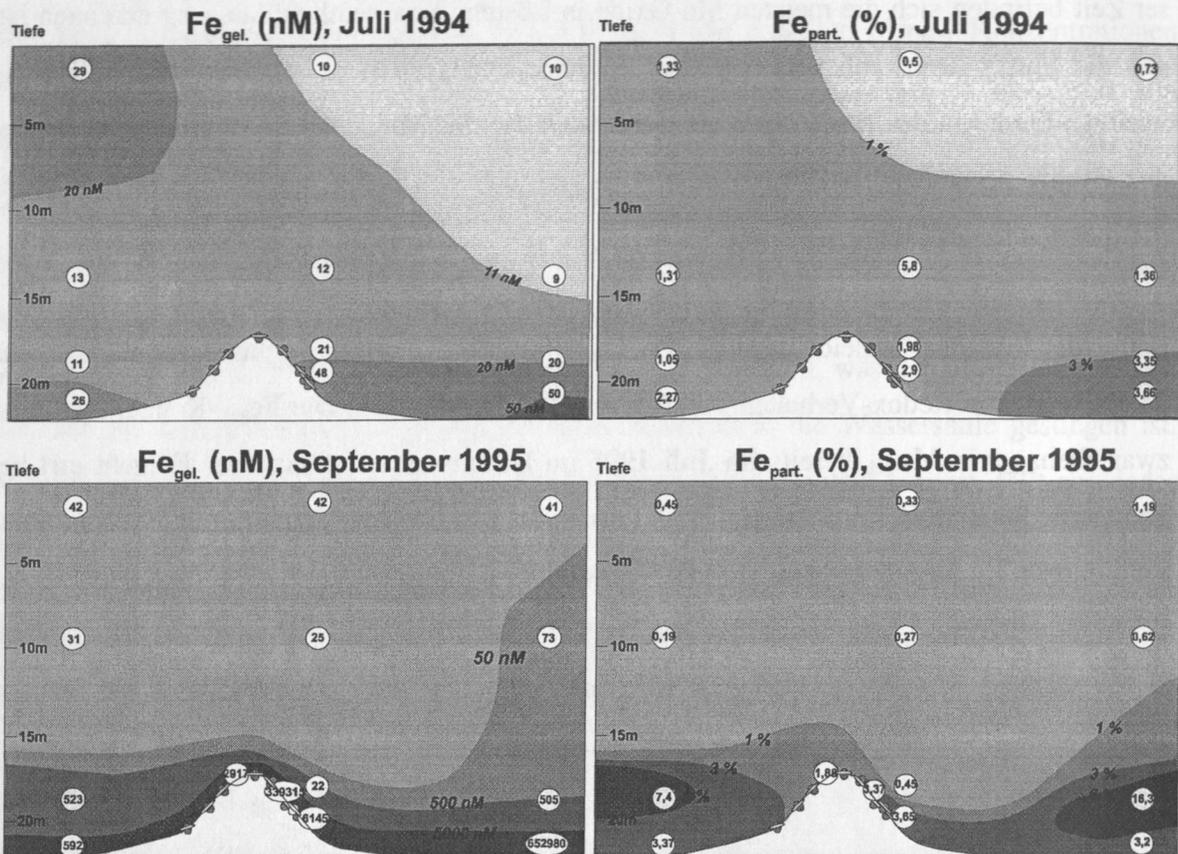


Abb. 33: Fe in der gelösten (nM) und der partikulären (Gew. %) Fraktion der Wassersäule. Deutlich zu erkennen ist das korrespondierende Verhalten der Konzentrationen in der partikulären und der gelösten Fraktion.

Zn und Cu weisen ein anderes Verhalten als Mn und Fe auf. Im **Juli 1994** war $Zn_{gel.}$ mit ca. 13 - 46 nM und $Cu_{gel.}$ mit 5,6 - 13 nM gleichmäßig in der Wassersäule verteilt. Die Schwankungen liegen im Bereich des Analysefehlers (Abb. 34 und 35). Es wurden also zu diesem Zeitpunkt noch keine Anreicherung von $Zn_{gel.}$ und $Cu_{gel.}$ beobachtet. Die Verteilung von $Zn_{part.}$ zeigt ebenfalls kein signifikantes Muster. Nur die $Cu_{part.}$ -Konzentrationen an der Station 4 (13-20m) und der Station 8 (< 17m) weisen mit > 100 ppm erhöhte Werte auf. Da in der gelösten Fraktion derselben Proben keine erhöhte Konzentration nachgewiesen wurde, ist der Ursprung unklar.

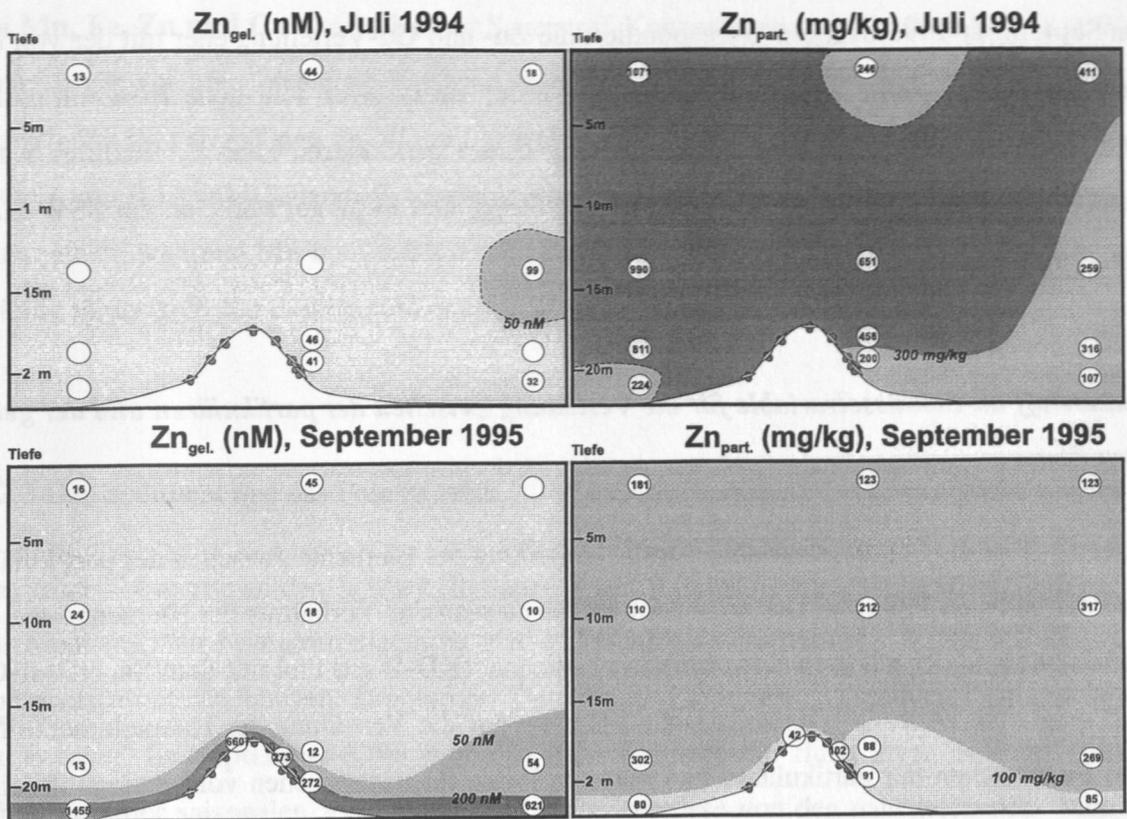


Abb. 34: Zn in der gelösten (nM) und der partikulären (mg/kg) Fraktion der Wassersäule.

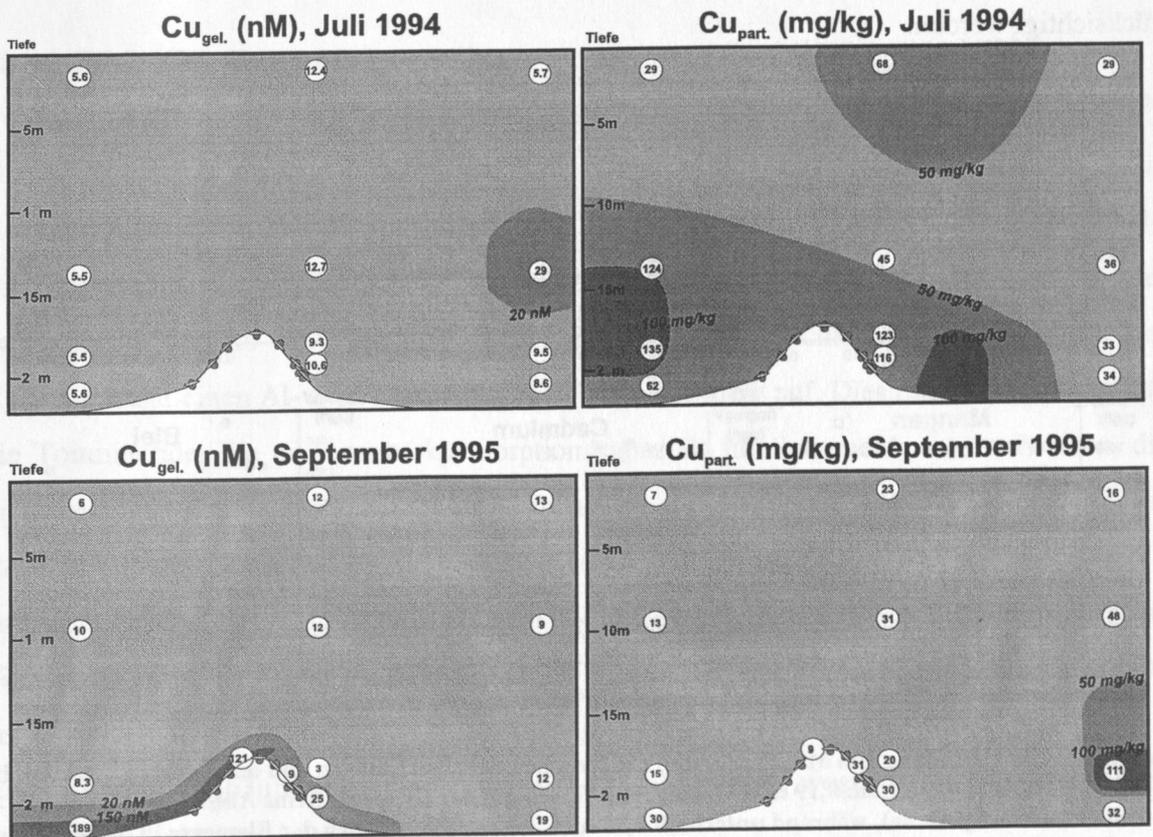


Abb. 35: Cu in der gelösten (nM) und der partikulären (mg/kg) Fraktion der Wassersäule.

Im September 1995 dagegen korrespondiert die **Zn**- und **Cu**-Verteilung eher mit der von **Mn** und **Fe**. Sowohl Zn_{gel} als auch Cu_{gel} weisen in der 'fluffy layer' sehr hohe Konzentrationen auf. **Zn** zeigt entsprechend eine Abreicherung in der partikulären Phase. Allerdings waren sowohl Zn_{gel} , als auch Cu_{gel} , im Gegensatz zu Mn_{gel} und Fe_{gel} , am stärksten am SSW-Hang (Station 4) angereichert.

Sauerstoff als Schlüsselvariable für die Verteilung zwischen der partikulären und der gelösten Phase

Sauerstoff ist die Schlüsselvariable, für die Verteilung der Elemente zwischen der partikulären und der gelösten Fraktion. Das wird deutlich, wenn man das Verhältnis der Elemente von der partikulären zu der gelösten Konzentration berechnet (KD-Wert) und mit dem Sauerstoff-Gehalt vergleicht (Abb. 36). Es zeigt sich, daß nicht nur die Verteilung der Hauptelemente **Mn** und **Fe** zwischen der partikulären und gelösten Phase im wesentlichen vom Sauerstoffgehalt abhängig ist, sondern auch die Verteilung der Spurenelemente **Zn** und **Cu**. Dieser Sachverhalt muß bei dem Einsatz von Mn-Fe-Akkumulaten als Indikator für anthropogene Einträge berücksichtigt werden.

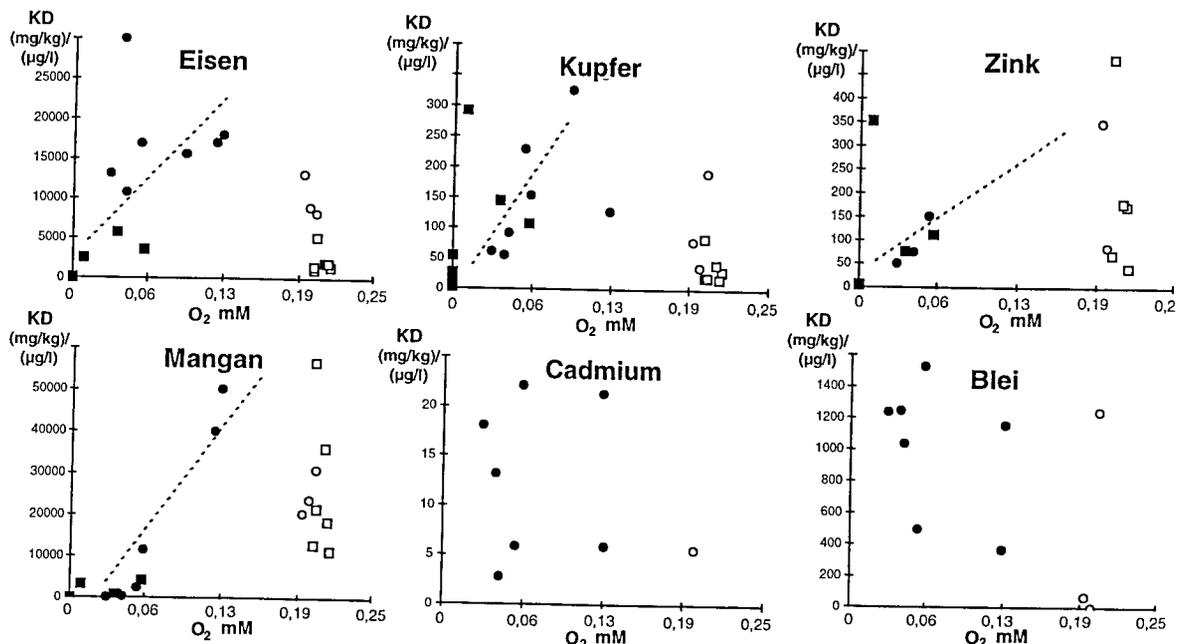


Abb. 36: Die Verteilung von Mn, Fe, Zn und Cu zwischen der partikulären und der gelösten Fraktion in der Wassersäule. Oberhalb 0,19 mM O_2 zeigt die Verteilung der Elemente keine Abhängigkeit vom O_2 -Gehalt (offene Symbole), während unterhalb 0,19 mM der relative Anstieg der Elemente in der gelösten Phase proportional zur O_2 -Abnahme ist (geschlossene Symbole). (Kreise = Juli 1994; Quadrate = September 1995; KD = partikuläre Fraktion (mg/kg)/gelöste Fraktion ($\mu\text{g/l}$)).

Bei der Betrachtung der Verteilung von **Mn** und **Fe** in der Wassersäule wurde das unterschiedliche Redox-Verhalten von **Mn** und **Fe** deutlich. In Abbildung 36 ist dokumentiert, daß

bei **Mn, Fe, Zn und Cu** oberhalb einer Sauerstoff-Konzentration von 0,19 mM der KD-Wert unabhängig von der Sauerstoff-Konzentration ist, während darunter eine deutliche positive Korrelation zu verzeichnen ist. Weiterhin wird deutlich, daß **Fe, Zn und Cu** ab einer Untergrenze von 0,13 mM Sauerstoff kontinuierlich mit dem sinkenden Sauerstoff-Gehalt in Lösung gehen, während **Mn** bereits bei ca. 0,11 mM Sauerstoff sprunghaft steigt und fast vollständig in der gelösten Fraktion anzutreffen ist.

6.2.3 Das Sediment und das Porenwasser

Im **Juli 1994** wurde an den Schlick-Stationen 4 und 9 je ein Sedimentkern sowie 2 Kerne an der dicht mit Mn-Fe-Akkumulaten besetzten Geschiebelehm-Station 8 für Festphasen- und Porenwasseruntersuchungen entnommen. Der oberste Zentimeter dieser Kerne entspricht der 'fluffy layer'. Im **September 1995** wurde an allen Stationen die 'fluffy layer' beprobt. Zur Beschreibung der saisonalen Variabilität wird auf Ergebnisse von den nahegelegenen Monitoring Stationen 12 und 23 zurückgegriffen (Harms, 1996).

Li, Al, TOC, TIC, Korngrößenverteilung

Die **Al**-Konzentration liegt in allen vier Kernen zwischen 4 und 6 Gew. %, während **Li** in Konzentrationen von 20 - 40 ppm vertreten ist (Abb. 37). **Al und Li** zeigen beide sehr ähnliche Verteilungsmuster. Die Gehalte schwanken in den angegebenen Intervallen, es ist aber keine signifikante Ab- bzw. Zunahme in den obersten Sedimentschichten zu verzeichnen. Nur Kern 8/4 weist einen **Al- und Li**-Anstieg in 5-7 cm Kerntiefe auf. Dies deutet darauf hin, daß die Tonminerale, die eine verstärkte Sorptionskapazität für Spurenelemente aufweisen, die Spurenelementverteilungsmuster in der Festphase nicht beeinflussen. Die **TOC**-Konzentration ist in Abbildung 38 dargestellt, sie liegt zwischen 1 und 6 Gew. % und war in den obersten 5 cm leicht erhöht. Der **TIC**-Anteil beträgt mit < 2 Gew. % max. 1/3 des **TOC**. Zur besseren Vergleichbarkeit der Kerne wurde die Fraktion < 63µm abgetrennt. Die Korngrößenverteilung der einzelnen Kerne ist in Tabelle 4 im Anhang aufgelistet. Die beiden Schlickkerne enthielten Korngrößen < 63µm mit einem Anteil von ca. 50 Gew. %, wogegen die Geschiebelehmkerne nur ca. 15-20 Gew. % < 63 µm aufwiesen.

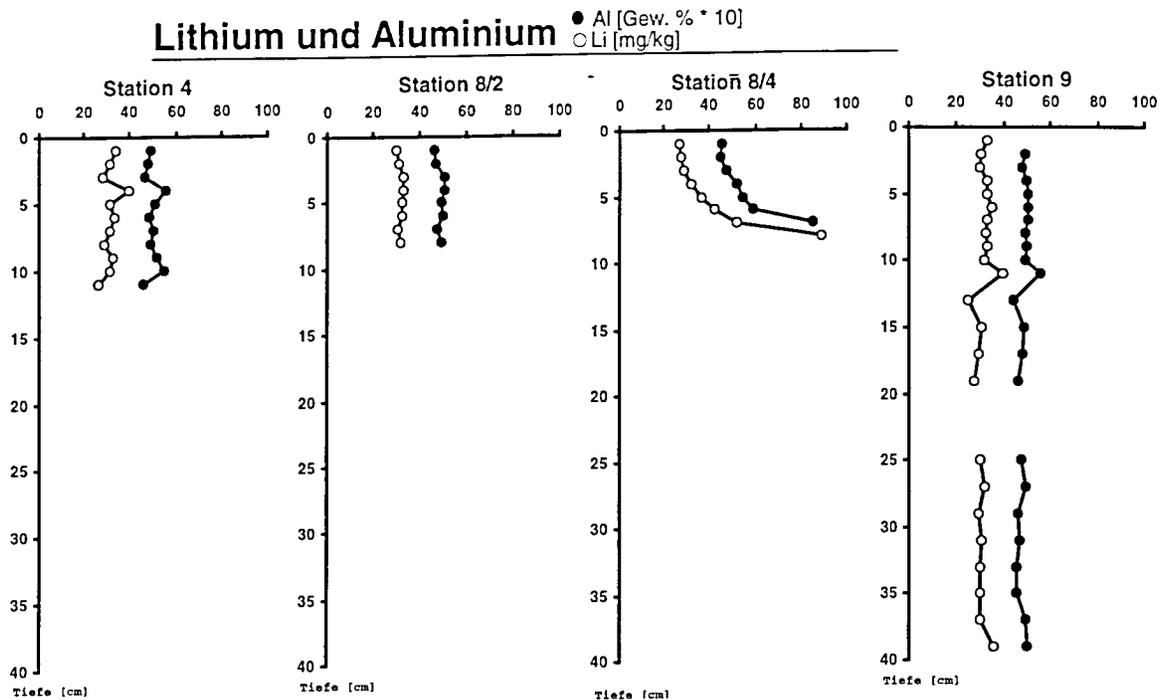


Abb. 37: Die Verteilung von Al und Li in den 4 Sedimentkernen vom Blinkerhügel.

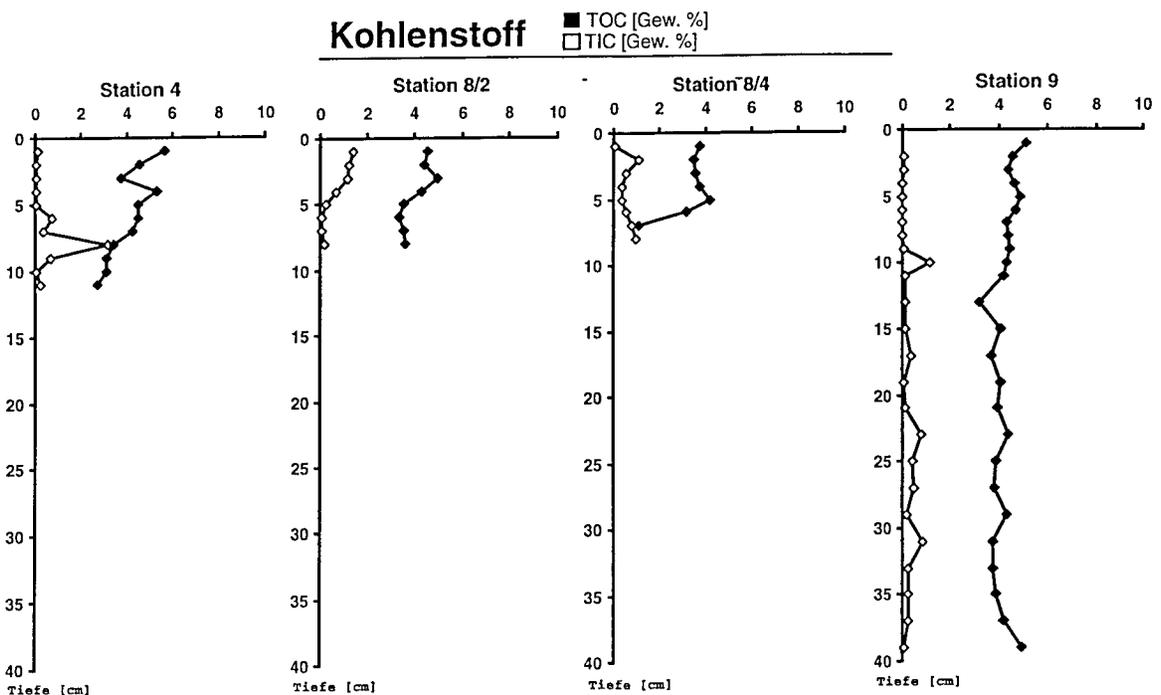


Abb. 38: Die TOC- und TIC-Konzentration in den 4 Sedimentkernen vom Blinkerhügel im Juli 1994.

Die Sulfat-Reduktion

Im anoxischen Milieu können **Zn**, **Cu**, **Fe** und andere Metalle als Sulfide ausfallen. Da diese sehr stabile Phasen bilden, können die Schwermetalle auf diese Weise weitestgehend festgelegt werden. Die SO_4^- - und H_2S -Konzentrationen zeigen, in welcher Sedimenttiefe die Sulfatreduktionszone vorliegt und ob damit die Möglichkeit der Sulfidfällung gegeben ist (Abb.

39). H_2S wurde in Kern 9 ab einer Tiefe von 10 cm nachgewiesen. Die S-Konzentration im gleichen Kern steigt schon ab ca. 5 cm Sedimenttiefe in Richtung tiefere Bereiche an. Dies deutet darauf hin, daß an der Station 9, die zu diesem Zeitpunkt die geringsten Sauerstoff-Konzentrationen im Bodenwasser aufweist, schon ab ca. 5 cm Tiefe Sulfide ausfallen können. An den Stationen 4 und 8 ist dieser Trend nicht zu beobachten.

Im **September 1995** wurde die H_2S -Konzentration im Porenwasser der 'fluffy layer' mit einer wesentlich nachweistärkeren Sonde gemessen (Tab. 13). Die pH_2S -Konzentration betrug zwischen 14,5 und 19,3 mM. Die SO_4 -Konzentration variierte in der 'fluffy layer' zwischen 8,34 und 17,01 mM und lag damit etwas niedriger als die oberste Sedimentschicht im **Juli 1994**. Das bedeutet, daß auch zum Zeitpunkt dieser schon langanhaltenden stabilen Schichtung noch kein sulfidisches Milieu an der Sediment/Wasser-Grenze erreicht wurde.

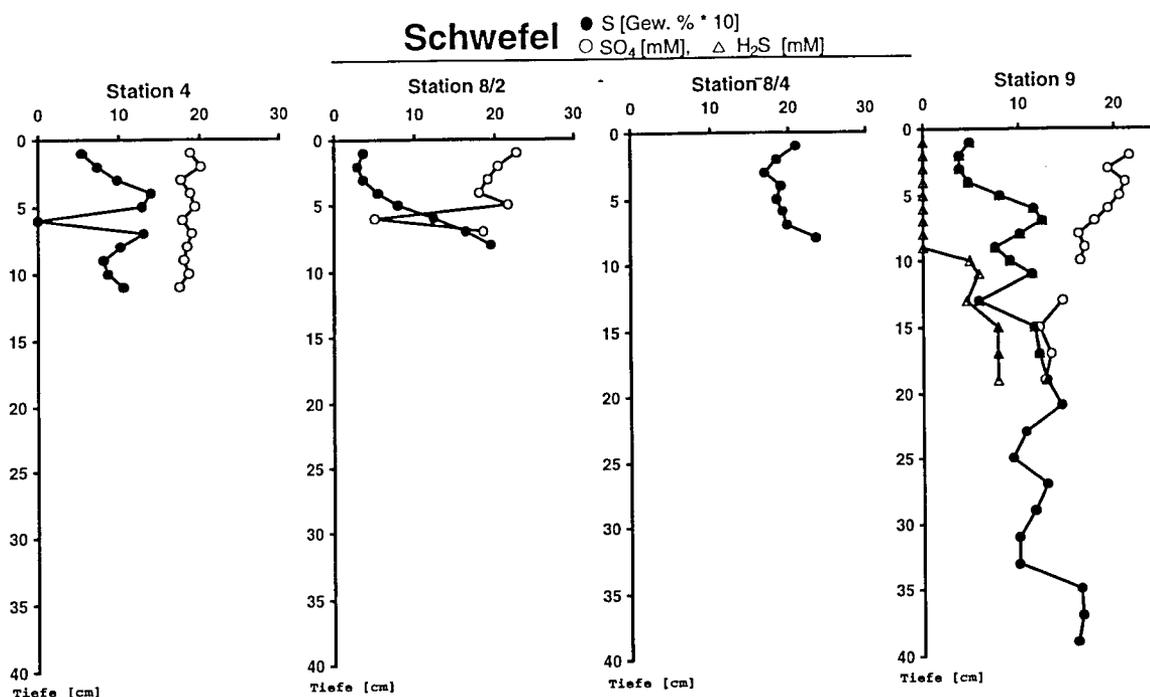


Abb. 39: Die S-, H_2S - und SO_4 -Konzentration in den 4 Sedimentkernen vom Blinkerhügel, Juli 1994.

Mn, Fe, Zn, Cu, Mo, Co, Cd, Pb, Ni und Cr

Die in der Wassersäule während der Schichtungsphase beobachtete saisonbedingte Mobilisierung von Metallen zeichnet sich auch im Porenwasser deutlich ab. Im **Juli 1994** zeigt die Mn-Konzentration im Porenwasser der beiden Schlickkerne 4 und 9 eine starke Anreicherung auf bis zu 175 $\mu g/l$ in den obersten 2 cm, während die tieferen Schichten nur 7 - 35 $\mu g/l$ aufweisen (Abb. 40). Das bedeutet, daß bereits im **Juli Mn**-Partikel in der obersten Sedimentschicht der

'fluffy layer' gelöst wurden und **Mn** durch Diffusion in Sedimentschichten mit geringerer Konzentration gelangte. Von Harms (1996) liegen Porenwasserdaten der nahegelegenen Monitoring Stationen 12 und 23 während der Schichtungsphase im **September** und zu Zeiten eines durchmischten Wasserkörpers im **Februar** und **März/April** vor. Dadurch ist es möglich, einen Jahresgang der **Mn**-Mobilisierung am Blinkerhügel zu konstruieren.

Im **Februar** diffundiert **Mn** aus dem Sediment in das Bodenwasser. Da dort oxische Bedingungen vorliegen, wird das **Mn** an Partikeln oxidiert, sinkt zu Boden und trägt zum Aufbau der 'fluffy layer' bei. Dies dauert an, bis sich die Situation mit dem Einsetzen der Schichtung im **März/April** umkehrt. Nun werden die ersten Bodenwasser-Regionen in der Mecklenburger Bucht anoxisch, und die Situation ändert sich dahingehend, daß nun **Mn** in der 'fluffy layer' gelöst wird und sowohl in das Sediment als auch in die Wassersäule diffundiert (Harms, 1996). Die **September**-Profile zeigen ähnliche Trends wie das Juli-Profil vom Blinkerhügel. Es ist deshalb davon auszugehen, daß auch in der offenen Mecklenburger Bucht vom **Juli** bis zum Ende der Schichtungsphase im **Oktober/November** ein **Mn**-Transport von der 'fluffy layer' ins Sediment und ins Bodenwasser erfolgt. Erst mit der erneuten Zufuhr von Sauerstoff durch die Herbst- und Winterstürme ändert sich die Situation wieder, so daß **Mn** aus dem Sediment in die Wassersäule transportiert wird.

An den beiden Geschiebelehm-Stationen zeigt sich ein anderes Bild. Hier wurden im Porenwasser im Vergleich zur 'fluffy layer' deutlich geringere **Mn**-Konzentrationen nachgewiesen. Die Festphase zeigt erhöhte **Mn**-Konzentrationen in allen vier Kernen, die zwischen 12 - 16 Gew. % an den Geschiebelehmstationen und 10 Gew. % an den Schlick-Stationen betragen. Dies ist vermutlich auf die Topographie im Untersuchungsgebiet zurückzuführen. Die beiden Geschiebelehm-Stationen auf dem Blinkerhügel ragen aus den Schlick-Gebieten heraus und befinden sich in sauerstoffreicherem Wasser, so daß **Mn** noch nicht in Lösung geht. Deshalb können auf dem Blinkerhügel Mn-Fe-Akkumulate entstehen. Die im Bereich der Schlick-Gebiete mobilisierten Elemente können auf dem leicht oxischeren Blinkerhügel wieder ausfallen.

Im **September 1995** schwankte die **Mn**-Konzentration im Porenwasser der 'fluffy layer' zwischen 352 und 7.014 nM. Diese Konzentration ist deutlich geringer als die **Mn**-Konzentration im Porenwasser der oberen Zentimeter der Sedimentkerne ('fluffy layer') vom **Juli 1994**. Die 'fluffy layer'-Probe vom **September 1995** ist an **Mn** angereichert und reflektiert damit den

zunehmend seit mindestens vier Monaten andauernden Abtransport des $Mn_{gel.}$ in das Bodenwasser und in die tieferen Sedimentschichten.

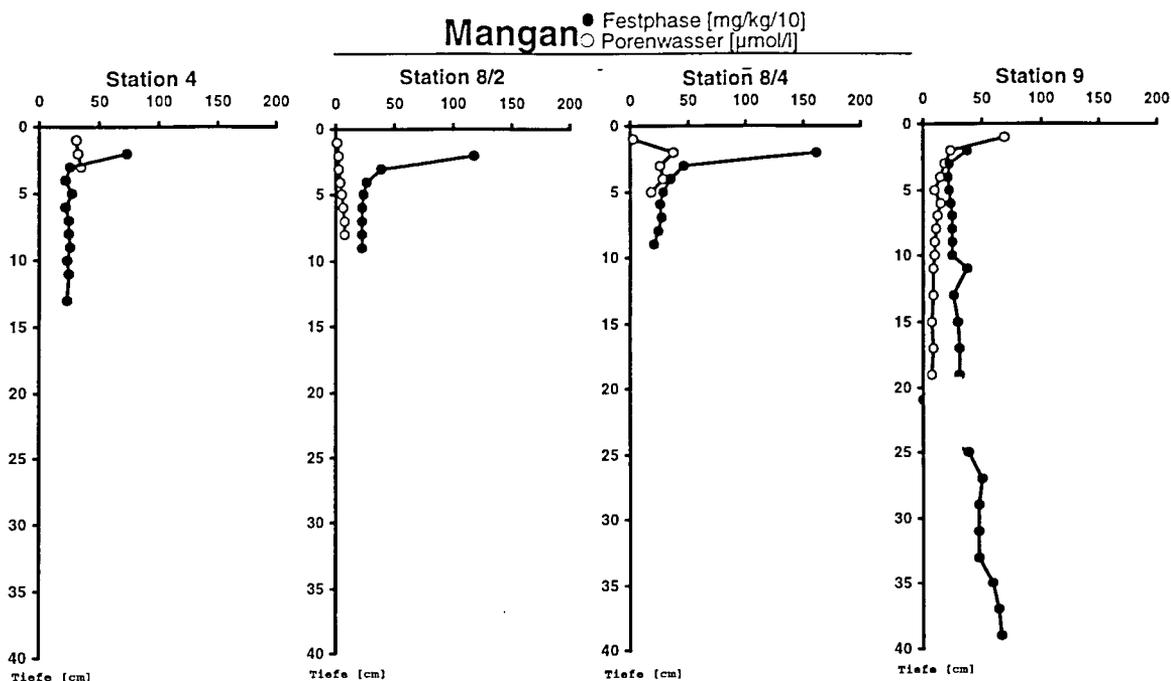


Abb. 40: Die Mn-Konzentration im Sediment und im Porenwasser an den vier Stationen am Blinkerhügel im Juli 1994.

Die Fe-Profile im Porenwasser zeigen das unterschiedliche Redox-Verhalten von Mn und Fe (Abb. 41). Das Fe-Porenwasserprofil weist ein Fe-Maximum in 4-5 cm Sedimenttiefe auf, d. h. $Fe_{gel.}$ kann aus tieferen Sedimentschichten ins Bodenwasser diffundieren. Dagegen ist $Mn_{part.}$ unter den herrschenden Redox-Bedingungen im Sediment und in der 'fluffy layer' schon nicht mehr stabil und geht dort in Lösung. Dies hat eine Umkehrung der Fluß-Richtung bereits im Juli zur Folge, während die Fe-Konzentrationen im Juli 1994 noch die Winterbedingungen reflektieren. Hieran wird die verzögerte Mobilisierung von Fe relativ zu Mn besonders deutlich. Im September, Februar und April/Mai dagegen ähnelt das Fe-Profil dem Mn-Profil (Harms, 1996). Die $Fe_{gel.}$ -Konzentration in der die 'fluffy layer' repräsentierenden obersten Sedimentschicht, betrug 1,4 - 66,3 μM im Juli 1994, wobei die Stationen 4, 8/2 und 9 Konzentrationen < 10 μM aufwiesen und die Flüsse aus dem Sediment in die 'fluffy layer' gerichtet waren, während die Ergebnisse der Station 8/4 schon eine Umkehrung der Situation vermuten lassen. Die 'fluffy layer' weist nun so hohe Konzentrationen auf, daß $Fe_{gel.}$ ins Sediment diffundiert.

Im September 1995 wurden mit 3,16 - 653 μM deutlich höhere $Fe_{gel.}$ -Konzentrationen im Porenwasser der 'fluffy layer' nachgewiesen. Die höchste Konzentration von 654 μM wurde an

der Schlickstation 9 gemessen. Die Geschiebelehm-Station 8c wies mit $339 \mu\text{M}$ ebenfalls sehr hohe Konzentrationen auf. Station 2, die auf dem Top des Blinkerhügels liegt und damit extrem oxische Bedingungen zu diesem Zeitpunkt reflektiert, wies eine Konzentration von $3,16 \mu\text{M}$ auf.

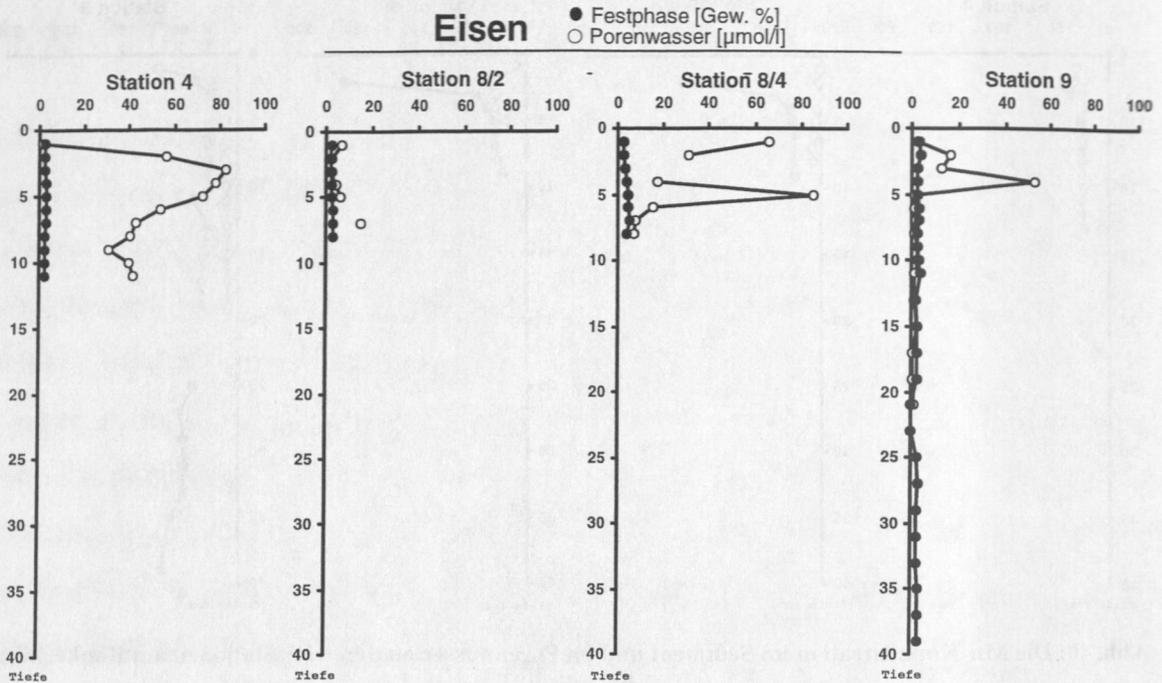


Abb. 41: Die Fe-Konzentration im Sediment an den vier Stationen am Blinkerhügel im Juli 1994.

Um das Verhalten der Spurenelemente im Zusammenhang mit diesen saisonbedingten Mobilisierungsphasen einzuschätzen, wurde exemplarisch die **Zn**-Konzentration im Porenwasser vom **Juli 1994** ermittelt. Nur an Station 9 wurden im **Juli 1994** erhöhte Konzentrationen in der obersten Sedimentschicht nachgewiesen (Abb. 42).

Die 'fluffy layer'-Proben vom **September** zeigen, daß sowohl Zn_{gel} als auch Cu_{gel} mit 1.455 nM bzw. 189 nM um ein Vielfaches im Vergleich zur Wassersäule angereichert wurden. Die Zn_{gel} -Konzentrationen im Porenwasser sind zum gleichen Zeitpunkt mit $2\text{-}11 \mu\text{M}$ deutlich höher.

Die Porenwasser-Daten von Harms (1996) zeigen, daß **Cd**, **Co**, **Cu** und **Ni** ebenfalls mit dem Aufbau der Schichtung mobilisiert werden. Wobei Cu_{gel} und Cd_{gel} auch im **Februar** und **März/April** schon so hohe Konzentrationen im obersten Zentimeter ('fluffy layer') aufweisen, daß sie in das Sediment diffundieren können, während Ni_{gel} und Co_{gel} diesen Trend erst im **September** zeigen.

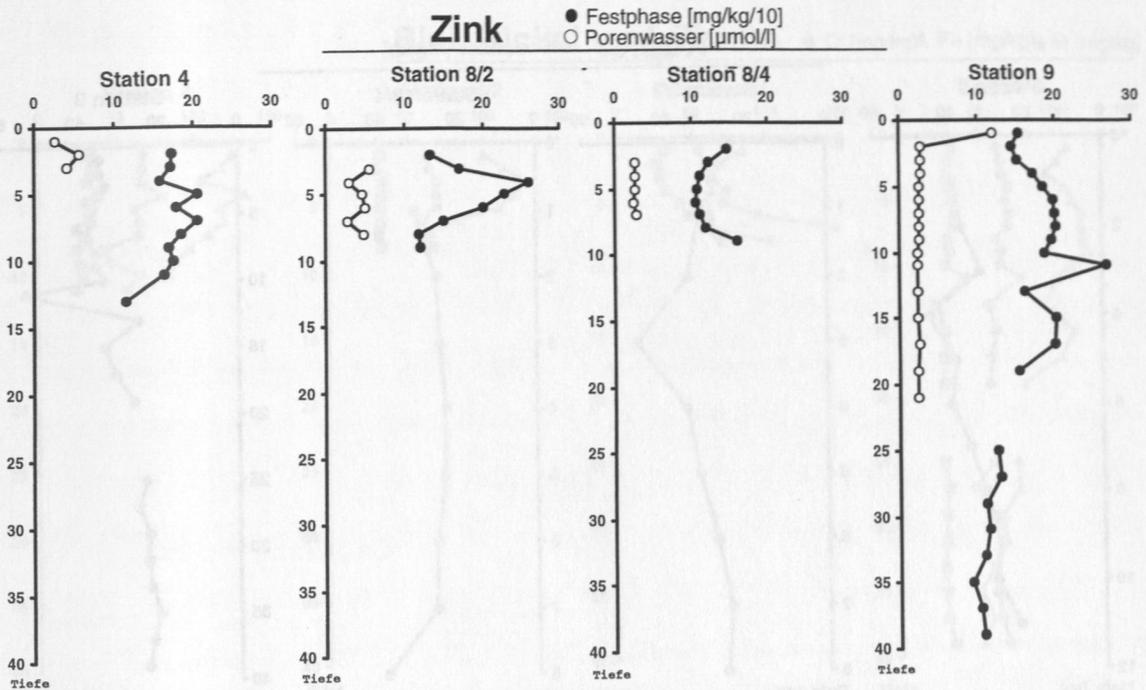


Abb. 42: Die Zn-Konzentration im Sediment an den vier Stationen am Blinkerhügel im Juli 1994.

In der Festphase zeigen **Zn**, **Cu** und **Pb** eine relative Anreicherung in den obersten 20 cm. Besonders deutlich wird dies im Kern von der Station 9, aber auch in den Kernen der Stationen 8/2 und 4 (Abb. 42, 43 und 45). **Zn** steigt von ca. 10 $\mu\text{g/kg}$ auf ca. 18 $\mu\text{g/kg}$, **Cu** von ca. 21 $\mu\text{g/kg}$ auf ca. 30 $\mu\text{g/kg}$ und **Pb** von ca. 80 $\mu\text{g/kg}$ auf ca. 100 $\mu\text{g/kg}$ an. Dies wurde in anderen Regionen der Ostsee (Suess und Erlenkeuser, 1975; Brüggemann und Lange, 1983; Neumann et al., 1996), verschiedenen Seen und in Mn-Fe-Akkumulaten (Djafari, 1976; Heuser, 1988; Hlawatsch, 1993), schon häufiger beobachtet. Dieser Anstieg wird zumeist auf einen vermehrten Eintrag dieser Elemente durch erhöhte anthropogene Aktivitäten zurückgeführt. **Molybdän**, **Co**, **Cd**, **Ni**, und **Cr** zeigen dagegen keinen Anstieg in der festen Phase der obersten, d. h. jüngsten Schichten (Abb. 44 und 45).

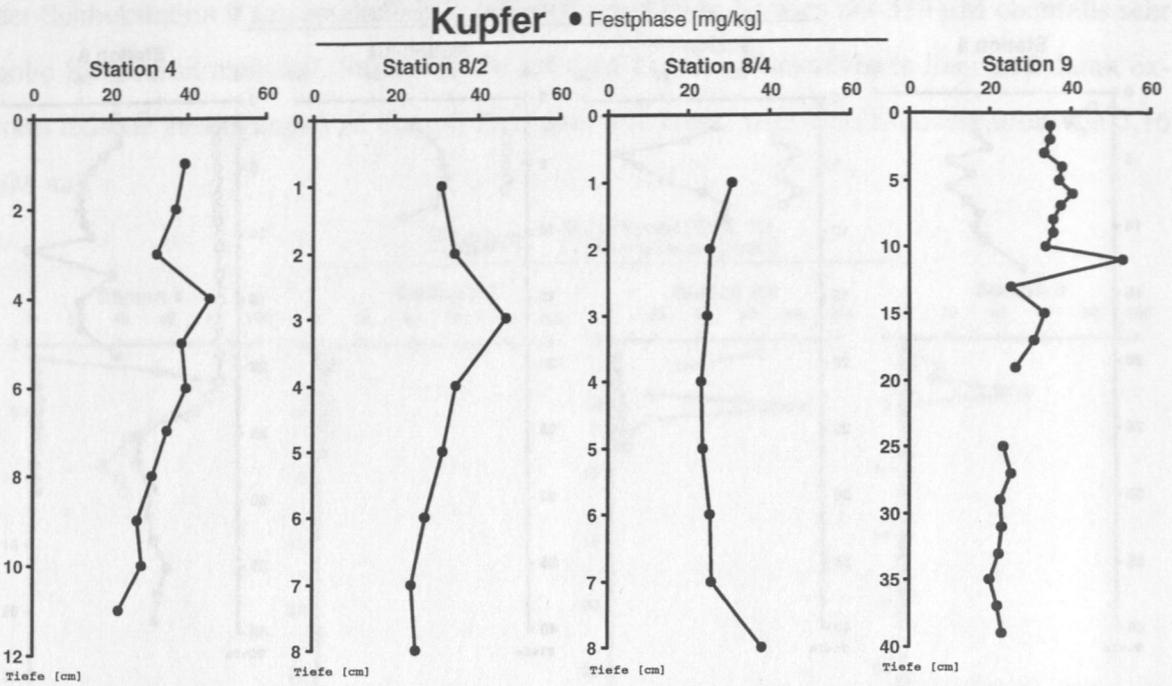


Abb. 43: Die Cu-Konzentration im Sediment an den vier Stationen am Blinkerhügel im Juli 1994.

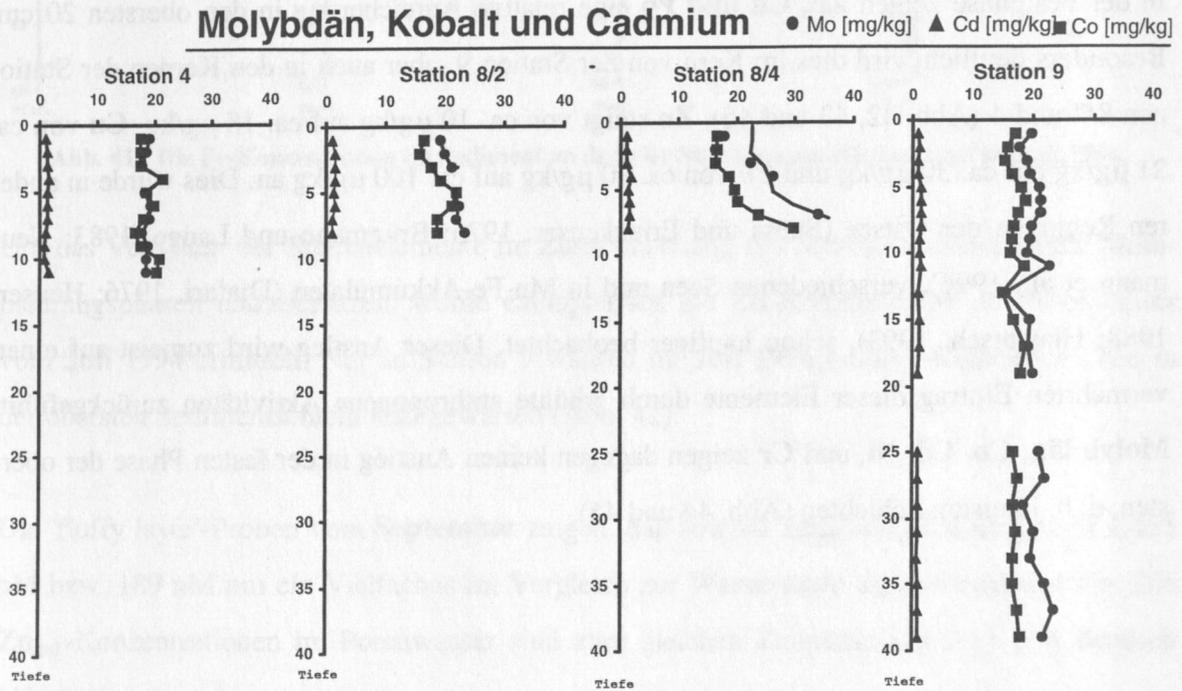


Abb. 44: Die Mo-, Co- und Cd-Konzentrationen im Sediment an den vier Stationen am Blinkerhügel im Juli 1994.

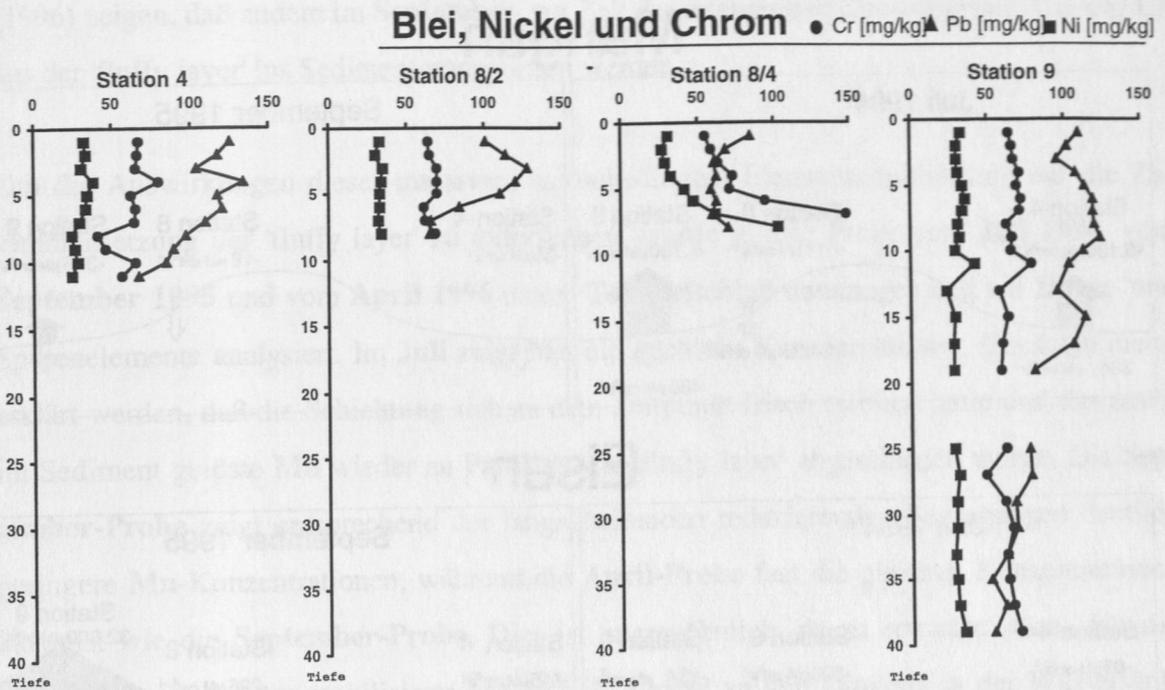
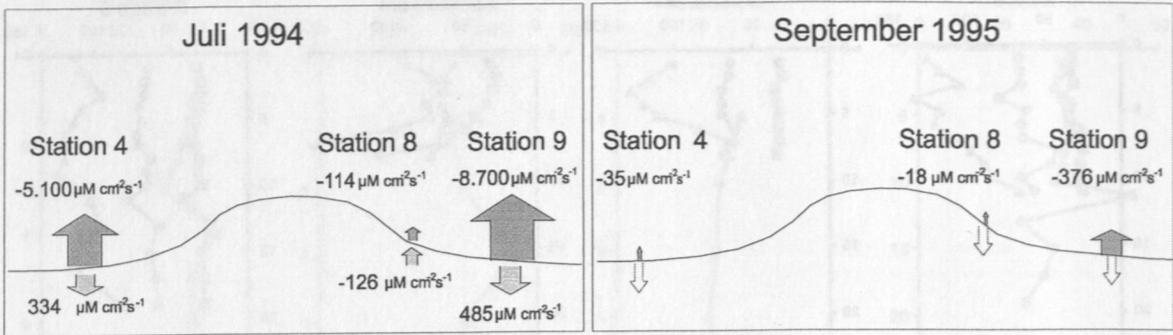


Abb. 45: Die Pb-, Ni- und Cr-Konzentrationen im Sediment an den vier Stationen am Blinkerhügel im Juli 1994.

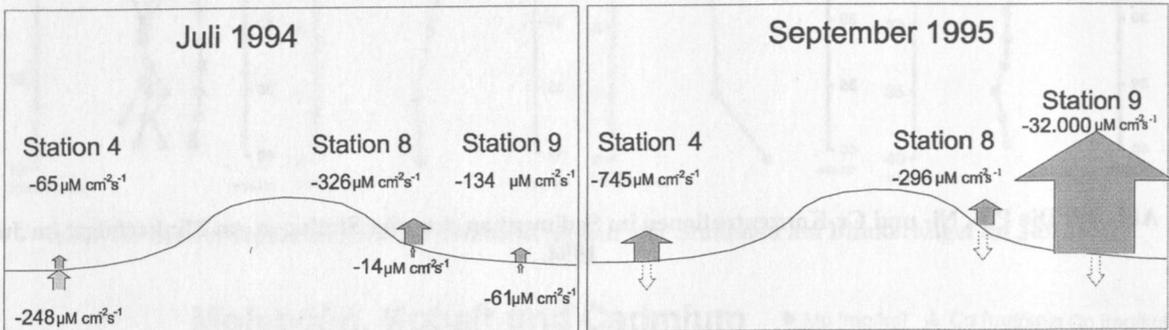
6.2.4 Die besondere Bedeutung der 'fluffy layer' als Quelle für Mn, Fe, Zn und Cu

Bei der Betrachtung der Elementverteilung in der Wassersäule und im Sediment wurde bereits deutlich, daß die Mobilisierung der Elemente während der Schichtungsphase in der 'fluffy layer' stattfindet. Damit kommt dieser Lage eine entscheidende Bedeutung bei der Entstehung der Mn-Fe-Akkumulate und der Aufnahme von Spurenelementen durch die Mn- und Fe-(Hydr)Oxide zu. Abbildung 46 zeigt die berechneten Flüsse zwischen Sediment und Bodenwasser. Bereits im **Juli 1994** diffundierte Mn von der 'fluffy layer' in die Wassersäule und in das Sediment. Die Flüsse in die Wassersäule sind mit $5.116 \mu\text{mol cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ an Station 4 und $8.660 \mu\text{mol cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ an Station 9 um ein vielfaches höher als an der Geschiebelehm-Station und als die Flüsse in das Sediment. Im **September** sind die Flüsse deutlich geringer, was darauf zurückzuführen ist, daß Mn_{gel} im gesamten Bodenwasser angereichert ist und das Konzentrationsgefälle nicht mehr so groß ist wie im Juli zu Beginn der Mobilisierungsphase. Dagegen kann die 'fluffy layer' im **Juli 1994** nicht als die Quelle für Fe angesehen werden. Zu diesem Zeitpunkt diffundiert Fe mit Flüssen $<350 \mu\text{mol cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ aus tieferen Sedimentschichten ins Bodenwasser. Erst im **September 1995** wird die entscheidende Bedeutung der 'fluffy layer' auch für die Fe-Mobilisierung deutlich. Insbesondere an der Station 9, die dem am längsten andauernden Sauerstoff-Mangel unterlegen war, wurden mit $31.523 \mu\text{mol cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ sehr hohe Fe-Flüsse gemessen.

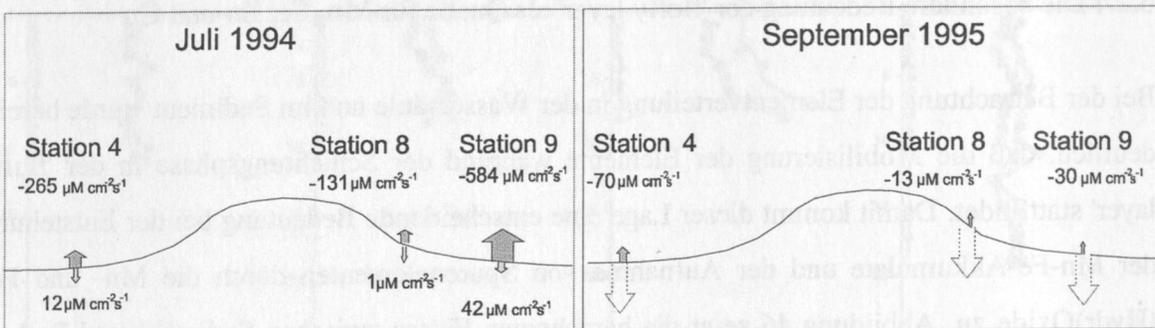
Mangan



Eisen



Zink



Kupfer

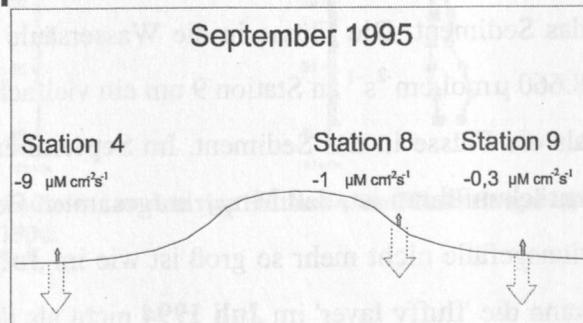


Abb. 46: Die Flüsse von Mn, Fe, Zn und Cu am Blinkerhügel im Juli 1994 und September 1995. Ungefüllte, gepunktete Pfeile nach Daten von der nahegelegenen Monitoring Station 21 (Harms, 1996).

Zink zeigt den gleichen saisonalen Verlauf wie **Mn**. Die Flüsse sind ebenfalls im Juli am größten, und die 'fluffy layer' fungiert bereits als **Zn**-Quelle. Die Ergebnisse von Harms

(1996) zeigen, daß zudem im **September**, zur Zeit der intensivsten Stratifizierung, **Cu** und **Co** aus der 'fluffy layer' ins Sediment transportiert werden.

Um die Auswirkungen dieser massiven, saisonbedingten Elementmobilisierung auf die Zusammensetzung der 'fluffy layer' zu untersuchen, wurde je eine Probe vom **Juli 1994**, vom **September 1995** und vom **April 1996** einem Totalaufschluß unterzogen und auf Haupt- und Spurenelemente analysiert. Im **Juli** zeigt **Mn** die höchsten Konzentrationen, dies kann damit erklärt werden, daß die Schichtung sich zu dem Zeitpunkt frisch etabliert hatte und das zuvor im Sediment gelöste **Mn** wieder an Partikeln der 'fluffy layer' abgeschieden wurde. Die **September-Probe** zeigt entsprechend der langanhaltenden reduzierenden Bedingungen deutlich geringere **Mn**-Konzentrationen, während die **April-Probe** fast die gleichen Konzentrationen aufweist wie die **September-Probe**. Dies ist ungewöhnlich, da zu erwarten wäre, daß das während des Sommers mobilisierte **Mn** sich im Herbst an den Partikeln in der Wassersäule abgeschieden hat und zu Boden gesunken sein müßte. Die Spurenelemente **Zn**, **Cu**, **Pb** und **Co** dagegen weisen einen deutlichen saisonalen Trend mit niedrigeren Gehalten im **September** und höheren im **Juli** und **April** auf. Wobei **Zn** im **September** fast halb so hohe Konzentrationen aufweist wie im **Juli** und im **April**. Dies bestätigt die Annahme, daß diese Elemente aus der 'fluffy layer' gelöst werden. Die Hauptelemente **TOC**, **Fe**, **Mg**, **K** und **Ca** zeigen diese saisonalen Schwankungen nicht (Abb. 47).

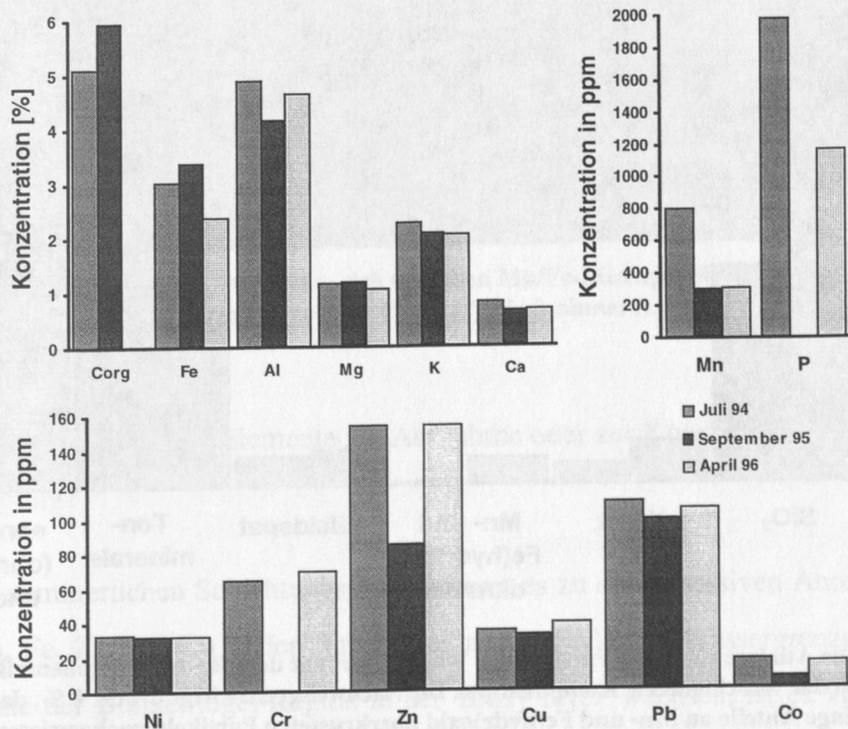


Abb. 47: Die Elementverteilung in der 'fluffy layer' während anoxischer Bedingungen (September 95) und oxischer Bedingungen (April 96).

TOC und Fe, beides Komponenten die zu dem Zeitpunkt der Probennahme im **September** seit 2-3 Monaten abgebaut bzw. gelöst wurden, zeigen im **September** sogar höhere Konzentrationen als im **Juli** und **April**. Vergleicht man die fünf 'fluffy layer'-Proben, die im **September 1995** entnommen wurden, miteinander, zeigen sich erhebliche Schwankungen in den Konzentrationen der Hauptelemente. Diese Variationen sind genauso groß, wie die Schwankungen zu den verschiedenen Jahreszeiten, so daß davon ausgegangen werden muß, daß die Konzentrationen der Hauptelemente im Laufe des Jahres wenig schwanken. Zur Identifikation einzelner Komponenten der 'fluffy layer', wurden die Partikel mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM) untersucht (Abb. 48). Es konnten Quarz, Tonminerale, Kalifeldspäte, Kalzit und Schwerminerale nachgewiesen werden. Es ist davon auszugehen, daß diese Partikel während der Durchmischung im Herbst mit dünnen Mn- und Fe-(Hydr)Oxidkrusten überzogen werden. 2,2 % aller analysierten Partikel vom **Juli 1994** und 0,26 % der **September-Probe** enthielten Mn- und Fe-(Hydr)Oxid-Krusten. Vermutlich konnten dünnere Krusten nicht erfaßt werden, da die Nachweisgrenze des REM bei ca. 1 Gew. % liegt. Die großen Schwankungen der anderen Komponenten in den beiden Proben machen deutlich, daß dieser Unterschied nicht signifikant ist.

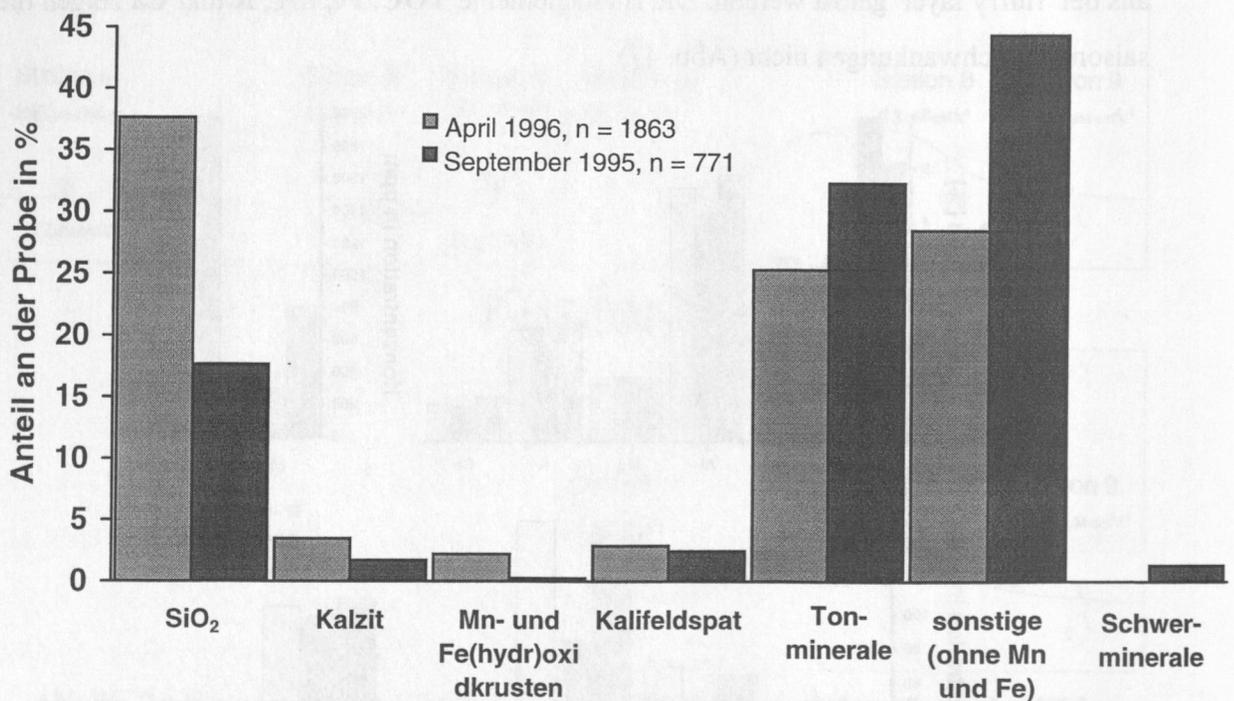


Abb. 48: Die Analyse einzelner Partikel der 'fluffy layer' mit dem Rasterelektronenmikroskop zur Identifikation der verschiedenen Komponenten. Die Nachweisgrenze liegt bei ca. 1 %, deshalb konnten nur geringe Anteile an Mn- und Fe(hydr)oxid überkrusteten Partikeln nachgewiesen werden.

Die mit Mn- und Fe-(Hydr)Oxid überkrusteten Partikel (Tonminerale und Silikate) von der **Juli-Probe** lassen sich in 2 Gruppen einteilen, zum einen die Mn- und Fe-Mischphasen und zum anderen die reinen Fe-Partikel (Abb. 49). Abbildung 50 zeigt die typische Ausprägung eines Mn/Fe-Partikels und eines reinen Mn-Partikels.

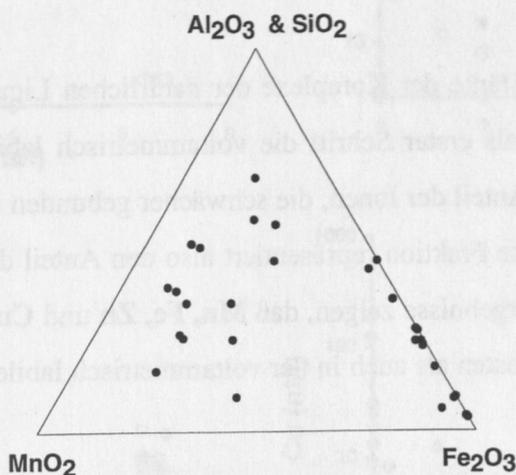


Abb. 49: Chemismus der Mn- und Fe-Krusten auf Tonmineralen und Silikaten.

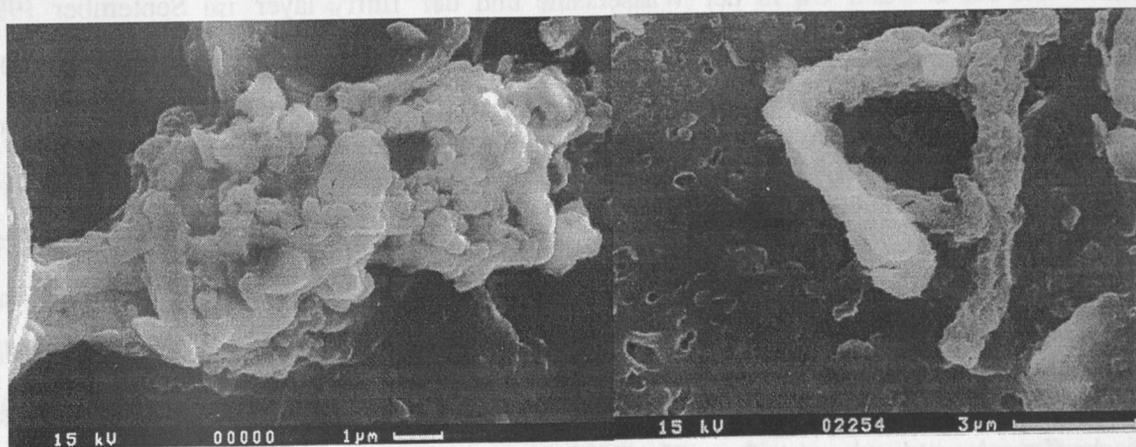


Abb. 50: Bei dem linken Foto handelt es sich um einen Mn/Fe-Mischpartikel und bei der rechten Aufnahme um ein reines Mn-Oxid (REM Aufnahme: R. Bahlo, IOW).

6.2.5 Stehen die mobilisierten Elemente zur Aufnahme oder zur Kopräzipitation zur Verfügung?

Während der sommerlichen Schichtungsphase kommt es zu einer massiven Anreicherung von gelöstem **Mn**, **Fe**, **Zn** und **Cu** in der 'fluffy layer' an der Sediment/Wassergrenze. Da die Mn-Fe-Akkumulate der Blinkerhügel-Region in der 'fluffy layer' wachsen, ist es von großer Bedeutung, zu untersuchen, ob diese mobilisierten Elemente zur Adsorption zur Verfügung stehen. Die Adsorption ist stark abhängig von den natürlichen Liganden, die in der unmittelbaren

Umgebung der Mn-Fe-Akkumulate auftreten, da diese mit den Mn- und Fe-(Hydr)Oxiden um die Kationen konkurrieren. Bilden diese natürlichen Liganden (z. B. organische Substanz) stärkere Komplexe mit den Ionen als die Mn- und Fe-(Hydr)Oxide, können die Ionen nicht von den Mn-Fe-Akkumulaten adsorbiert werden, da sie schon anderweitig stärker komplexiert vorliegen.

Um Informationen zur Stärke der Komplexe der natürlichen Liganden mit **Mn**, **Fe**, **Zn** und **Cu** zu erhalten, wurde als erster Schritt die voltammetrisch labile Konzentration ermittelt. Diese repräsentiert den Anteil der Ionen, die schwächer gebunden sind als der für die Analyse zugegebene Ligand. Diese Fraktion repräsentiert also den Anteil der freien Ionen eher als die < 45 µm Fraktion. Die Ergebnisse zeigen, daß **Mn**, **Fe**, **Zn** und **Cu** bei sinkendem Sauerstoff-Gehalt sowohl in der gelösten als auch in der voltammetrisch labilen Fraktion ansteigen (Abb. 32, 34 und 51).

Abbildung 52 zeigt anhand von $\log \alpha_{ML}$ -Werten die relative Stabilität der natürlichen Komplexe von **Fe**, **Zn** und **Cu** in der Wassersäule und der 'fluffy layer' im September 1995 (Nähere Erläuterung zur Ermittlung der $\log \alpha_{ML}$ -Werte sind in Kapitel 3.2.2.2 gegeben). Die natürlichen **Zn**-Komplexe weisen sowohl in der Wassersäule als auch in der 'fluffy layer' eine Stärke von $\log \alpha_{ZnL} = 1,32-3,07$ auf. Wohingegen **Fe** in der Wassersäule Komplexe von $\log \alpha_{FeL} = 15,98 - 16,6$ und in der 'fluffy layer' von $\log \alpha_{FeL} = 17,89 - 18,82$, also deutlich stabilere Komplexe aufweist. Für **Cu** stellt sich das gleiche Bild dar: In der 'fluffy layer' wurden Komplexe von $\log \alpha_{CuL} = 10,77-11,38$ nachgewiesen, während die Stabilität der Komplexe in der Wassersäule nur $\log \alpha_{FeL} = 8,05-9,05$ betrug. Die $\log \alpha_{FeL}$ - und $\log \alpha_{CuL}$ -Werte deuten auf organische Komplexe hin (van den Berg, Uni Liverpool; pers. Mitteilung). Beide Elemente bilden demzufolge starke organische Komplexe in der 'fluffy layer'. Es ist deshalb davon auszugehen, daß das mobilisierte **Zn** entweder als freies Aquo-Ion oder in schwachen anorganischen Komplexen in der Wassersäule vorliegt und deshalb zur Aufnahme von den Mn-Fe-Akkumulaten zur Verfügung steht, während **Cu** stark organisch gebunden ist und deshalb nicht zur Adsorption an Mn- und Fe-(Hydr)Oxiden zur Verfügung steht.

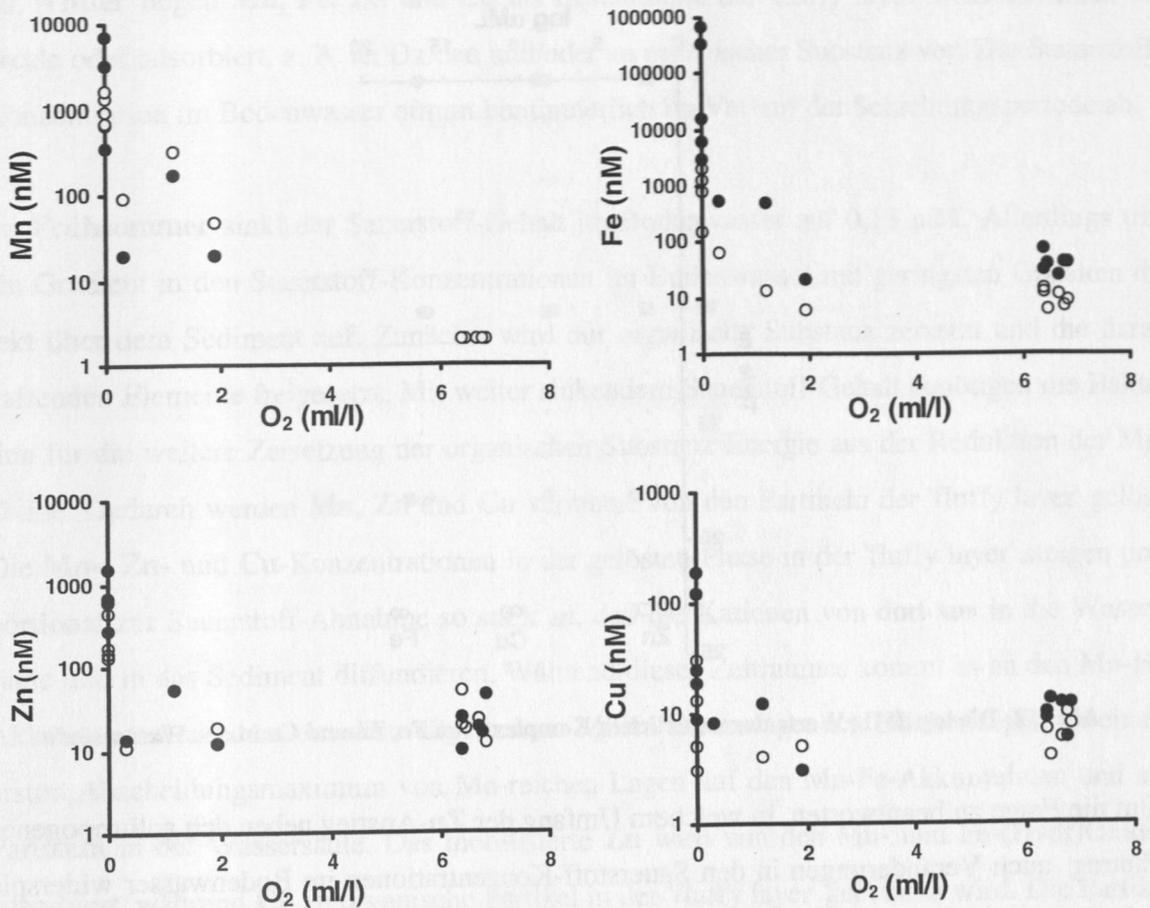


Abb. 51: Die gelöste und voltammetrisch labile Fraktion von Mn, Fe, Zn und Cu in der Wassersäule und in der 'fluffy layer'. Beide Fraktionen steigen bei geringen Sauerstoff-Konzentrationen stark an. Die geschlossenen Kreise stellen die gelöste Fraktion dar und die offenen Kreise die voltammetrische labile Konzentration.

Im marinen Milieu wurde beobachtet, daß **Zn** vorwiegend organisch gebunden ist (Fisher und Fabris, 1982; Bruland, 1989; van den Berg und Dharmvanij, 1984). In Seen wurde dagegen dokumentiert, daß **Zn** in signifikanten Konzentrationen als Aquo-Ion oder in schwachen anorganischen Komplexen vorliegt (Sigg et al., 1995). Diese Untersuchungen unterstützen die vorliegenden Ergebnisse. Interessanterweise spiegeln diese Ergebnisse andere Tendenzen wider als die Adsorptionsversuche verschiedener Autoren, die unter Laborbedingungen durchgeführt wurden (siehe Nicholson und Eley, 1997). Dort wurde **Cu** stärker an Mn- bzw. Fe-(Hydr)Oxide adsorbiert als **Zn**.

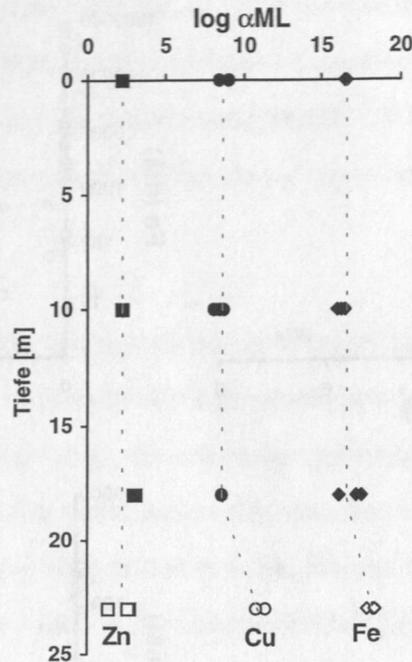


Abb. 52: Die log α ML-Werte der natürlichen Komplexe von Fe, Zn und Cu in der Wassersäule.

Um die Frage zu beantworten, in welchem Umfang der **Zn**-Anstieg neben den anthropogenem Eintrag auch Veränderungen in den Sauerstoff-Konzentrationen im Bodenwasser widerspiegelt, sind Adsorptionsberechnungen unabdingbar. Für diese Modellierung sind umfangreiche Laborversuche notwendig, um die Stabilitätskonstanten der Wirtsphase mit den verschiedenen Spurenelementen zu ermitteln, ohne die eine Quantifizierung der Flüsse von der 'fluffy layer' in die Mn-Fe-Akkumulate nicht sinnvoll ist. Derzeit werden durch A. Duffek (IOW) entsprechende Experimente durchgeführt, die in ein speziell auf diese Fragestellung angepasstes Modell, das durch D. Kulik (IOW) und M. Kersten (Univ. Mainz) entwickelt wird, einfließen sollen.

6.3 Entstehung von Mn-Fe-Akkumulaten am Blinkerhügel

Die Bildung von Mn-Fe-Akkumulaten wird wesentlich von dem Aufbau der sommerlichen Thermokline bestimmt. Unterhalb dieser Schichtung kommt es durch den mikrobiellen Abbau organischer Substanz zu einem Verbrauch des dort vorhandenen Sauerstoffes. Da eine Nachlieferung aus dem Oberflächenwasser durch die Stratifizierung stark eingeschränkt ist, kommt es zu einer starken Abreicherung des Sauerstoffes im Bodenwasser. In Abbildung 53 sind die für die Entstehung von Mn-Fe-Akkumulaten entscheidenden saisonalen Stadien der Mobilisierung und Festlegung von **Mn**, **Fe**, **Zn** und **Cu** schematisch dargestellt.

Im **Winter** liegen **Mn**, **Fe**, **Zn** und **Cu** als Bestandteile der 'fluffy layer' wahrscheinlich als Oxide oder adsorbiert, z. B. an Oxiden und/oder an organischer Substanz vor. Die Sauerstoff-Konzentration im Bodenwasser nimmt kontinuierlich im Verlauf der Schichtungsperiode ab.

Im **Frühsommer** sinkt der Sauerstoff-Gehalt im Bodenwasser auf 0,13 mM. Allerdings tritt ein Gradient in den Sauerstoff-Konzentrationen im Bodenwasser mit geringsten Gehalten direkt über dem Sediment auf. Zunächst wird nur organische Substanz zersetzt und die daran haftenden Elemente freigesetzt. Mit weiter sinkendem Sauerstoff-Gehalt benötigen die Bakterien für die weitere Zersetzung der organischen Substanz Energie aus der Reduktion der Mn-Oxide. Dadurch werden **Mn**, **Zn** und **Cu** vermehrt von den Partikeln der 'fluffy layer' gelöst. Die **Mn**-, **Zn**- und **Cu**-Konzentrationen in der gelösten Phase in der 'fluffy layer' steigen proportional zur Sauerstoff-Abnahme so stark an, daß die Kationen von dort aus in die Wassersäule und in das Sediment diffundieren. Während dieses Zeitraumes kommt es an den Mn-Fe-Akkumulaten auf dem aus dem allgemeinen Milieu herausragenden Blinkerhügel, zu einem ersten Abscheidungsmaximum von Mn-reichen Lagen auf den Mn-Fe-Akkumulaten und auf Partikeln in der Wassersäule. Das mobilisierte **Zn** wird von den Mn- und Fe-(Hydr)Oxiden adsorbiert, während **Cu** an organische Partikel in der 'fluffy layer' gebunden wird. Die Partikel sinken zu Boden, zur 'fluffy layer' und durchlaufen den Kreislauf erneut. Mit andauernder Schichtung kommt es vermehrt zur Lösung von **Fe** aus der 'fluffy layer' und entsprechender Abscheidung von Fe-reicheren Mischlagen auf den Akkumulaten.

Im Juli/August, während des **Hochsommers**, sinkt die Sauerstoff-Konzentrationen auf 0,01 mM, so-daß auch auf dem Blinkerhügel **Mn**-reduzierende Bedingungen auftreten. Es kommt zur selektiven Rücklösung von **Mn** in der äußersten, frisch gebildeten Schicht der Akkumulate.

Im September, dem Zeitpunkt der stabilsten Schichtung mit Sauerstoff-Konzentration von < 0,01 mM im Bodenwasser, liegen extreme Anreicherungen von **Mn**, **Fe**, **Zn** und **Cu** in der gelösten Phase der 'fluffy layer' vor. Erst in diesem fortgeschrittenen Stadium der Schichtung geht auch **Fe** so massiv in Lösung, daß große Flüsse aus der 'fluffy layer' in die Wassersäule und das Sediment erfolgen. Dauert diese Situation mehrere Wochen an, werden Mn-Fe-Akkumulate aufgelöst.

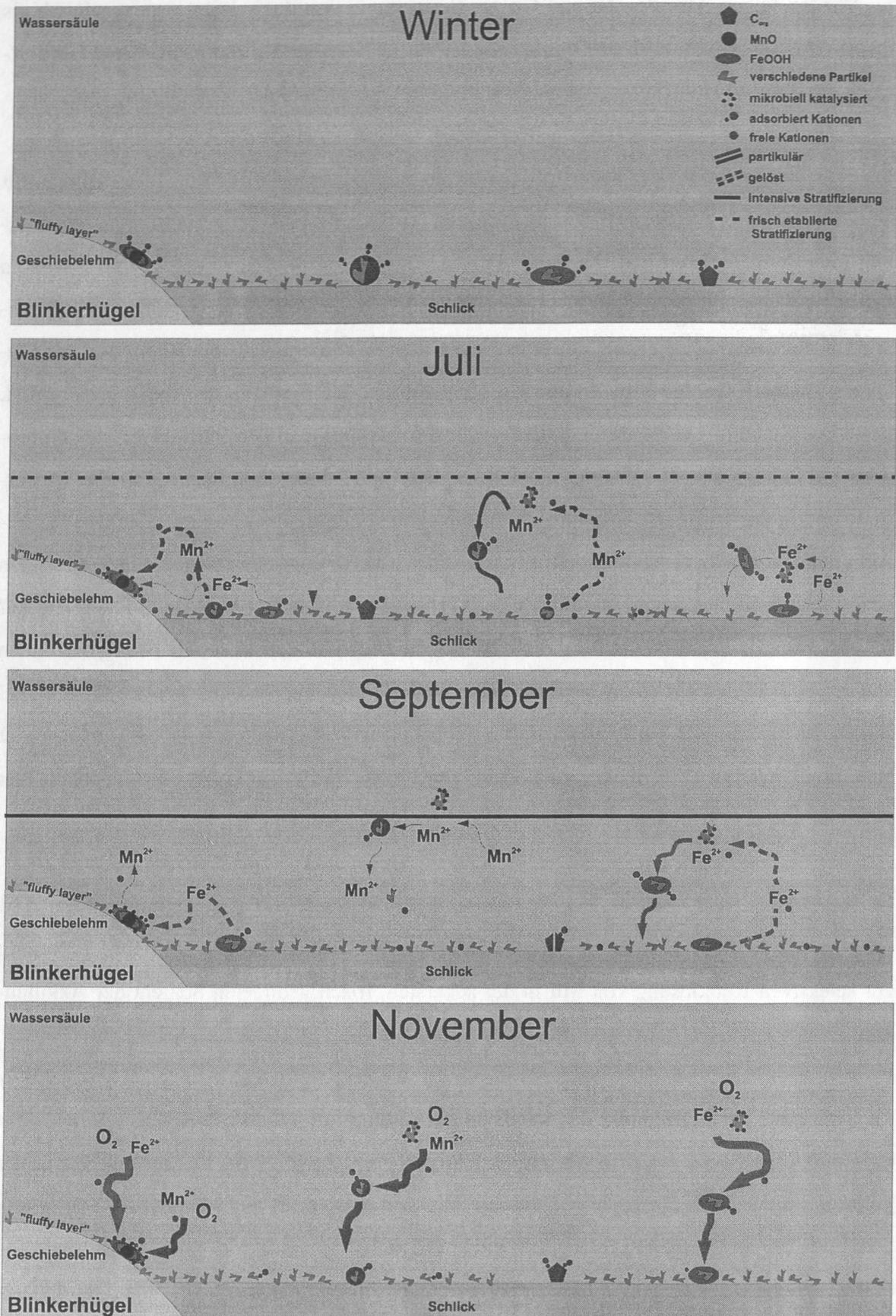


Abb. 53: Zusammenfassende schematische Darstellung der saisonalen Prozesse, die zur Lösung und Fällung von Mn und Fe und damit zur Bildung von Mn-Fe-Akkumulaten führen. Zusätzlich ist die Adsorption der Spurenelemente (rote Kreise) dargestellt.

Mit Beginn der **Herbststürme** im Oktober kommt es zu einer Durchmischung der Wassersäule. Dies ist die Hauptwachstumsperiode der Mn-Fe-Akkumulate. Aufgrund der hohen Sauerstoff-Gehalte und mikrobiell katalysiert scheiden sich Mn- und Fe- (Hydr)Oxidlagen auf Mn-Fe-Akkumulaten ab oder überziehen Partikel in der Wassersäule als Krusten (Cowen und Silver, 1984; Cowen und Bruland, 1985; Neilson et al., 1988). **Zn** steht zur Adsorption oder Kopräzipitation (Moore, 1981; Elderfield et al., 1979; Benjamin und Leckie, 1981; Burns und Burns, 1979; HEM, 1987; Takematsu et al., 1989; Lei, 1996) zur Verfügung, während **Cu** von der organischen Substanz in der Wassersäule komplexiert wird. Die neugebildeten Partikel sedimentieren zu Boden und werden im nächsten Jahr als Bestandteil der 'fluffy layer' wieder in den Redox-Kreislauf integriert.



Um Mn-Fe-Akkumulate zu dokumentieren, wurden 2 An-
 lagen der Elementverteilungsmuster unabhängig im Rahmen dieser Arbeit wurden 2 An-
 lagen gewählt. Zwei sind die Darlegung durch ⁵⁴Fe von zum anderen die Korrelation von
 Zn-Verhalten in Akkumulaten mit dem Verhalten von Fe. Erste sollte
 durch den Einsatz von unterschiedlichen Analysemethoden durchgeführt werden, die die
 Zn-Analyse genauere und mit höherer Genauigkeit durchgeführt werden.
 In der Abbildung 2 ist die Korrelation von Zn-Verhalten mit dem Verhalten von Fe in
 (1980, ME 2 (1984) und der Mecklenburger Bucht und der Probe BG 4 (1988) aus der Kieler
 Bucht dargestellt. Die Korrelation ist in beiden Fällen sehr hoch und zeigt auf
 einen Zusammenhang zwischen den Elementen. Die Verteilungsmuster der Probe aus der Kieler Bucht
 (BG 4) wurde verwendet, um die Probe aus der Mecklenburger Bucht (Pro-
 be 1) zu vergleichen. Die Verteilungsmuster der Probe aus der Kieler Bucht
 zeigen eine deutliche Ähnlichkeit mit der Probe aus der Mecklenburger Bucht. Die
 Kieler Bucht zeigt eine deutliche Ähnlichkeit mit der Probe aus der Mecklenburger Bucht.
 Auf diese Weise ergibt sich ein Bild der Kieler Bucht im Hinblick auf
 die Verteilungsmuster in der Probe ME 2 von 1984 im Vergleich zu der Probe ME 4 von 1980.
 Die Verteilungsmuster zeigen eine deutliche Ähnlichkeit mit der Probe aus der Mecklenburger Bucht.
 Die Verteilungsmuster zeigen eine deutliche Ähnlichkeit mit der Probe aus der Mecklenburger Bucht.
 Die Verteilungsmuster zeigen eine deutliche Ähnlichkeit mit der Probe aus der Mecklenburger Bucht.
 Die Verteilungsmuster zeigen eine deutliche Ähnlichkeit mit der Probe aus der Mecklenburger Bucht.

7 Mn-Fe-AKKUMULATE ALS INDIKATOR FÜR ANTHROPOGENE EINFLÜSSE

Mn-Fe-Akkumulate bestehen aus Mn- und Fe-(Hydr)Oxiden um einen zentralen Kern. Während ihres Wachstums nehmen sie Spurenelemente aus dem Meerwasser auf und eignen sich dadurch potentiell als Indikator für Milieuveränderungen. Vorangegangene Arbeiten (Djafari, 1976; Heuser, 1988; Hlawatsch, 1993) haben gezeigt, daß insbesondere die **Zn**-Konzentration in den äußeren, d. h. jüngeren Lagen ansteigt. Im Rahmen dieser Arbeit sollte geklärt werden, ob **Zn**-Verteilungsmuster in Mn-Fe-Akkumulaten tatsächlich anthropogen vermehrte Einträge dokumentieren und ob darüber hinaus andere Elemente anthropogen überprägte Verteilungsmuster ausbilden.

7.1 Datierung

Um Mn-Fe-Akkumulate zur Dokumentation anthropogener Einträge einzusetzen, ist eine Datierung der Elementverteilungsmuster unabdingbar. Im Rahmen dieser Arbeit wurden 2 Ansätze gewählt: Zum einen die Datierung durch ^{210}Pb und zum anderen die Korrelation von **Zn**-Verteilungsmustern in Akkulaten unterschiedlichen Probenahmedatums. Letztere sollte durch den Einsatz hochauflösender Analysetechniken dahingehend verfeinert werden, daß der **Zn**-Anstieg genauer eingegrenzt und möglicherweise zusätzliche Peaks identifiziert werden sollten. Abbildung 54 stellt die hochauflösenden **Zn**-Verteilungsmuster der Proben MB 4 (1980), MB 5 (1994) aus der Mecklenburger Bucht und der Probe BG 4 (1993) aus der Kieler Bucht dar. Die Korrelation der einzelnen Muster erfolgte anhand des deutlich ausgebildeten Peaks zu Beginn des **Zn**-Anstieges. Das Verteilungsmuster der Probe aus der Kieler Bucht (BG 4) wurde so gedehnt, daß die Peaks sich gut in die Muster der Mecklenburger Bucht Proben einfügen. Diese Maßnahme ist zulässig, da davon auszugehen ist, daß die Proben in der Kieler Bucht eine andere Wachstumsgeschwindigkeit aufweisen als die Proben der Mecklenburger Bucht. Auf diese Weise ergibt sich ein um 0,3 mm längerer Bereich mit erhöhten **Zn**-Konzentrationen in der Probe MB 5 von 1994 im Vergleich zu der Probe MB 4 von 1980. Daraus kann geschlossen werden, daß seit der letzten Probennahme vor 14 Jahren das Akkulat MB 5 um 0,3 mm gewachsen ist. Demnach ergibt sich eine Wachstumsrate von 0,021 mm/Jahr. Das Einsetzen des **Zn**-Anstieges läßt sich damit auf 1884 datieren. Die Probe BG 4 ist nach entsprechender Korrelation um 0,23 mm in 13 Jahren gewachsen, woraus sich eine

Wachstumsrate von 0,018 mm/Jahr ergibt. In dieser Probe kann der **Zn**-Anstieg auf 1871 datiert werden. Diese Ergebnisse sind aus verschiedenen Gründen sehr interessant. Das Einsetzen des **Zn**-Anstieges läßt sich an beiden Lokalitäten auf das Ende des 19. Jahrhunderts datieren. Dies bestätigt die Richtigkeit dieses Ansatzes. Weiterhin wurde von anderen Autoren ein anthropogener **Zn**-Anstieg in Sedimenten gefunden und das Einsetzen zumeist ebenfalls auf das Ende des 19. Jahrhunderts datiert (Suess und Erlenkeuser, 1975; Suess und Djafari, 1977; Leipe et al., 1995).

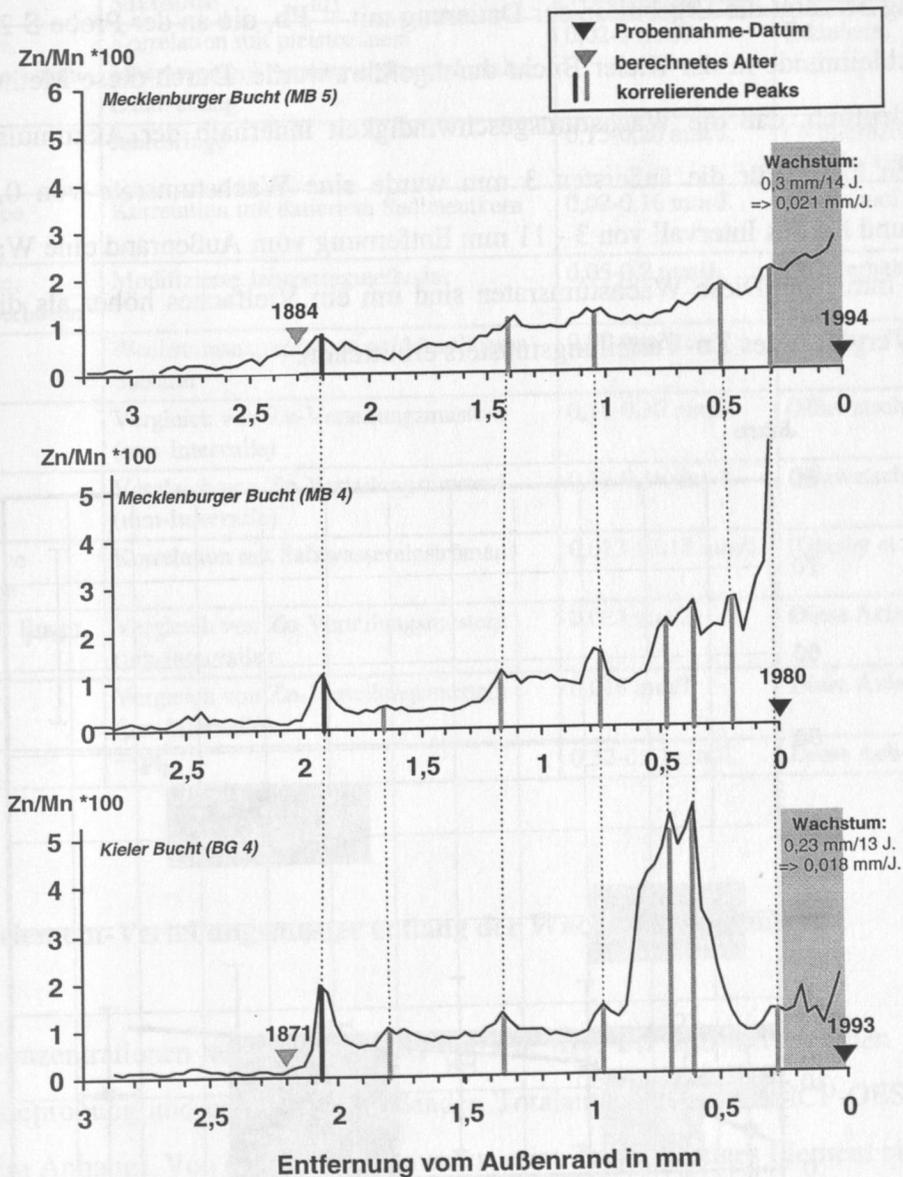


Abb. 54: Ermittlung der Wachstumsrate durch den direkten Vergleich von Zn-Verteilungsmustern in Proben unterschiedlichen Probenahmedatums. Die schwarzen Balken verdeutlichen die Peaks, anhand derer die einzelnen Profile miteinander korreliert wurden. Die grauen Balken verdeutlichen Peaks, die in allen Profilen auftreten. Die unterlegten Felder zeigen den Teil der Proben, der seit der letzten Probenahme angewachsen ist. Die Zn/Mn-Verhältnisse wurden direkt aus der Zählrate der SYRFA-Analysen ermittelt.

Die von Hlawatsch (1993) nach dem gleichen Datierungsansatz ermittelten wesentlich höheren Wachstumsraten von 0,13 - 0,16 mm/Jahr für die Lokalität Breitgrund in der Kieler Bucht und von 0,18-0,3 mm/Jahr für die Lokalität Schleimünde, ebenfalls in der Kieler Bucht, müssen nach neuesten Erkenntnissen als überholt angesehen werden. Die Analysen für die damaligen Untersuchungen wurden an zu dicken Proben-Intervallen von 1-2 mm vorgenommen. Durch die hochauflösende Analytik können die **Zn**-Verteilungsmuster jetzt exakter bestimmt werden.

Abbildung 55 zeigt die Ergebnisse der Datierung mit ^{210}Pb , die an der Probe S 2 von der Lokalität Schleimünde in der Kieler Bucht durchgeführt wurde. Durch diese Methode wird besonders deutlich, daß die Wachstumsgeschwindigkeit innerhalb der Akkumulate erheblich schwanken kann. Für die äußersten 3 mm wurde eine Wachstumsrate von 0,32 mm/Jahr ermittelt und für das Intervall von 3 - 11 mm Entfernung vom Außenrand eine Wachstumsrate von 0,87 mm/Jahr. Diese Wachstumsraten sind um ein Vielfaches höher als die durch den direkten Vergleich des **Zn**-Verteilungsmusters ermittelten.

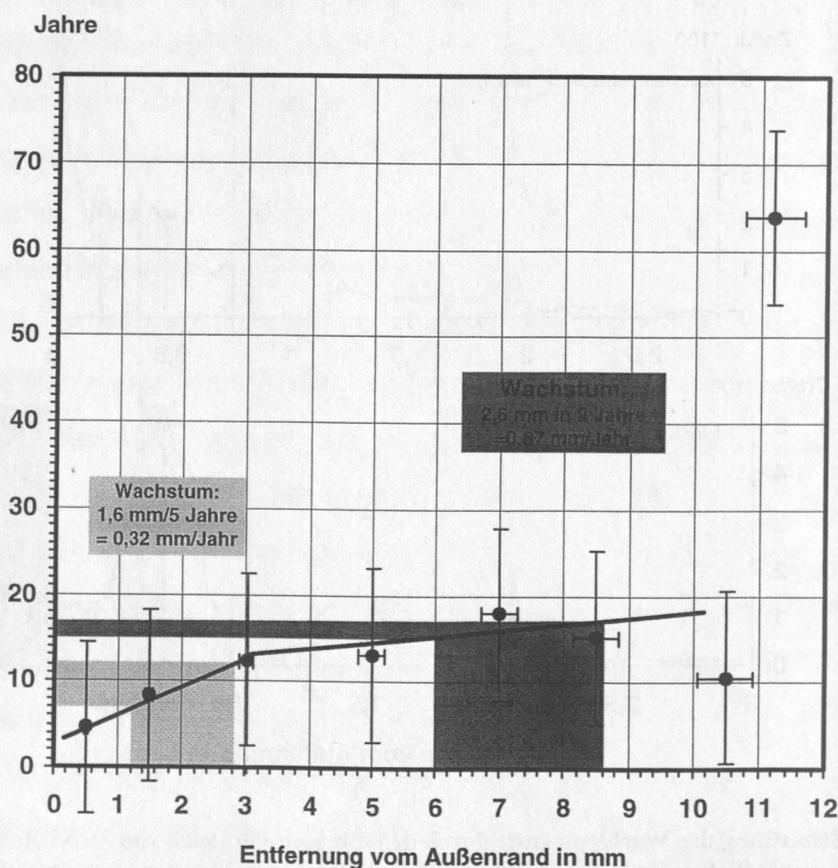


Abb. 55: Ergebnisse der Altersdatierung mittels Pb-210 an der Probe S 2 mit Fehlerbalken. Die unterlegten Bereiche stellen die Ermittlung der Wachstumsrate dar.

Vergleicht man die Ergebnisse dieser Arbeit mit den Datierungen von Mn-Fe-Akkumulaten durch andere Autorinnen und Autoren (Tab. 14) wird deutlich, daß das Ergebnis der Datierung mit ^{210}Pb sehr stark vom allgemeinen Trend abweicht. Dagegen liegen die Ergebnisse des direkten Vergleiches hochaufgelöster **Zn**-Verteilungsmuster sehr gut im allgemeinen Trend und bieten darüber hinaus den Vorteil, daß die Wachstumsrate genauer als von den anderen Methoden eingegrenzt werden kann.

Tab. 14: Wachstumsraten von Mn-Fe-Akkumulaten verschiedener Autoren im Vergleich.

Lokalität	Methode	Wachstumsrate	Autor/in
Zentrale Ostsee, Finnischer Meerbusen	Korrelation mit pleistozänem Meeresspiegel-Anstieg und postglazialer Landhebung	0,02-1 mm/J.	(Manheim, 1965)
Bothnischer Meerbusen	Jahresringe	0,15-0,20 mm/J.	(Winterhalter und Siivola, 1967)
westliche Ostsee	Korrelation mit datiertem Sedimentkern	0,02-0,16 mm/J.	(Suess und Djafari, 1977)
Zentrale Ostsee, Finnischer Meerbusen	Modifizierte Jahresringmethode	0,05-0,2 mm/J.	(Winterhalter, 1980)
Boknis Eck	Wachstumsexperimente auf künstlichem Substrat	0,02 mm/J.	(Heuser, 1988)
Schleimünde	Vergleich von Zn -Verteilungsmustern (mm-Intervalle)	0,18-0,30 mm/J.	(Hlawatsch, 1993)
Breitgrund	Vergleich von Zn -Verteilungsmustern (mm-Intervalle)	0,13-0,16 mm/J.	(Hlawatsch, 1993)
Polish Exclusive Economic Zone	Korrelation mit Salzwassereinströmen	0,013-0,018 mm/J.	(Glasby et al., in press)
Mecklenburger Bucht	Vergleich von Zn -Verteilungsmustern (μm -Intervalle)	0,021 mm/J.	Diese Arbeit
Breitgrund	Vergleich von Zn -Verteilungsmustern (μm -Intervalle)	0,018 mm/J.	Diese Arbeit
Schleimünde	^{210}Pb	0,32-0,87 mm/J.	Diese Arbeit

7.2 Spurenelement-Verteilungsmuster entlang der Wachstumsrichtung

Absolute Konzentrationen von **Zn, Cu, Cr, Ni, Co, Mo, Pb und Cd** wurden nach einer manuellen Beprobung und einem anschließenden Totalaufschluß mittels ICP-OES analysiert (Tab. 7-14 im Anhang). Von den Spurenelementen zeigt **Zn** als einziges Element einen deutlichen Anstieg in den äußersten Schichten. **Zink** steigt um einen Faktor von 10 von einem Hintergrundwert von 200-300 ppm auf bis zu 2.500 ppm in den äußersten Lagen an. Dieser Trend zeigt sich in Proben, die 1980 entnommen wurden, genauso wie in Proben aus dem Jahr 1994. Dagegen ist **Co** nur um einen Faktor von 4 im Außenbereich angereichert, es steigt von einem

Hintergrundwert von ca. 50 ppm nur bis auf 200 ppm an. Die Elemente **Pb, Cu, Ni, Cr und Mo** zeigen zwar deutlich Schwankungen in den Gehalten, aber keinen Anstieg im Außenbereich der Akkumulate. Für die Abbildungen dieses Kapitels wurde die x-Achse umgekehrt dargestellt, um eine bessere Vergleichbarkeit mit den Daten zum Eintrag der einzelnen Elemente zu gewährleisten. Abbildung 56 zeigt die Ergebnisse, die mittels LA-ICP-MS an einem Profil der Probe MB 4 aus dem Jahr 1980 gewonnen wurden.

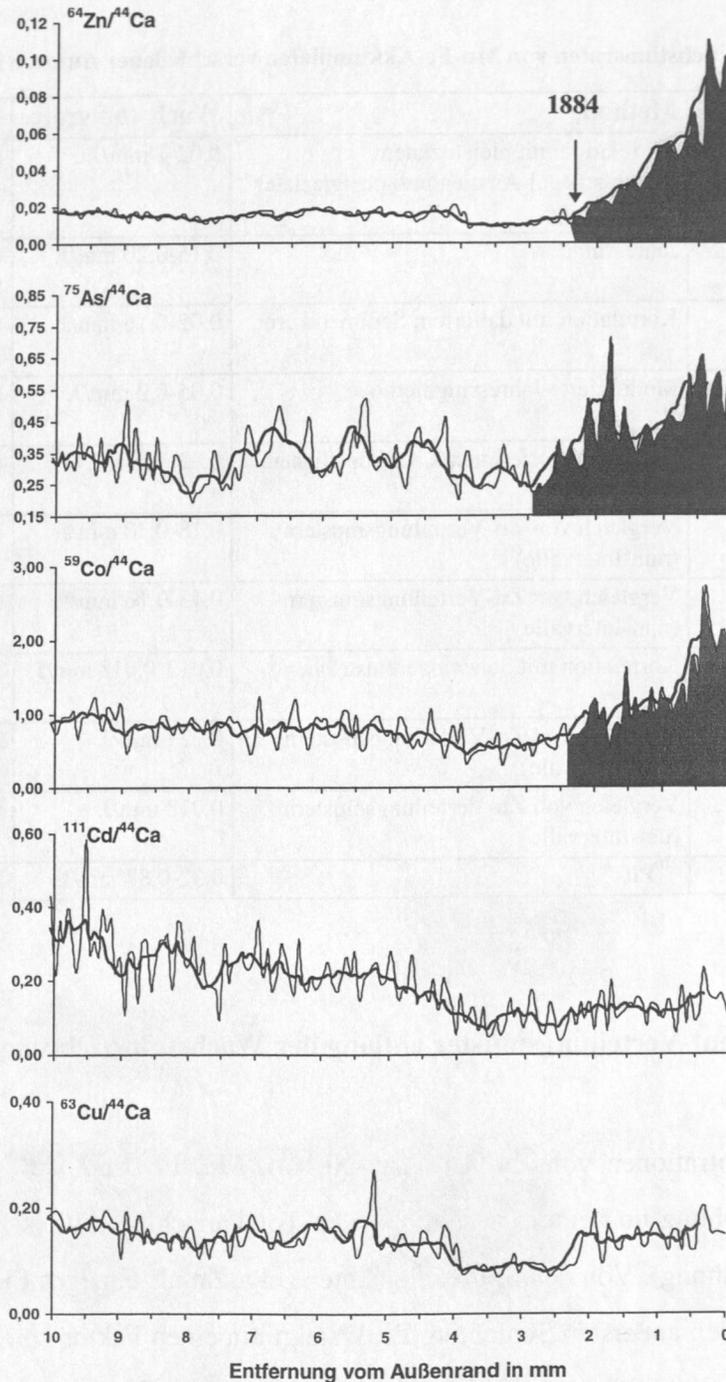


Abb. 56: Verteilungsmuster von Zn, As, Co, Cd und Cu an der Probe MB 4, analysiert mittels LA-ICP-MS. Die farbig unterlegten Abschnitte markieren den Bereich mit erhöhten Konzentrationen in den Mn-Fe-Akkumulaten. Die dicke Linie stellt den gleitenden Mittelwert aus 5 Analysepunkten dar. Die Verhältnisse wurden aus der Zählrate ermittelt.

Zink weist auch bei den hochauflösenden Analysen den signifikantesten Anstieg auf. Darüber hinaus zeigt sich noch eine Anreicherung von **Co** und **As** in den äußeren Abschnitten des Akkumulates. **Kadmium** und **Cu**, die ebenfalls stark durch anthropogene Aktivitäten in die Umgebung freigesetzt werden, zeigen dieses Verhalten nicht.

Mit der SYRFA wurden Profile der Proben MB 4, MB 5, MB 6 und BG 4 gemessen. Wählt man das **Zn/Mn**-Verhältnis für die Darstellung der Ergebnisse, zeigen sich neben dem generellen **Zn**-Anstieg deutliche separate Peaks in den Verteilungsmustern (Abb. 57), die als 'fingerprint' von großer Bedeutung sind. Besonders auffällig ist ein Peak, der in den Akkumulaten MB 4, MB 5, MB 6 aus der Mecklenburger Bucht und BG 4 sowie S 2 aus der Kieler Bucht auftritt und den Beginn des **Zn**-Anstieges kennzeichnet (Abb. 57 und 58). Darüber hinaus lassen sich weitere Peaks in den Proben miteinander korrelieren. In Abbildung 57 wurde das **Zn/Mn**-Verteilungsmuster der Probe BG 4 so gedehnt, daß sich die Peaks mit den Verteilungsmustern der Proben aus der Mecklenburger Bucht miteinander decken.

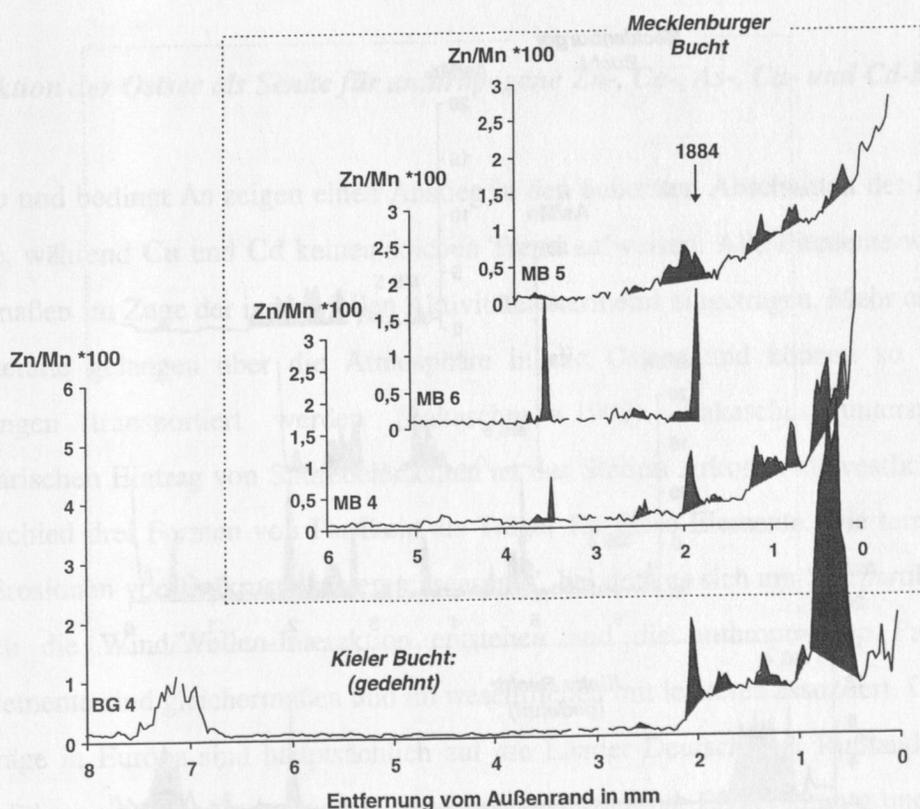


Abb. 57: Das Verteilungsmuster von Zn/Mn analysiert mittels SYRFA an den Proben MB 4, MB 5 und MB 6 aus der Mecklenburger Bucht und BG 4 aus der Kieler Bucht. Peaks, die in mehr als einer Probe auftreten, wurden farblich markiert. Das Verhältnis von Zn zu Mn wurde aus der Zählrate der SYRFA-Analysen gebildet. Die untere x-Achse wurde entsprechend der niedrigeren Wachstumsgeschwindigkeit in der Kieler Bucht gedehnt.

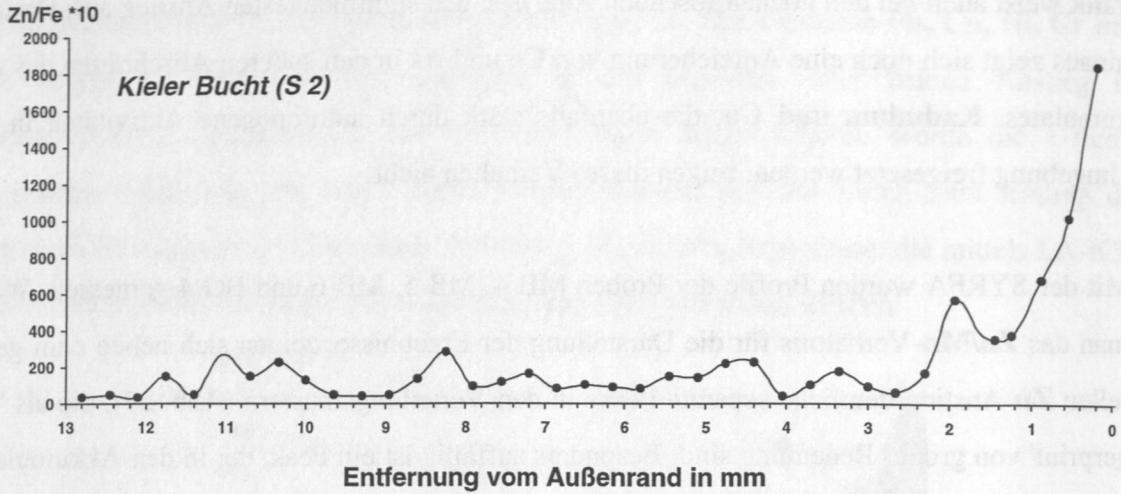


Abb. 58: LA-ICP-MS-Analyse eines Profils der Probe S 2 aus der Kieler Bucht (Unveröff. Daten von Collier, Oregon).

Viele dieser Peaks, die sich im **Zn/Mn**-Verteilungsmuster abzeichnen, finden sich auch im **As/Mn**-Verteilungsmuster, allerdings ohne generellen Anstieg im Außenbereich (Abb. 59).

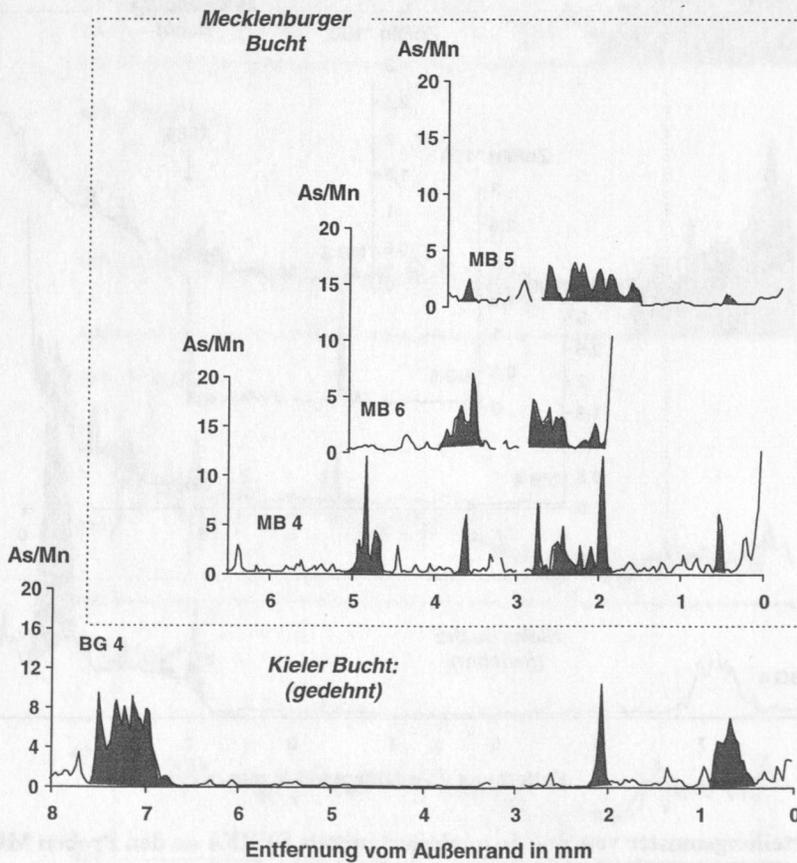


Abb. 59: Das Verteilungsmuster von **As/Mn** analysiert mittels SYRFA an den Proben MB 4, MB 5 und MB 6 aus der Mecklenburger Bucht und BG 4 aus der Kieler Bucht. Peaks, die in mehr als einer Probe dokumentiert sind wurden farblich markiert. Das Verhältnis von As zu Mn wurde aus der Zählrate der SYRFA-Analysen gebildet. Die untere x-Achse wurde entsprechend der niedrigeren Wachstumsgeschwindigkeit in der Kieler Bucht gedehnt.

Dieses Ergebnis ist spektakulär, da es verdeutlicht, daß der lokale Rekord, den die einzelnen Mn-Fe-Akkumulate vom Blinkerhügel reflektieren, sich auch in Akkulaten aus der Kieler Bucht wiederfinden läßt. Dies verdeutlicht das Potential von Mn-Fe-Akkumulaten als Instrument zur Dokumentation anthropogener Einträge über den regionalen Bereich der gesamten Ostsee. Zudem werden dadurch, daß **As** im Gegensatz zu **Zn** keinen generellen Anstieg im Außenbereich zeigt, erneut die unterschiedlichen Einbaumechanismen der verschiedenen Elemente verdeutlicht, da **As** ebenfalls zu den durch anthropogene Aktivitäten vermehrt eingetragenen Elementen gehört (s. u.). Die einzelnen **Zn/Mn**- und **As/Mn**-Peaks, die in den Profilen dokumentiert sind, spiegeln vermutlich die 'natürlichen' Redox-Bedingungen wider, während der generelle **Zn**-Anstieg den zunehmenden anthropogenen Eintrag reflektiert. Da an gleicher Stelle in der Darstellung der Metall/Ca-Verhältnisse keine Peaks zu finden sind, ist davon auszugehen, daß es sich hier nicht um eine lokale **Zn**-Anreicherung handelt, sondern daß diese Peaks eher Variationen in der **Mn**-Konzentration reflektieren. Interessanterweise dokumentieren sie sich aber nicht im **Mn/Fe**-Verhältnis (Abb. 64).

Die Funktion der Ostsee als Senke für anthropogene Zn-, Co-, As-, Cu- und Cd-Einträge

Zink, **Co** und bedingt **As** zeigen einen Anstieg in den äußersten Abschnitten der Mn-Fe-Akkumulate, während **Cu** und **Cd** keinen solchen Trend aufweisen. Alle Elemente wurden aber gleichermaßen im Zuge der industriellen Aktivitäten vermehrt eingetragen. Mehr als 50 % der Spurenmetalle gelangen über die Atmosphäre in die Ostsee und können so über weite Entfernungen transportiert werden (Lakaschus, 1997). Lakaschus untersuchte den atmosphärischen Eintrag von Spurenelementen an der Station Arkona (südwestliche Ostsee). Er unterschied drei Formen von Partikeln als Träger für diese Elemente. Die terrigenen, die auf der Erosionen von Erdkruste basieren; 'seaspray', bei dem es sich um Salzpartikel handelt, die durch die Wind/Wellen-Interaktion entstehen und die anthropogenen Partikel. Die Spurenelemente sind gleichermaßen und im wesentlichen mit letzteren assoziiert. Die **Zn**- und **Cu**-Einträge in Europa sind hauptsächlich auf die Länder Deutschland, Rußland und Polen zurückzuführen und werden im wesentlichen durch Hausbrand, Erzverhüttung und Kraftfahrzeugverkehr emittiert (Berdowski et al., 1997).

Die Abbildung 60 zeigt am Beispiel der Welt-Hüttenproduktion von **Zn**, **Cu**, **Ni** und **Cd** den zeitlichen Verlauf. Die Hüttenproduktion steigt seit dem Ende des 18. Jahrhunderts kontinuierlich an. In dem Zeitraum 1950 - 1970 ist im Zuge des "Wirtschaftswunders" eine

extreme Steigerung der Metallproduktion zu verzeichnen, die seit Ende der 70er Jahre auf hohem Niveau verbleibt. Abbildung 61 zeigt am Beispiel von **Zn**, daß dieser weltweite Trend auch für Europa gültig ist. Aus der gleichen Abbildung wird ebenfalls deutlich, daß die **Zn**-Hüttenproduktion nicht in Deutschland, sondern in anderen europäischen Ländern vorherrscht. Zudem ist in den letzten 15 Jahren eine deutliche Abnahme der deutschen Spurenelement-Emissionen zu verzeichnen (Tab. 15). Von **As** liegen leider keine langfristigen Produktionsdaten für Europa vor. Es ist aber anzunehmen, daß der Trend dem der anderen Metalle folgt.

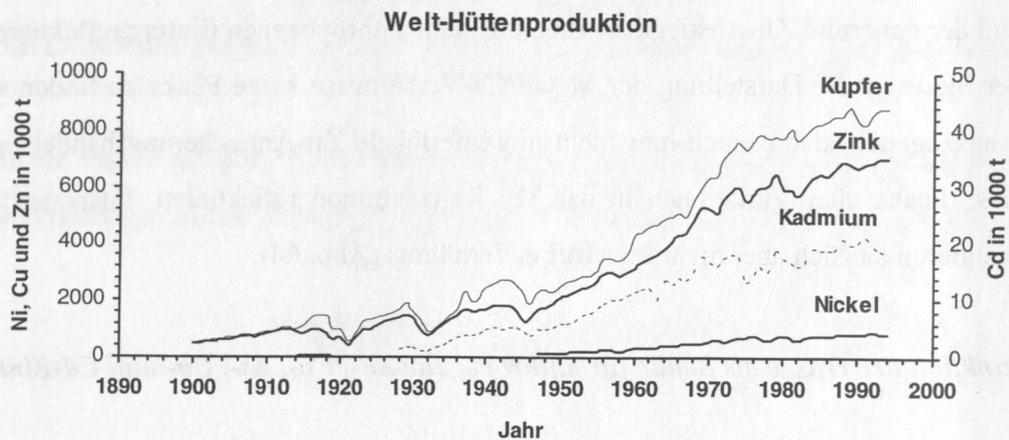


Abb. 60: Weltproduktion von Zn, Cu, Ni und Cd seit 1900 (Metallgesellschaft, 1998).

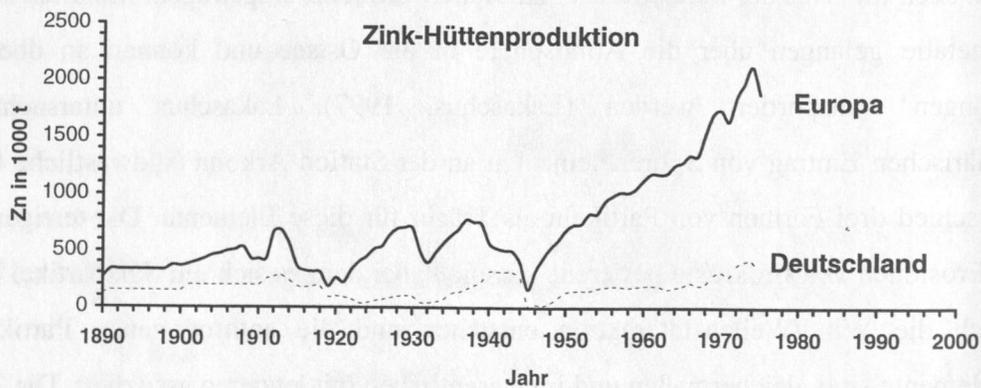


Abb. 61: Zink-Hüttenproduktion in Deutschland und Europa (Metallgesellschaft, verschiedene Jahrgänge).

Die Emissionen von **Zn**, **Cu**, **Cd**, **As** und **Co** in die Ostsee sind in Tabelle 15 aufgelistet. Hieraus wird deutlich, daß die **As**-Emissionen in die Ostsee deutlich geringer sind als die **Zn**-Emissionen. Sie betragen nur 10 % der **Zn**-Emissionen. Das könnte eine Ursache für den geringeren bzw. fehlenden **As**-Anstieg in den Mn-Fe-Akkumulaten sein. **Cu** nimmt bezüglich der Emissionen in Deutschland eine Zwischenstellung ein, da es zwar doppelt soviel

eingetragen wird wie As, aber keinen Anstieg in den äußersten Schichten der Mn-Fe-Akkumulate zeigt.

Aus den anthropogenen Aktivitäten resultieren 0,1-1µm große, kohlenstoffhaltige Partikel, die an der Oberfläche stark an den Spurenelementen angereichert sind. Beim Übergang in das Ostseewasser gehen die assoziierten Elemente in Lösung. Allerdings zeigen Leaching-Experimente in verdünnten Säuren, daß **Zn** fast vollständig gelöst wird, während **Cu** oft nur zu ca. 50 % in Lösung geht. Demnach ist **Cu** in einer schwerer löslichen Form an die Partikel gebunden (Lakaschus, IOW, pers. Mitteilung). Daraus läßt sich schließen, daß **Cu** nicht nur aufgrund der Vorliebe für die Bildung von starken organischen Komplexen weniger in die Akkumulate eingebaut wird, sondern außerdem bereits in einer schwerer löslichen Form eingetragen wird.

Tabelle 15: Emissionen der Bundesrepublik Deutschland sowie der Gesamteintrag in die Ostsee von Zn, Cu, Cd, As und Co.

	Zn	Cu	Cd	As	Co	Quelle
Emissionen Deutshl.						
1980 (t/Jahr)	1881	459	45	220	k.A.	(Umweltbundesamt, 1997)
1985 (t/Jahr)	1321	360	30	120	k.A.	(Umweltbundesamt, 1997)
1995 (t/Jahr)	452	79	11	33	k.A.	(Umweltbundesamt, 1997)
Gesamteintrag Ostsee (ohne Sediment und Nordsee (t/Jahr))	14000	3500	170	930	280	(Brüggemann und Matschulat, 1997)

k.A. = keine Angabe

Als zusätzliche Quelle für Metalle in der Mecklenburger Bucht ist die Verklappung von Erzschlamm durch die Lübecker Metallhütte in den 80er Jahren zu sehen. Die Metalle haben sich inzwischen erheblich verbreitet, so daß die Sedimente in weiten Bereichen der Lübecker und Mecklenburger Bucht inzwischen erhöhte Konzentrationen aufweisen (Harff et al., 1995). Dies könnte die Ursache dafür sein, daß **Zn** in den Mn-Fe-Akkumulaten der Mecklenburger Bucht auch nach den 80er Jahren noch kontinuierlich ansteigt, während es in der Probe BG 4 vom Breitgrund in jüngster Zeit wieder abnimmt.

Die "Pufferkapazität" der Ostsee

Sowohl das unterschiedliche biogeochemische Verhalten der einzelnen Elemente als auch die Form in der sie in die Ostsee eingetragen werden, hat einen wesentlichen Einfluß auf die Höhe des Anteiles, der letztendlich von den Mn-Fe-Akkumulaten adsorbiert werden kann. Partikuläres Material in der Wassersäule und im Sediment kann die anthropogenen Elemente

adsorbieren und damit durch Sedimentation oder durch Abtransport in die zentralen Becken bzw. Ablagerung dem System entziehen. Das System Ostsee kann also gewisse Mengen anthropogen eingetragener Elemente abpuffern, d. h. in den verschiedenen Kompartimenten (Partikel, Sediment) festlegen. Die Höhe dieser Konzentration ist durch das biogeochemische Verhalten der einzelnen Elemente bestimmt. Die Mn-Fe-Akkumulate können nur freie Ionen oder in schwachen Komplexen vorliegende Elemente aufnehmen; d. h. die Konzentration, die letztendlich auch bioverfügbar und damit toxisch ist. Der Vorteil der Mn-Fe-Akkumulate als Monitoring Instrument liegt offensichtlich darin, daß sie anzeigen, ob und seit wann einzelne Elemente vermehrt als freie Ionen in der Wassersäule vorliegen und damit potentiell dem Ökosystem schaden können. Die vorliegenden Ergebnisse deuten darauf hin, daß die "Puffer-Kapazität" der westlichen Ostsee für anthropogene **Zn-**, **Co-** und bedingt für **As-**Einträge bereits erschöpft ist, während sie für anthropogene **Cu-** und **Cd-**Einträge derzeit noch ausreicht.

In Kapitel 6 wurde bereits beschrieben, daß **Zn** im Ostseewasser anorganische Komplexe in der gelösten Phase bildet und das es deshalb für die Adsorption an die Mn- und Fe-(Hydr)Oxide zur Verfügung steht, während **Cu** starke organische Komplexe formt und dadurch in der 'fluffy layer' gebunden wird. Diese Erkenntnisse lassen sich auf **As**, **Co** und **Cd** übertragen. **Arsen** liegt in organischen Komplexen vor und ist insbesondere an Fe-Hydroxide gebunden (Boyle und Jonasson, 1973; Belzile und Tessier, 1990; Kuhn und Sigg, 1993). Die Assoziation von **As** mit **Fe** zeigt sich auch in Mn-Fe-Akkumulaten, in denen **As** in der Korrelationsanalyse einen sehr positiven Trend ($r=0,8$) mit **Fe** aufweist (vgl. Kap. 4). **Arsen** kann auch mit Mn-Oxiden assoziiert sein, dies spielt aber im Vergleich zur Assoziation mit **Fe** eine untergeordnete Rolle (Sadiq, 1992). Nach Untersuchungen an 11 Proben vom Scheldte Ästuar waren 53-100 % des **Co** organisch gebunden (Zhang et al., 1990). Andere Studien belegen eine Assoziation mit Mn- und anderen (Hydr)Oxiden (Shaw, 1988; Wallmann, 1990). Letztere entsprechen eher den anhand von Studien in der Ostsee gewonnenen Erkenntnissen, in der **Co** in großem Umfang gemeinsam mit den Mn- und Fe-(Hydr)Oxiden mobilisiert wird (Kremling, 1983). **Kadmium** weist eine hohe Affinität zu organischen Oberflächen auf (Wallmann, 1990).

Demnach liegen **Zn**, **As** und **Co**, die alle einen Anstieg in den äußeren Schichten der Mn-Fe-Akkumulate aufweisen, in anorganischen Verbindungen vor. Insbesondere **As** und **Co** sind an die Mn- und Fe-(Hydr)Oxide gebunden. Hingegen liegen **Cu** und **Cd** in organischen Komple-

zen vor und können auch in der gelösten Phase noch so fest an organischen Liganden gebunden sein, daß sie nicht zur Adsorption an den Mn-Fe-Akkumulaten zur Verfügung stehen. Außerdem können diese partikelreaktiveren Elemente durch Strömungen verstärkt aus der Mecklenburger Bucht entfernt und in die tieferen Becken der Ostsee transportiert werden (Abb. 62).

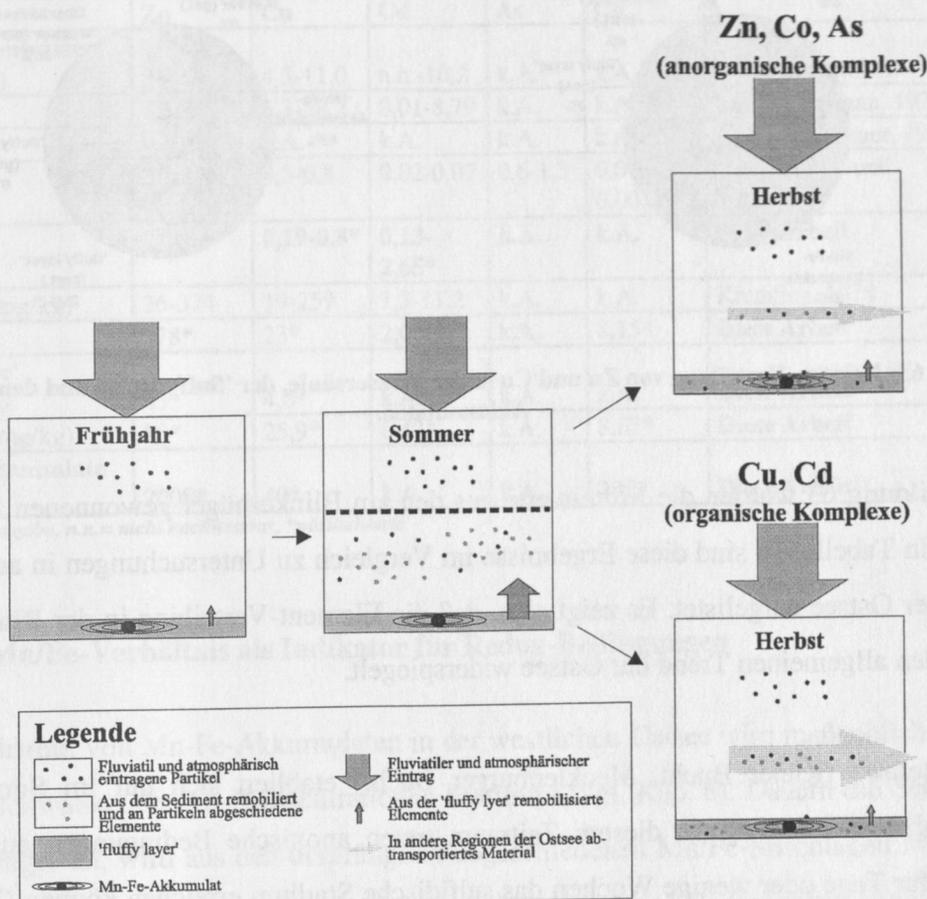


Abb. 62: Elementkreisläufe von Zn, Co und As, die eher anorganische Komplexe in der Wassersäule ausbilden und Cu und Cd, die eher organische Komplexe formen. Anthropogen eingetragenes Zn, Co und As vermischt sich mit aus der 'fluffy layer' remobilisierten Anteilen und stehen zur Adsorption an Mn-Fe-Akkumulaten zur Verfügung. Cu und Cd werden von der 'fluffy layer' abgepuffert und im Herbst in die tieferen Becken der Ostsee transportiert, da sie verstärkt an organischen Partikeln haften.

Grundsätzlich läßt sich sagen: Je stärker die Tendenz der einzelnen Elemente ist, starke organische Komplexe auszubilden, desto höher ist die "Puffer-Kapazität" der Ostsee. Das bedeutet, diese Elemente werden an organischen Partikeln in der 'fluffy layer' und in der Wassersäule gebunden und werden zudem schon in Form von stabileren Komplexen eingetragen und können dadurch nicht in den Mn-Fe-Akkumulaten angereichert werden. Abbildung 63 zeigt am Beispiel von Zn und Cu in welchem Umfang die anorganische bzw. organische Komplexierung zu unterschiedlichen Zn- und Cu-Konzentrationen in den einzelnen Kompartimenten des Untersuchungsgebietes führen. 88 % des in den verschiedenen

Kompartimenten (Abb. 63, Tab. 16) des Untersuchungsgebiet nachgewiesenen **Zn** findet sich in den Mn-Fe-Akkumulaten, während nur 45 % des **Cu** dort festgelegt ist.

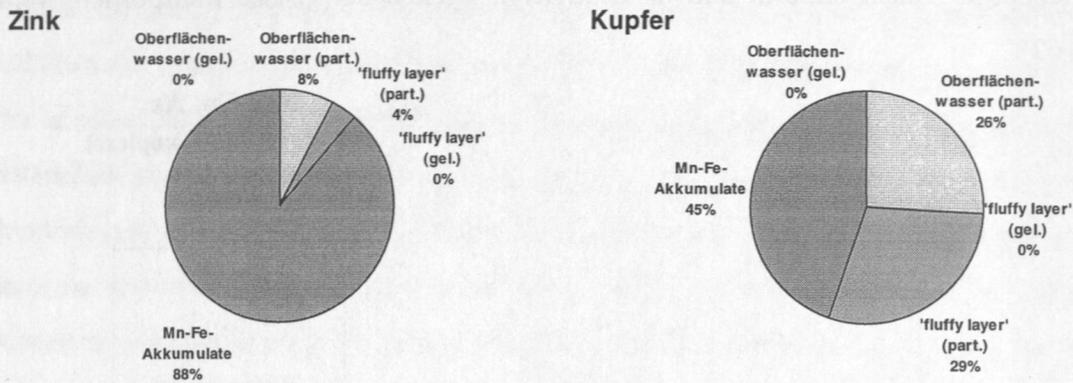


Abb. 63: Relative Verteilung von Zn und Cu in der Wassersäule, der 'fluffy layer' und den Mn-Fe-Akkumulaten.

Für Abbildung 63 wurden die Mittelwerte aus den am Blinkerhügel gewonnenen Daten verwendet. In Tabelle 16 sind diese Ergebnisse im Vergleich zu Untersuchungen in anderen Regionen der Ostsee aufgelistet. Es zeigt sich, daß die Element-Verteilung in der Blinkerhügel-Region den allgemeinen Trend der Ostsee widerspiegelt.

In der Beltsee (Kieler Bucht, Mecklenburger Bucht) etabliert sich nur im Sommer eine thermohaline Schichtung. In diesem Zeitraum treten anoxische Bedingungen auf, die nur seltenen für Tage oder wenige Wochen das sulfidische Stadium erreichen können (Brügmann und Matschulat, 1997). Die Metalle werden während dieser Schichtungsphase im Sommer mobilisiert und können auch nur während dieses Zeitraumes von den Mn-Fe-Akkumulaten adsorbiert werden. Da diese Prozesse zu einer vermehrten 'natürlichen' Mobilisierung der Spurenelemente führen, ist es wichtig, die natürlichen von den anthropogenen Faktoren unterscheiden zu können. Während der sommerlichen Stagnationsperiode durchlaufen die Untersuchungsgebiete verschiedene Stadien. Dies ist der Zeitraum, zu dem die Metalle in erhöhter gelöster Konzentration in der Wassersäule vorliegen und toxische Auswirkungen auf das Ökosystem haben können. Zunächst wird nur der Anteil an Metallen gelöst, der an die organische Substanz gebunden ist und in fortgeschrittenem Stadium auch die, die an Mn- und Fe-(Hydr)Oxide gebunden sind. Die Konzentration der gelösten Aquo-Ionen ergibt sich aus der Summe der remobilisierten und der anthropogen eingetragenen Metalle, wobei erstere abhängig sind von der Dauer und Intensität der Stagnationsperiode (vgl. Kap. 6). Daraus

ergibt sich der Hintergrundwert der in den älteren Abschnitten der Mn-Fe-Akkumulate dokumentiert ist.

Tabelle 16: Die Zn, Cu, Cd, As und Co-Konzentrationen im Oberflächenwasser, in der 'fluffy layer' und in den Mn-Fe-Akkumulaten der Ostsee.

	Zn	Cu	Cd	As	Co	
Oberflächenwasser						
gelöst (µg/l)	0,7-85,2	4,3-11,0	n.n.-10,2	k.A.	k.A.	Brüggmann, 1977
	1,5-121,6	0,3-28,2	0,01-8,79	k.A.	k.A.	aus: Brüggmann, 1977
	0,5-125	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	Arti und Metzger, 1992
	0,7-1,4	0,5-0,8	0,02-0,07	0,6-1,3	0,006-0,0012	Brüggmann und Matschulat, 1997
	0,85-3*	0,19-0,8*	0,13-2,65*	k.A.	k.A.	Diese Arbeit
partikulär (mg/kg)	26-374	19-259	1,3-11,2	k.A.	k.A.	Kremling, 1978
	178*	23*	2,00*	k.A.	8,15*	Diese Arbeit
'fluffy layer'						
gelöst (µg/l)	43*	4,6*	k.A.	k.A.	k.A.	Diese Arbeit
partikulär (mg/kg)	80*	25,9*	0,47*	k.A.	8,07*	Diese Arbeit
Mn-Fe-Akkumulate						
(mg/kg)	2000*	40*	k.A.	k.A.	200*	Diese Arbeit

k.A. = keine Angabe, n.n. = nicht nachweisbar, * = Mittelwerte

7.3 Das Mn/Fe-Verhältnis als Indikator für Redox-Bedingungen

Das Wachstum von Mn-Fe-Akkumulaten in der westlichen Ostsee wird maßgeblich durch die saisonal schwankenden O₂-Konzentrationen bestimmt (vgl. Kap. 6). Dauern die Schichtungsphasen länger an, wird aus den ursprünglich abgeschiedenen Mn/Fe-Mischlagen **Mn** selektiv gelöst, wobei Fe-reichere Lagen zurückbleiben. Unter extremen Bedingungen können sich die Akkumulate ganz auflösen. Zudem wird unter anoxischeren Bedingungen vermehrt Fe aus dem Sediment und von den Partikeln gelöst, so daß Fe-reiche Lagen entstehen. Demnach gibt das **Mn/Fe**-Verhältnis der Mn-Fe-Akkumulate Aufschluß über die O₂-Bedingungen zu Zeiten der Abscheidung der jeweiligen Lage. Abbildung 25 in Kapitel 5 zeigt, daß das **Mn/Fe**-Verhältnis in den äußersten 0-20 mm deutlich niedriger ist als im Inneren des Akkumulates MB 4. Das **Mn/Fe**-Verhältnis in den äußersten 8 mm in 4 verschiedenen Proben ist in Abbildung 64 vergleichend dargestellt. Auffällig ist, daß sich in diesen Profilen, im Gegensatz zu den Spurenelementverteilungsmustern, einzelne Peaks in den unterschiedlichen Proben nicht miteinander korrelieren lassen, sondern der allgemeine Verlauf eine Ausnahme zeigt. Alle Mn-Fe-Akkumulate, die 1994 am Blinkerhügel entnommen wurden, zeigen Anlösungserscheinungen. Besonders auffällig ist, daß dadurch der **Zn**-Anstieg in einigen Proben aus dem Jahr 1994 in einer dünneren Schicht auftritt als in den Proben von 1980. Die

Korrelation der einzelnen Proben erfolgte anhand des **Zn**-Verteilungsmusters (vgl. Abb. 57). Demnach wurden von der Probe MB 6 (1994) mindestens 2 mm gelöst. Das **Mn/Fe**-Verhältnis sinkt in dieser Probe zum Außenrand hin stark ab, was auf eine kontinuierliche Verringerung der O_2 -Konzentration hinweist. Den gleichen Trend zeigt auch die Probe MB 5 (1994). Allerdings scheinen sich an dieser, nur wenige Meter entfernten Probennahmestelle, die O_2 -Konzentrationen nach der O_2 -ärmeren Phase wieder erhöht zu haben, so daß dieses Akkumulat weiterwachsen konnte. Auch in der Probe MB 4 (1980) zeichnet sich diese Periode geringerer O_2 -Konzentration in einer Abnahme des **Mn/Fe**-Verhältnisses ab. Die Probe BG 4 aus der Kieler Bucht, zeigt in jüngster Zeit ein **Mn/Fe**-Verhältnis auf sehr niedrigem Niveau.

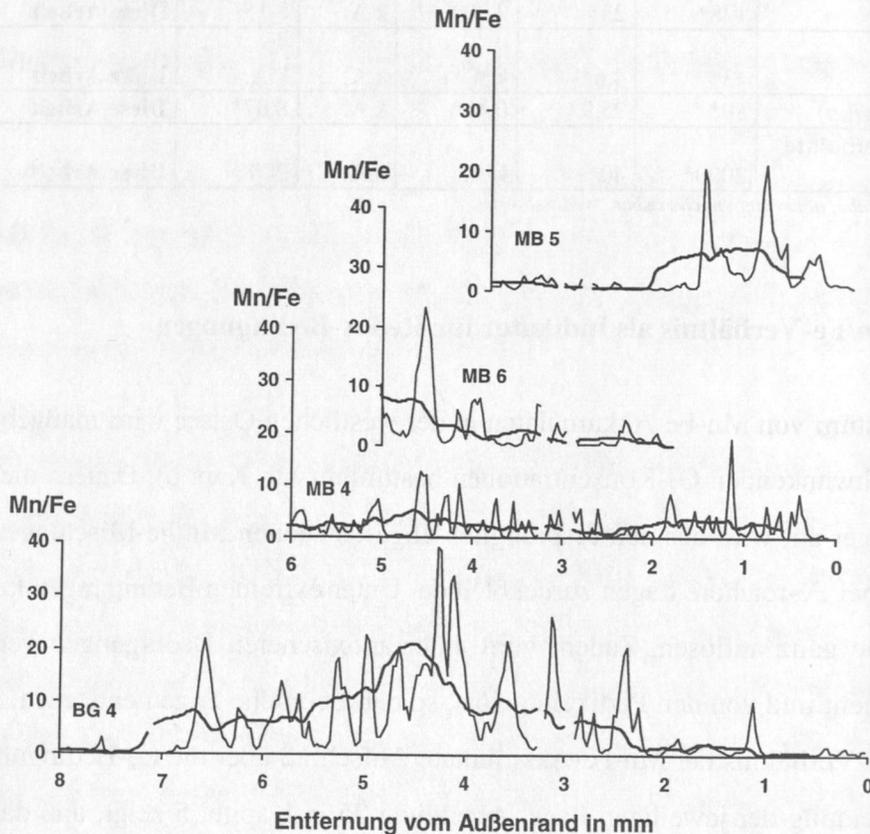


Abb. 64: Das **Mn/Fe**-Verhältnis in den Proben MB 4, MB 5, MB 6 und BG 4, analysiert mittels SYRFA. Die Verhältnisse wurden aus den Zählraten ermittelt. Die dickere Linie stellt den gleitenden Mittelwert aus 5 Analysepunkten dar.

Wann erfolgte die Anlösung der Mn-Fe-Akkumulate am Blinkerhügel?

Die O_2 -Bedingungen am Blinkerhügel während der Beprobungskampagnen sind in Kapitel 6 dargestellt. Um diese "Momentaufnahmen" am Blinkerhügel besser einschätzen zu können, wurden die Daten vom Langzeit-Monitoring des IOW zum Vergleich herangezogen. Abbil-

dung 65 zeigt dazu die O_2 -Konzentrationen im Bodenwasser der Station 21 für den Zeitraum 1970 bis 1997, die sich in der Nähe des Blinkerhügels befindet.

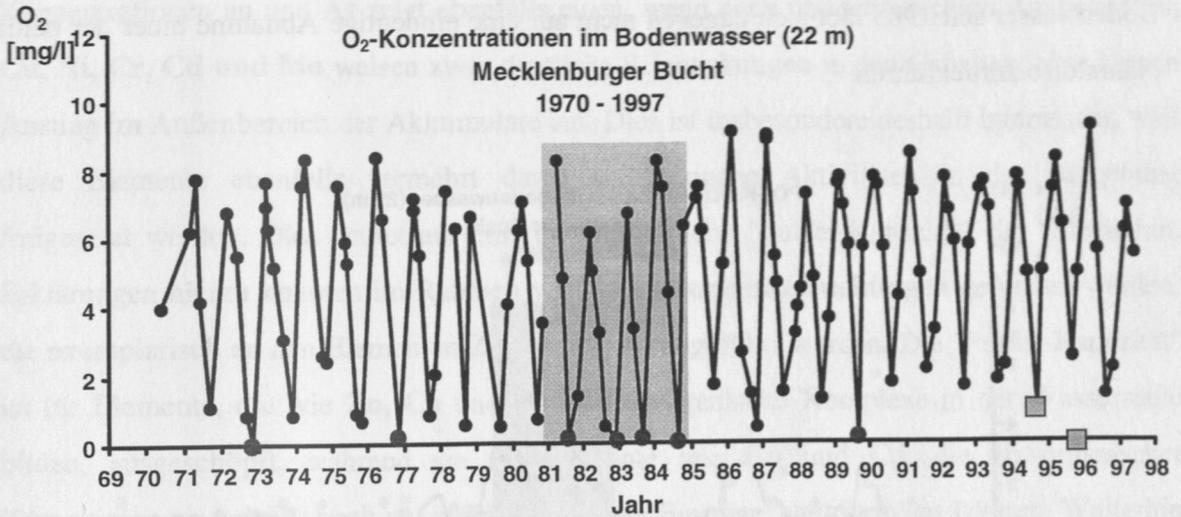


Abb. 65: O_2 -Konzentrationen im Bodenwasser der Mecklenburger Bucht (Station 21) seit 1970. Die Quadrate stellen die O_2 -Konzentration zu den beiden Probenahmeperioden am Blinkerhügel dar. Der grauschattierte Bereich markiert den Zeitraum, in dem die Mn-Fe-Akkumulate angelöst wurden (Daten vom IOW).

Mit Quadraten wurden dazu die O_2 -Konzentrationen am Blinkerhügel markiert. Im **September 1995** wurden am Blinkerhügel deutlich geringere O_2 -Konzentrationen gemessen als an der Monitoring Station. Dadurch wird deutlich, daß am Blinkerhügel vermutlich ein anderes hydrographisches Regime mit geringeren O_2 -Konzentrationen herrscht als an der Monitoring Station. Die Langzeitdatenreihe gibt aber die Möglichkeit, großräumige Veränderungen in der Mecklenburger Bucht einzuschätzen. Relevant für das Wachstum der Mn-Fe-Akkumulate sind nur die O_2 -Konzentrationen während der Schichtungsphase (vgl. Kap. 6). Von 1970 bis 1980 herrschten sommerliche O_2 -Konzentrationen im Bodenwasser von $> 0,5$ mg/l vor. Diese Phase wurde nur von 2 Zeiträumen (1973 und 1977) unterbrochen, in denen deutlich geringere O_2 -Konzentrationen vorherrschten. Nach dieser insgesamt O_2 -reichen Phase folgte eine Periode von 1981 bis 1984, in der in vier aufeinanderfolgenden Jahren O_2 -Konzentrationen von ca. 0 mg/l im Sommer auftraten. Während dieser Phase wurden die Mn-Fe-Akkumulate am Blinkerhügel wahrscheinlich angelöst. Von 1985 bis 1997 wurden während der Schichtungsphase wieder deutlich höhere O_2 -Konzentrationen gemessen, die nur durch eine Phase geringerer O_2 -Konzentrationen im Sommer 1989 unterbrochen wurde. Grundsätzlich läßt sich ein Zusammenhang zwischen der Nährstoff- und der O_2 -Konzentration in der Mecklenburger Bucht feststellen. Abbildung 66 zeigt die PO_4 - und die NO_3 -Konzentrationen. Im Zeitraum von 1970 - 1981, währenddessen relativ niedrige O_2 -Konzentrationen auftraten, ist die PO_4 -Konzentration besonders in den Jahren 1973 und 1977

erhöht. Während der anoxischen Phase von 1981-1985, war dagegen die NO_3 -Konzentration im Bodenwasser leicht erhöht. Die generelle Erhöhung der O_2 -Konzentrationen im Bodenwasser seit 1985 läßt sich dagegen nicht auf eine eindeutige Abnahme einer der beiden Nährstoffe zurückführen.

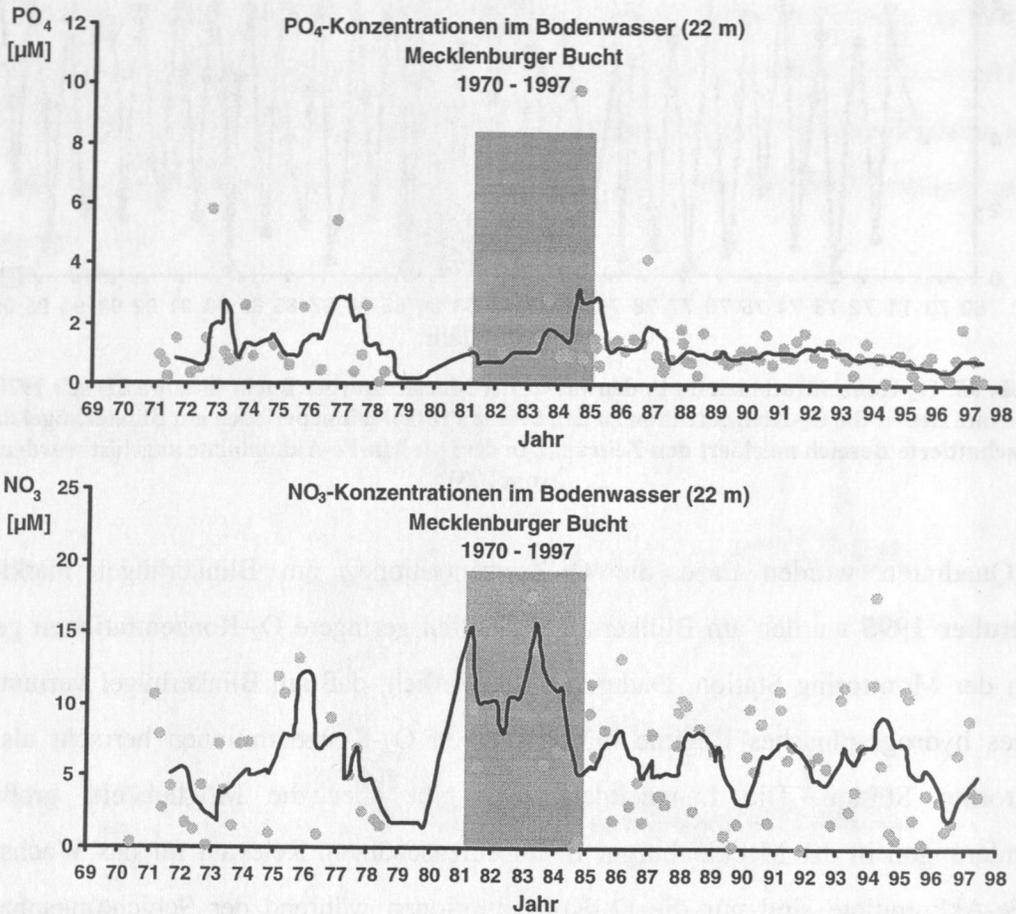


Abb. 66: PO₄- und NO₃-Konzentrationen im Bodenwasser der Monitoring-Station 21. Die durchgezogene Linie stellt den gleitenden Mittelwert von 5 Proben dar, dies entspricht jeweils einem Jahr (Daten vom IOW). Der grauschattierte Bereich markiert den Zeitraum indem die Mn-Fe-Akkumulate angelöst wurden.

7.4 Eignen sich Mn-Fe-Akkumulate als Indikator für anthropogene Einflüsse?

Schnell wachsende Mn-Fe-Akkumulate dokumentieren die Meerwasserchemie zum Zeitpunkt des Wachstums. Damit haben sie großes Potential als Instrument zur Dokumentation anthropogener Einträge in die Ostsee sinnvoll eingesetzt werden zu können. Dies wird insbesondere dadurch deutlich, daß sich die **Zn/Mn**- und **As/Mn**-Verteilungsmuster verschiedener Proben der Mecklenburger und der Kieler Bucht anhand einzelner Peaks miteinander korrelieren lassen. Das bedeutet, daß der lokale Verlauf, den einzelne Mn-Fe-Akkumulate reflektieren, einen allgemeinen Trend der Ostsee-Geochemie dokumentiert.

Von den Spurenelementen zeigt **Zn** mit einer Anreicherung auf 10-fache Werte im Außenbereich im Vergleich zum Inneren den signifikantesten Anstieg. **Kobalt** steigt auf 4-fache Konzentrationen an und **As** zeigt ebenfalls einen, wenn auch nur sehr leichten Anstieg. **Blei, Cu, Ni, Cr, Cd und Mo** weisen zwar deutliche Schwankungen in den Gehalten, aber keinen Anstieg im Außenbereich der Akkumulate auf. Dies ist insbesondere deshalb interessant, weil diese Elemente ebenfalls vermehrt durch anthropogene Aktivitäten in die Umgebung freigesetzt werden. Dies deutet auf eine unterschiedliche "Puffer-Kapazität" der Ostsee hin. Erklärungen hierzu konnten im Rahmen von **Speziationsuntersuchungen** gefunden werden, die exemplarisch an den Elementen **Zn** und **Cu** durchgeführt wurden. Die "Puffer-Kapazität" ist für Elemente, die wie **Zn, Co** und **As** eher anorganische Komplexe in der Wassersäule bilden, ausgeschöpft, während sie für Elemente wie **Cu** und **Cd**, die zu organischer Komplexierung neigen, noch ausreicht um weitere Einträge 'abpuffern' zu können. Weiterhin dokumentieren die Akkumulate den Redox-Zustand des Bodenwassers durch das **Mn/Fe**-Verhältnis; deutliche Verringerungen der O_2 -Konzentration im Bodenwasser zeichnen sich durch eine Anlösung der Akkumulate ab. Dies geschah im Zeitraum von 1981 - 1985 an Mn-Fe-Akkumulaten vom Blinkerhügel, möglicherweise bedingt durch einen zeitweiligen Anstieg der NO_3 -Konzentration im Bodenwasser.

Durch hochortsauflösende Analyse-Techniken ist es möglich, die Methode zur Abschätzung der Wachstumsrate durch den direkten Vergleich der **Zn**-Verteilungsmuster in Proben unterschiedlicher Probennahme-Daten erheblich zu verbessern. So konnten Wachstumsraten von 0,018 mm/Jahr für die Akkumulate der Lokalität Breitgrund in der Kieler Bucht und 0,021 mm/Jahr für die Lokalität Blinkerhügel in der Mecklenburger Bucht ermittelt werden. Durch diese Wachstumsrate wurde das Einsetzen des **Zn**-Anstieges auf 1871 am Breitgrund bzw. 1884 am Blinkerhügel datiert. Diese Methode ist sehr vielversprechend, notwendig ist nur ein ausreichend großer Probensatz, um mögliche Lücken durch Anlösungserscheinungen angemessen interpretieren zu können. Die Altersdatierung mit ^{210}Pb lieferte dagegen Wachstumsraten von 0,32 mm/Jahr. Sie kann derzeit nur an Material von Intervallen > 1 mm durchgeführt werden. Diese Methode ist zu ungenau, da der gesamte Bereich der anthropogenen Spurenelementanreicherung in den Akkulaten der westlichen Ostsee nur ca. 2 mm umfaßt.

8 ZUSAMMENFASSUNG

Um die Eignung von Mn-Fe-Akkumulaten als Instrument zur Rekonstruktion anthropogener Einflüsse in die westliche Ostsee zu prüfen, wurden geochemische und mineralogische Untersuchungen an Mn-Fe-Akkumulaten, Sedimenten und der Wassersäule aus der Mecklenburger Bucht sowie an Mn-Fe-Akkumulaten aus der Kieler Bucht durchgeführt.

Es wurde eine Modellvorstellung zur Genese von Mn-Fe-Akkumulaten am Blinkerhügel entwickelt, die die saisonbedingte Abscheidung von Mn- und Fe-(Hydr)Oxiden beschreibt und die Mechanismen, die das Angebot und die Anlagerung von Spurenelementen beeinflussen, erklärt. Die Abscheidung von Mn- und Fe-(Hydr)Oxiden ist im wesentlichen durch Schwankungen der O₂-Konzentrationen im Bodenwasser bedingt. Diese resultieren aus der verminderten O₂-Zufuhr aus dem Oberflächenwasser aufgrund der sommerlichen thermohalinen Schichtung. Während dieser Zeit stellt die 'fluffy layer' an der Sediment/Wasser-Grenzfläche die Quelle für die Elemente dar. Dauern die sommerlichen Schichtungsphasen besonders lange an, kommt es zur Anlösung der Mn-Fe-Akkumulate. Dies geschah im Zeitraum von 1981 - 1985 am Blinkerhügel, bedingt durch einen zeitweiligen Anstieg der NO₃-Konzentration im Bodenwasser.

Spurenelementprofile entlang der Wachstumsrichtung wurden erstmalig mit einer Probenpunktauflösung von 30-50 µm durch **Röntgenfluoreszenz mit Synchrotronstrahlung (SYRFA)** und **Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Mass Spektroskopie (LA-ICP-MS)** ermittelt. Beide Methoden ermöglichen die Analyse von einzelnen Lagen. Da die Mn-Fe-Akkumulate von sehr uneinheitlicher Porosität sind, können die absoluten Meßwerte untereinander nicht verglichen werden. Elementverhältnisse zu einem der Hauptelemente, zeigen aber gute und aussagekräftige Ergebnisse, was durch den Vergleich mit quantitativen **ICP-OES**-Daten deutlich wird. Von den Spurenelementen zeigt **Zn** mit einer Anreicherung auf 10-fache Werte im Außenbereich im Vergleich zum Inneren den signifikantesten Anstieg. **Kobalt** steigt auf 4-fache Konzentrationen an und **As** zeigt ebenfalls einen, wenn auch nur sehr leichten Anstieg. **Blei, Cu, Ni, Cr, Cd und Mo** weisen zwar deutliche Schwankungen in den Gehalten, aber keinen Anstieg im Außenbereich der Akkumulate auf. Dies ist insbesondere deshalb interessant, weil diese Elemente ebenfalls vermehrt durch anthropogene Aktivitäten in die Umgebung freigesetzt werden. Dies deutet auf eine unterschiedliche

"Puffer-Kapazität" der Ostsee hin. Erklärungen hierzu konnten im Rahmen von **Speziationsuntersuchungen** gefunden werden, die exemplarisch an den Elementen **Zn** und **Cu** durchgeführt wurden. Die "Puffer-Kapazität" ist für Elemente, die wie **Zn**, **Co** und **As** eher anorganische Komplexe in der Wassersäule bilden, ausgeschöpft, während sie für Elemente wie **Cu** und **Cd**, die zu organischer Komplexierung neigen, noch ausreicht. Der lokale Rekord, den einzelne Mn-Fe-Akkumulate vom Blinkerhügel reflektieren, läßt sich in Akkumulaten aus der Kieler Bucht wiederfinden. Diese Tatsache verdeutlicht das Potential von Mn-Fe-Akkumulaten als Instrument zur Dokumentation anthropogener Einträge in die Ostsee.

Die Mn-Phasen Todorokit und Birnessit wurden mittels **Röntgendiffraktometrie** sowohl in Proben vom Außenrand, der dem Bereich mit den erhöhten **Zn-, Co- und As-Konzentrationen** entspricht, als auch in Proben aus den inneren Regionen der Mn-Fe-Akkumulate, in annähernd denselben Verhältnissen nachgewiesen. Bezüglich der Fe-Phasen konnte mittels **Mößbauer-Spektroskopie** ähnliches festgestellt werden. Sowohl bei 77 K als auch bei 4,2 K konnten keine strukturellen Unterschiede in den inneren und äußeren Proben dokumentiert werden. Hierdurch und durch die Ergebnisse einer Faktorenanalyse, die anhand von Daten der hochauflösenden Spurenelement-Analytik durchgeführt wurde, erscheint es sehr unwahrscheinlich, daß der Anstieg der **Zn-Konzentration** in den äußeren Krustenabschnitten auf diagenetisch verursachte, sekundäre Mineralumwandlungen zurückzuführen ist.

Durch den direkten Vergleich von **Zn-Verteilungsmustern** in Akkumulaten unterschiedlichen Probennahmedatums konnten Wachstumsraten von 0,018 mm/Jahr für die Akkumulate der Lokalität Breitgrund in der Kieler Bucht und 0,021 mm/Jahr für die Lokalität Blinkerhügel in der Mecklenburger Bucht ermittelt werden. Durch diese Wachstumsrate konnte das Einsetzen des **Zn-Anstieges** auf 1871 am Breitgrund bzw. 1884 am Blinkerhügel datiert werden.

9 SUMMARY

To evaluate the potential of Mn-Fe-accumulates as an instrument to reconstruct anthropogenic influences in the western Baltic Sea, geochemical and mineralogical studies on Mn-Fe-accumulates, sediments and the water column from the Mecklenburg Bight and on Mn-Fe-accumulates from the Kiel Bight have been carried out.

A model was developed, which describes the genesis of Mn-Fe-accumulates in the Blinkerhügel region. This model takes into account the seasonal accumulation of Mn- und Fe-(hydr)oxides as well as the mechanism which control the supply and the adsorption of trace elements. The accumulation of Mn- und Fe-(hydr)oxides is significantly controlled by variations of the O₂-concentration in the bottom water. These are caused by a reduction in O₂-supply from the surface water due to the thermohaline stratification which is established regularly in summer. During this time the fluffy layer at the sediment/water-interface is the dominant source of the elements. If this stratification lasts for a long time, the Mn-Fe-accumulates are able to dissolve. This situation occurred during the period from 1981 - 1985 at the Blinkerhügel, caused by a temporarily increase in the NO₃-concentration in the bottom water.

Trace element profiles perpendicular to the direction of growth were analysed for the first time with a resolution of 30 - 50 µm between the sampling points via **X-ray Fluorescence with Synchrotron Radiation (SYXRF)** and **Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectroscopy (LA-ICP-MS)**. Both methods allow for the analysis of individual layers. Because of the varying porosity of the Mn-Fe-accumulates, the values can not be compared with each other. However, ratios of elements to one of the major constituents show good and meaningful results. This is proven by a comparison with quantitative **ICP-OES** data. Of the trace elements, **Zn**, with an enrichment in the surface portion 10-times higher than in the centre, shows the most significant enrichment. **Cobalt** rises up to 4-times and **As** also shows a slight enrichment. **Lead, Cu, Cr, Cd and Mo** reflect varying concentrations with no enrichment in the surface portions of the accumulates. This is very interesting since these elements are introduced to the environment by anthropogenic activities just as **Zn** is. This might be interpreted as different „buffer-capacities“

of the Baltic Sea for the individual elements. This was explained by studies on the speciation of **Zn** and **Cu**. The 'buffer-capacity' is used up for elements which form inorganic complexes in the watercolumn like **Zn, Co and As**, while it is still effective for elements like **Cu and Cd**, which form organic complexes. The local record, which is reflected by individual accumulates from the Blinkerhügel is also documented in accumulates from the Kiel Bight. This proves the potential of Mn-Fe-accumulates as an instrument to document anthropogenic inputs to the Baltic Sea.

The Mn-phases todorokite and birnessite were determined via X-ray-Diffractometry. In samples from the surface, which represent the portion with the enriched **Zn-, Co-** and **As-**concentrations, as well as in samples from the centre, both phases occurred in the same ratios. Via Mößbauer-Spectroscopy analogous for the Fe-phases was observed. At 77 K as well as at 4.2 K no structural differences in the inner and outer portions of the accumulates were found. Because of this, and supported by results from a factor analysis which were carried out on the high resolution trace element data, it seems very unlikely that the enrichment of **Zn** in the surface portions is due to diagenetic, secondary mineral transformations.

Via the direct comparison of **Zn**-distribution patterns in accumulates of different sampling dates, growth rates of 0,018 mm/year for accumulates from the Breitgrund site in the Kiel Bight and 0,021 mm/year for the Blinkerhügel site in the Mecklenburg Bight were evaluated. Because of this growth rate the onset of the **Zn**-enrichment were estimated to have taken place in 1871 at the Breitgrund site and in 1884 at the Blinkerhügel site.

10 LITERATUR

- Aller R. C. und Rude P. D. (1988) Complete Oxidation of Solid Phase Sulfides by Manganese and Bacteria in Anoxic Marine Sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **52**, 751-765.
- Aplin A. C. und Cronan D. S. (1985) Ferromanganese Oxide Deposits from the Central Pacific Ocean, II. Nodules und Associated Elements. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **49**, 437-451.
- Arti F. R. und Metzger U. (1992) *Zink, Elemente in der aquatischen Umwelt III*. Gustav Fischer Verlag.
- Belzile N. und Tessier A. (1990) Interaction between Arsenic and Iron Oxyhydroxides in Lacustrine Sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **54**, 103-109.
- Benjamin M. M. und Leckie J. O. (1981) Multiple-Site Adsorption of Cd, Cu, Zn and Pb on Amorphous Iron Oxyhydroxide. *J. Coll. Interf. Sc.* **78**, 209-221.
- Berdowski J., Baas J., Bloos J., Visschedijk und Zandfeld P. (1997) The European Inventory of Heavy Metals and Persistent Organic Pollutants for 1990. Institute for Environmental Sciences, Energy Research and Process Innovation und UBA.
- Berner R. A. (1980) *Early Diagenesis: A Theoretical Approach*. Princeton Univ. Press.
- Berner R. A. (1981) A new Geochemical Classification of Sedimentary Environments. *Sed. Petrol.* **51**, 359-365.
- Boyle und Jonasson. (1973) The Geochemistry of Arsenic and its Use as an Indicator Element in Geochemical Prospecting. *Journal of Geochemical Exploration* **2**, 251-296.
- Brüggmann L. (1977) Zur Verteilung der Schwermetalle in der Ostsee - Eine Übersicht. *Acta Hydrochim. Hydrobiol.* **5**, 3-21.
- Brüggmann L. (1981) Heavy Metals in the Baltic Sea. *Marine Pollution Bulletin* **12**, 214-218.
- Brüggmann L. (1993) *Meeresverunreinigungen*. Akademie Verlag.
- Brüggmann L. und Lange D. (1983) Geochemische und sedimentologische Untersuchungen an einem Sedimentkern aus dem Schlickgebiet Lübecker Bucht. *Gerlands Beitr. Geophysik* **92**, 241-268.
- Brüggmann L. und Matschulat J. (1997) Zur Biogeochemie und Bilanzierung von Schwermetallen in der Ostsee. In: Matschulat J., Tobschall H. J. und Voigt H.-J., eds: *Geochemie und Umwelt-Relevante Prozesse in Atmo-, Pedo- und Hydrosphäre*. Springer.
- Bruland K. W. (1989) Complexation of Zinc by Natural Organic Ligands in the Central North Pacific. *Limnol. Oceanol.* **34**, 267-283.
- Buchanan J. Y. (1891) On the Composition of Oceanic and Littoral Manganese Nodules. *Transactions of the Royal Society of Edinburgh* **36**.
- Buffle J. (1988) *Complexation Reactions in Aquatic Systems an Analytical Approach*. Ellis Horwood Series in Analytical Chemistry.
- Burns R. G. und Fuerstenau D. W. (1966) Electronprobe Determination of Inter-Element Relationships in Manganese Nodules. *American Mineralogist* **51**, 895-902.

- Burns R. G. und Burns V. M. (1975) Mechanism for Nucleation and Growth of Manganese Nodules. *Nature* **255**, 130-131.
- Burns R. G. und Burns V. M. (1977) The Mineralogy and Crystal Chemistry of Deep Sea Manganese Nodules, a Polymetallic Resource of the Twenty First Century. *Phil. Trans. Royal Soc.* **A285**, 249-258.
- Burns R. G. und Burns V. M. (1979a) Manganese Oxides. In: R.G. Burns, eds: *Marine Minerals*, Min. Soc. Am. Short Course Notes, **6**, 1-46.
- Burns V. M. und Burns R. G. (1979b) Observations of Processes Leading to Uptake of Transition Metals in Manganese Nodules. *La Genese des Nodules de Manganese, Colloques Internationaux du C.N.R.S., Paris* 387-404.
- Buser W. und Grütter A. (1956) Über die Natur der Manganknollen. *Schweiz. Mineral. Petrog. Mitt.* **56**, 49-62.
- Calvert S. E. und Price N. B. (1977) Shallow Water, Continental Margin and Lacustrine Nodules: Distribution and Geochemistry. *Marine Manganese Deposits* **15**, 45-85.
- Chave K. E., Morgan C. L. und Green W. J. (1986) A Geochemical Comparison of Manganese Oxide Deposits of the Hawaiian Archipelago and the Deep Sea. *Appl. Geochem.* **1**, 233-240.
- Cowen J. P. und Bruland K. W. (1985) Metal Deposits Associated with Bacteria: Implications for Fe and Mn Marine Biogeochemistry. *Deep-Sea Res.* **32**, 253-272.
- Cowen J. P. und Silver M. W. (1984) The Association of Iron and Manganese with Bacteria on Marine Macroparticulate Material. *Science* **224**, 1340-1342.
- Dahmke A., Schulz H. D., Kölling A., Kracht F. und Lück A. (1991) Schwermetallspuren und geochemische Gleichgewichte zwischen Porenlösungen und Sediment im Wesermündungsgebiet. Fachbereich Geowissenschaften der Univ. Bremen. Berichte **12**.
- Damm E. (1992) Frühdiagenetische Verteilung von Schwermetallen in Schlicksedimenten der westlichen Ostsee. Dissertation, Fachbereich Geowissenschaften der Univ. Bremen. Berichte **31**.
- Davison W. (1993) Iron and Manganese in Lakes. *Earth Science Reviews* **34**, 119-163.
- Davison W., Roof C. und Rigg E. (1982) The Dynamics of Iron and Manganese in a Seasonally Anoxic Lake, Direct Measurement of Fluxes Using Sediment Traps. *Limnol. Oceanogr.* **27**, 987-1003.
- De Carlo E. H., McMurtry G. M. und Kim K. H. (1987) Geochemistry of Ferromanganese Deposits from the Hawaiian Archipelago. I. Northern Survey Areas. *Deep Sea Res.* **34**, 441-467.
- De Vitre R. R., Buffle J., Perret D. und Baudat R. (1988) A Study of Iron and Manganese Transformations at the O₂/S (-II) Transition Layer in an Eutrophic Lake (Lake Bret, Switzerland): A Multimethod Approach. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **52**, 1601-1613.
- Djafari D. (1976) Mangan-Eisen-Akkumulate in der Kieler Bucht. Dissertation, Universität Kiel.
- Dymond J., Lyle M., Finney B., Piper D. Z., Murphy K., Conard R. und Pias N. (1984) Ferromanganese Nodules from MANOP Sites H, S, and R-Control of Mineralogical and Chemical Composition by Multiple Accretionary Processes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **48**, 931-949.

- Elderfield H., Hepworth A., Edwards P. N. und Holliday L. M. (1979) Zinc in the Conwy River and Estuary. *Estuarine and Coastal Marine Science* **9**, 403-422.
- Erlenkeuser H., Suess E. und Wilkomm H. (1974) Industrialisation Effects of Heavy Metal and Carbon Isotope Concentrations in Recent Baltic Sea Sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **38**, 823-842.
- Fennel W. (1995) Wasseraustausch, mesoskalige Zirkulation und gekoppelte physikalisch-biologische Modelle. *Geowissenschaften* **11**, 437-441.
- Fisher N. S. und Fabris F. G. (1982) Complexation of Cu, Zn and Cd by Metabolites Excreted from Marine Diatoms. *Marine Chemistry* **11**, 245-255.
- Flanagan F. J. und Gottfried D. (1980) USGS Rock Standards, III: Manganese-Nodule Reference Sample USGS-NOD-A-1 and USGS-P-1. *Geological Survey Prof. Paper* **1155**.
- Flynn W. W. (1968) The Determination of Polonium-210 in Environmental Materials. *Analytica Chimica Acta* **43**, 221-227.
- Frevert T. und Galster H. (1978) Schnelle und einfache Methode zur In-situ-Bestimmung von Schwefelwasserstoff in Gewässern und Sedimenten. *Schweiz. Z. Hydrol.* **40**, 199-207.
- Friedl G., Wehrli B. und Manceau A. (1997) Solid Phases in Cycling of Manganese in Eutrophic Lakes: New Insights From EXAFS-Spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **61**, 275-290.
- Froelich P. N., Klinkhammer G. P., Bender M. L., Luedke N. A., Heath G. R., Cullen D., Dauphin P., Hammond D., Hartmann B. und Maynard V. (1979) Early Oxidation of Organic Matter in Pelagic Sediments of the Eastern Equatorial Atlantic: Suboxic Diagenesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **43**, 1075-1090.
- Garbe-Schönberg C.-D. und McMurtry G. M. (1994) In-situ Micro-Analysis of Platinum and Rare Earth Elements in Ferromanganese Crusts by Laser Ablation-ICP-MS (LAICPMS). *Fresenius J. Anal. Chem.* **1994**, 264-271.
- Ghiorse W. C. (1980) Electron Mikroskopische Analysis of Metal-Depositing Microorganism in Surface Layers of the Baltic Sea Ferromanganese Nodules. In: Trudinger et al. eds.: *Biogeochemistry of Ancient and Modern Environments*, Springer, 345-354.
- Ghiorse W. C. (1982) Isolation and Properties of Ferromanganese-Depositing Budding Bacteria from Baltic Sea Ferromanganese Concretions. *Appl. Environ. Mikrobiol.* **43**, 1464-1472.
- Gieskes und Lawrence (1976) Interstitial Waterstudies, Leg 35. In: Hollister C. D. und Craddock C., eds.: *DSDP Init. Repts.*, 407-424.
- Gilkes R. J. und McKenzie R. M. (1988) *Geochemistry of Manganese in Soils and Plants*. Kluwer.
- Giovanoli R. (1980) On Natural and Synthetic Manganese Nodules. In: Varentsov und Grassely, eds.: *Geology and Geochemistry of Manganese, General Problems: Mineralogy, Geochemistry Methods*, Vol. **1**, 159-202.
- Giovanoli R. und Brüttsch R. (1979) Über Hydroxide des Mn (IV) mit Schichtengitter. 5. Mitteilung, Stöchiometrie, Austauschverhalten und die Rolle bei der Bildung von Tiefsee Mangankonkretionen. *Chimia* **33**, 372 - 376.
- Glasby G. P., Emelyanov E. M., Zhamoida V. A., Baturin G. N., Leipe T., Bahlo R. und Bonacker P. (1997) Environments of Formation of Ferromanganese Concretions in the Baltic

- Sea: A Critical Review. In: K. Nicholson, J. R. Hein, B. Bühn und S. Dasgupta, eds.: *Manganese Mineralization: Geochemistry and Mineralogy of Terrestrial and Marine Deposits*, 213-237.
- Glasby G. P., Stoffers P., Sioulas A., T. T. und Friedrich G. (1982) Manganese Nodule Formation in the Pacific Ocean: A General Theory. *Geo Marine Letters* **2**, 47-53.
- Glasby G. P., Uscinowicz S. und Sochan J. (in press) Marine Ferromanganese Concretions in the Polish Exclusive Economic Zone: Influence of Major Inflows of North Sea Water. *Marine Georesources and Geotechnology*.
- Gledhill M. und van den Berg C. M. G. (1994) Determination of Iron (III) with Natural Organic Complexing Ligands in Seawater Using Cathodic Stripping Voltammetry. *Marine Chemistry* **47**, 41-54.
- Goldberg E. D. (1954) Marine Geochemistry, I. Chemical Scavengers of the Sea. *Journ. Geol.* **62**, 249-265.
- Govindaraju K. (1994) Compilation of Working Values and Sample Description for 383 Geostandards. *Geostand. Newsl.* **18**.
- Grasshoff K., Ehrhardt M. und Kremling K. (1983) *Methods of Seawater Analysis*. Verlag Chemie.
- Grewingk C. (1884) Unterseeische Auswaschungen ostbaltischer Dolomite. *Sitz. Ber. Nat.forsch. Ges. Univ. Dorpat* **6**, 83-87.
- Gripenberg S. (1934) A Study of the Sediments of the North Baltic and Adjoining Seas. *Merentutkimuslaitoksen Julkaisu Havsforskningsinstitutets Skrifter* **96**, 1-231.
- Halbach P. und Putanus D. (1988) Geochemical Trends of Different Genetic Types of Nodules and Crusts. In: P. Halbach, G. Friedrich und U. von Stackelberg, eds.: *The Manganese Nodule Belt of the Pacific Ocean*. Enke. S. 61-70.
- Harff J., Lemke W., Tauber F. und Emelyanov E. M. (1995) Geologische Kartierung der Ostsee. *Geowissenschaften* **11**, 442-447.
- Harms A. (1996) Untersuchungen zur Stoffdynamik in der Trübezone der Mecklenburger Bucht unter besonderer Berücksichtigung der Schwermetalle. Dissertation, Universität Rostock.
- Hein J. R., Schulz M. S. und Kang J.-K. (1990) Insular and Submarine Ferromanganese Mineralization of the Tonga-Lau Region. *Mar. Min.* **9**, 305-354.
- Hein J. R., Schwab W. C. und Davis A. S. (1988) Cobalt- and Platinum-Rich Ferromanganese Crusts and Associated Substrate Rocks from Marshall Islands. *Mar. Geol.* **78**, 255-283.
- HEM D. J. (1987) Reactions of Metal Ions at Surfaces of Hydrated Iron Oxides. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **41**, 527-538.
- Hessle C. (1924) Evaluation of the Bottom Deposits of the Inner Baltic Sea (in Schwedisch). *Meddelanden fran Kungliga Lantbruksstyrelsen* **250**, 1-52.
- Heuser H. (1988) Beobachtungen und Untersuchungen zur Genese von Flachwasser-Manganknollen in der Kieler Bucht (westliche Ostsee). *Berichte Reports Geol. Paläont. Inst. Univ. Kiel* **26**.
- Hlawatsch S. (1993) Wachstum von Mangan-Eisen-Akkumulaten der westlichen Ostsee: Indikator für Milieuveränderungen. Diplom Arbeit, Universität Kiel.

- Hodkinson R. A. und Ceonan D. S. (1991) Variability in the Hydrothermal Sediments in Relation to Tektonic Environment in the Lau Basin, Southwest Pacific. *Marine Geology* **98**, 353-366.
- ICES. (1987) Report on the Results of the Baltic Sediment Intercalibration Exercise. *ICES Cooperative Research Report, Kopenhagen* **147**.
- Ingri J. (1985a) Geochemistry of Ferromanganese Concretions and Associated Sediments in the Gulf of Bothnia. Dissertation, Universität Lulea.
- Ingri J. (1985b) Geochemistry of Ferromanganese Concretions in the Barents Sea. *Marine Geology* **67**, 101-119.
- Jones L. H. P. und Milne A. A. (1956) Birnessite, a new Manganese Oxide Mineral from Aberdeenshire, Scotland. *Mineral. Mag.* **235**, 496-504.
- Kawashima M., Takamatsu T. und Koyama M. (1988) Mechanism of Precipitation of Manganese (II) in Lake Biwa, a Freshwater Lake. *Water Res.* **22**, 613-618.
- Koschinsky A. (1994) Geochemische Krustenprofile und sequentielle Laugungsversuche an Manganerzkrusten aus dem Zentralpazifik zur Klärung von Genese und Elementassoziationen Bd. Reihe A. **158**.
- Kremling K. (1978) The Distribution of Mn, Fe, Zn, Cd and Cu in Baltic Seawater; A Study on the Basis of one Anchor Station. *Marine Chemistry* **6**, 155-170.
- Kremling K. (1983) The Behavior of Zn, Cd, Cu, Ni, Co, Fe, and Mn in Anoxic Baltic Waters. *Marine Chemistry* **13**, 87-108.
- Kuhn A. und Sigg L. (1993) Arsenic Cycling in Eutrophic Lake Greifen, Switzerland: Influence of Seasonal Redox Processes. *Limnol. Oceanogr.* **38**, 1052-1059.
- Lackschewitz K. S. (1991) Sedimentationsprozesse am aktiven mittelatlantischen Kolbeinsey Rücken nördlich von Island. *GEOMAR Rep.* **9**.
- Lakaschus S. (1997) Konzentration und Deposition atmosphärischer Spurenmetalle an der Küstenstation Arkona. Dissertation, Universität Rostock
- Lapp B. (1991) Metallmobilität in marinen Sedimenten und Eutrophierung der Kieler Bucht. Dissertation, Universität Kiel.
- Lapp B. und Balzer W. (1993) Early Diagenesis of Trace Metals Used as an Indicator of Past Productivity Changes in Coastal Sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **57**, 4639-4652.
- Lass U. H., Schwabe R., Matthäus W. und Francke E. (1987) Zur Dynamik des Wasseraustausches zwischen Ost- und Nordsee. *Beitr. Meereskunde* **56**, 27-51.
- Lechtenberg F., Garbe S., Bauch J., Dingwell D. B., Freitag J., Haller M., Hansteen T. H., Ippach P., Knöchel A., Radtke M., Romano C., Sachs P. M., Schmincke H.-U. und Ullrich H. J. (1996) The X-Ray Fluorescence Measurement Place at Beamline L of Hasylab. *J. Trace and Microprobe Techniques* **14**, 561 - 587.
- Lei G. und Boström K. (1995) Mineralogical Control on Transition Metal Distributions in Marine Manganese Nodules. *Marine Geology* **123**, 253-261.
- Leinen M. und Pisiias N. (1984) An Objective Technique for Determining End-Member Compositions and for Partitioning Sediments According to Their Sources. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **48**, 47-62.

- Leipe T., Löffler A. und Bahlo R. (im Druck) Untersuchungen an Schwebstoffen mittels Rasterelektronenmikroskopie und automatisierter Röntgen-Mikroanalyse (EDX) - Beispiele aus der Ostsee. *Zentralblatt für Geologie und Paläontologie/Stuttgart*.
- Leipe T., Neumann T. und Emais K.-C. (1995) Schwermetallverteilung in holozänen Ostseesedimenten - Untersuchungen im Einflußbereich der Oder. *Geowissenschaften* **13**, 470-478.
- Li Y.-H. und Gregory S. (1974) Diffusion of Ions in Sea Water and in Deep-Sea Sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. **38**, 703-714.
- Li Y.-L. (1982) Interelement Relationship in Abyssal Pacific Ferromanganese Nodules and Associated Pelagic Sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **46**, 1053-1060.
- Lovely D. R. (1987) Organic Matter Mineralisation with the Reduction of Ferric Iron: A Review. *Geomicrobiol. J.* **5**, 375-599.
- Mandernak K. W., Fogel M. L., Tebo B. M. und Usui A. (1995a) Oxygen Isotope Analyses of Chemically and Microbially Produced Manganese Oxides and Manganates. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **59**, 4409-4425.
- Mandernak K. W., Post J. und Tebo B. M. (1995b) Manganese Mineral Formation by Bacterial Spores of the Marine Bacillus, Strain SG-1: Evidence for the Direct Oxidation of Mn(II) to Mn(IV). *Geochimica et Cosmochimica Acta* **59**, 4393-4408.
- Manheim F. T. (1965) Manganese-Iron Accumulations in the Shallow Marine Environment. *Symposium on Marine Geochemistry, University of Rhode Island, Occasional Publications of the Narragansett Marine Laboratory*, **3**, 217-276.
- Matthäus W. und Franck H. (1988) The Seasonal Nature of Major Baltic Inflow. *Kieler Meeresforschung, Sonderheft* (6), 64-72.
- Mayer L. M., Liotta F. P. und Norton S. A. (1982) Hypolimnetic Redox and Phosphorous Cycling in the Hypereutrophic Lake Sebasticook, Maine. *Water Res.* **16**, 1189-1196.
- McMurty G. M., Veeh H. H. und Moser C. (1981) Sediment Accumulation Rate Patterns on the Northwest Nazca Plate. In: L. D. Kulm, Ed.: *Nazca Plate: Crustal Formation and Andean Convergences*, Geol. Soc. Am. Mem., Vol. **154**, 211-249.
- Mero J. L. (1975) *The Mineral Resources of the Sea*. Elsevier.
- Metallgesellschaft. (1998) Metallgesellschaft AG Frankfurt/M. *Jahresbericht*
- Milkert D. (1993) Auswirkungen von Stürmen auf die Schlicksedimente der westlichen Ostsee. Dissertation, Universität Kiel.
- Moenke-Blankenburg K., Jahn L. und Brüggemann L. (1989) Laser-Micro-Analytical Studies on Distribution Patterns of Manganese, Iron and Barium in Mn/Fe-Accumulates of the Western Baltic Sea. *Chem. Erde* **49**, 39-46.
- Moore W. S. (1981) Fluxes of Metals to a Manganese Nodule: Radiochemical, Chemical, Structural and Mineralogical Studies. *Earth and Planetary Science Letters* **52**, 151-171.
- Nealson K. H., Tebo B. M. und Rosson R. A. (1988) Occurrence and Mechanisms of Microbial Oxidation of Manganese. *Adv. Appl. Microbiology* **33**, 279-318.
- Nehring D. (1982) Langzeittrends des Phosphat- und Nitratgehalts in der Ostsee. *Beiträge zur Meereskunde* **47**, 61-86.

- Nehring D. und Matthäus W. (1991/1992) Die hydrographischen Bedingungen in der westlichen und zentralen Ostsee im Jahre 1991. *Dt. Hydrogr. Z.* **44**, 217-237.
- Neumann T., Leipe T., Brand T. und Shimmield G. (1996) Accumulation of Heavy Metals in the Oder Estuary and its Off-Shore Basins. *J. Chemie der Erde* **56**, 207-222.
- Nicholson K. und Eley M. (1997) Geochemistry of Manganese Oxides: Metal Adsorption in Freshwater and Marine Environments. In: K. Nicholson, J. R. Hein, B. Bühn und S. Dasgupta, eds.: *Manganese Mineralization: Geochemistry and Mineralogy of Terrestrial and Marine Deposits*, pp. 309-326.
- Piper D. Z., Basler J. R. und Bischof J. L. (1984) Oxidation State of Marine Manganese Nodules. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **48**, 2347-2355.
- Riley J. P. und Sinhaseni P. (1958) Chemical Composition of Three Manganese Nodules from the Pacific Ocean. *Journ. Mar. Res.* **17**, 466-482.
- Sadiq M. (1992) *Toxic Metal Chemistry in Marine Environments*. Marcel Dekker, Inc.
- Salamons W. und Förstner U. (1984) *Metals in the Hydrocycle*. Springer.
- Samoilov Y. V. und Titov A. G. (1922) Iron-Manganese Rich Nodules of the Black, Baltic and Barents Sea (in Russisch). *Trudy Geologo-Mineralogicheskogo Muzeya* **3**, 25-112.
- Schellmann W. (1977) Korrelationsanalysen mit der Mikrosonde am Beispiel einer pazifischen Manganknolle. *Geol. Jb.* **D23**, 105-117.
- Shaw T. J. (1988) The Early Diagenesis of Transition Metals in Nearshore Sediments. Dissertation, University of California.
- Sigg L. (1985) Metal Transfer Mechanism in Lakes; the Role of Settling Particles. In: W. Stumm, ed.: *Chemical Processes in Lakes*, pp. 283-310. Wiley.
- Sigg L. (1994) Regulation of Trace Elements in Lakes: The Role of Sedimentation. In: J. Buffle und R. R. De Vitre, eds.: *Chemical and Biological Regulation of Aquatic Systems*, pp. 175-195. Lewis Publishers.
- Sigg L., Kuhn A., Xue H., Kiefer E. und Kistler D. (1995) Cycles of Trace Elements (Copper and Zinc in a Eutrophic Lake- Role of Speciation and Sedimentation. In: C. P. Huang, C. R. O'Melia und J. J. Morgan, eds.: *Aquatic Chemistry: Interfacial and Interspecies Processes*. American Chemical Society.
- Sozanski A. G. und Cronan D. S. (1979) Ferromanganese Concretions in Shebandowan Lakes, Ontario. *Canadian J. Earth Sci.* **16**, 126-140.
- Stoffers P., Glasby G. P. und Frenzel G. (1984) Comparison of the Characteristics of Manganese Micronodules from the Equatorial and South-West Pacific. *TMPM Tschermaks Min. Petr. Mitt.* **33**, 1-23.
- Stüben D. (1993) Die Geochemie und Genese von untermeerischen Mangankrusten. Habilitations- Schrift, Universität Kiel.
- Suess E. und Djafari D. (1977) Trace Element Distribution in Baltic Sea Ferromanganese Concretions: Interferences on Accretion Rates. *Earth Plan. Sci. Letters* **35**, 49-54.
- Suess E. und Erlenkeuser H. (1975) History of Metal Pollution and Carbon Input in Baltic Sea Sediments. *Meyniana* **27**.

- Sweerts J.-P. R. A., Kelly C. A., Rudd J. W. M., Hesslein R. und Cappenberg T. E. (1991) Similarity of Whole-Sediment Molecular Diffusion Coefficients in Freshwater Sediments of Low and High Porosity. *Limnol. Oceanogr.* **36**, 335-342.
- Szefer B. und Skwarzec P. (1988) Distribution and Possible Sources of Some Elements in the Sediment Cores of the Southern Baltic. *Marine Chemistry* **23**, 109-129.
- Takamatsu T., Kawashima M. und Koyama M. (1985) The Role of Mn²⁺- Rich Hydrous Manganese Oxide in the Accumulation of Arsenic in Lake Sediments. *Water Research* **19**(8), 1029-1032.
- Takematsu T., Noburu, Sato, Yoshio, Okabe und Shiro. (1989) Factors Controlling the Chemical Composition of Marine Manganese Nodules und Crusts: A Review and Synthesis. *Marine Chemistry* **26**, 41-56.
- Trahey. *NIST Standard Reference Materials Katalog 92-93*. U. S. Dept. of Commerce, Technology Administration.
- Ullmann W. J. und R. C. Aller. (1982) Diffusion Coefficients in Nearshore Marine Sediments. *Limnology Oceanography* **27**, 552-556.
- Umweltbundesamt. (1997) Daten zur Umwelt: Der Zustand der Umwelt in Deutschland 1997. Umweltbundesamt.
- van den Berg C. M. G. und Dharmvanij S. (1984) Organic Complexation of Zinc in Estuarine Interstitial Samples. *Limnol Oceanol.* **29**, 1025-1036.
- Van Espen P., Janssens K. und Swenters I. (1992) AXiL X-Ray Analysis Software. University of Antwerp.
- Varentsov I. M. und Blashchishin A. I. (1976) Iron and Manganese Concretions (in Russisch). In: V. Gudelis and E. Emelyanov, eds. *Geology of the Baltic Sea*, pp. 307-348. Mokslas Publishers.
- Vincze L., Janssens K. und Adams F. (1993) A General Monte Carlo Simulation of Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometers - Part 1. *Spectrochimica Acta* **48B**, 553-573.
- Wallmann K. (1990) Die Frühdiagenese und ihr Einfluß auf die Mobilität der Spurenelemente As, Cd, Co, Cu, Ni, Pb und Zn in Sediment- und Schwebstoff-Suspensionen. Dissertation, GKSS-Forschungszentrum Geesthacht GMBH, **GKKS 90/E/444**.
- Wehrli B. et al. (1994) Reaction Rates and Products of Manganese Oxidation at the Sediment Water Interface. In *Aquatic Chemistry: Principles and Applications of Interfacial and Interspecies Interaction in Aquatic Systems*. ACS Advances in Chemistry Series.
- Werner F., Hoffmann G., Bernhard M., Milkert D. und Vikgren K. (1990) Sedimentologische Auswirkungen der Grundfischerei in der Kieler Bucht (westliche Ostsee). *Meyniana* **42**, 123-153.
- Willis J. P. und Ahrens L. H. (1962) Some Investigations on the Composition of Manganese Nodules, with Particular Reference to Certain Trace Elements. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **26**, 751-764.
- Winterhalter B. (1980) Ferromanganese Concretions in the Baltic Sea. In: I. M. Varentsov, ed.: *Geology and Geochemistry of Manganese*, Vol. 3, pp. 47-53. Akademia Kiado (Ac. Hungary).

- Winterhalter B. T. und Siivola B. (1967) An Electron Microprobe Study of the Distribution of Iron, Manganese and Phosphorus in Concretions from the Gulf of Bothnia, Northern Baltic Sea. *Comptes Rendus de la Societe geologique de Finlande* **39**, 161-172.
- Yoshimura T. (1934) "Todorokite", a New Manganese Mineral from the Todoroki Mine, Hokkaido, Japan. *Jour. Faculty Sci Hokkaido Imp. Univ., Ser. IV, 2*: 289-297.
- Zeiler M. (1995) Nähr- und Spurenelementkreislauf in einem eutrophischen Hartwassersee mit saisonal anoxischem Hypolimnion (Belauer See, Schleswig Holstein). Dissertation, Universität Kiel.
- Zhamoida V. A., Glasby G. P. und Popova I. A. (1996) Ferromanganese Concretions of the Gulf of Finland, Baltic Sea. *Marine Georesources and Geotechnology* **14**, 161-176.
- Zhang H., van den Berg C. M. G. und Wollgast R. (1990) The Determination of Interactions of Cobalt (II) with Organic Compounds in Seawater Using Cathodic Stripping Voltammetry. *Marine Chemistry* **28**, 285-300.

DATENANHANG

I Wassersäule und Sediment

I.I Wassersäule

I.II Sediment

II. Mn-Fe-Akkumulate

II.I ICP-OES Daten von Mn-Fe-Akkumulaten

II.II SYRFA Daten von Mn-Fe-Akkumulaten (Diskette)

II.III LA-ICP-MS Daten von Mn-Fe-Akkumulaten (Diskette)

I Wassersäule und Sediment

I.I Wassersäule

Tabelle 1: Die Konzentrationen von Mn, Fe, Zn, Cu, Co, Ni, Cd, Pb, Al, Mg, Ca und K in der partikulären Fraktion in der Wassersäule analysiert via GF-AAS und ICP-OES.

Station/Tiefe 1994	Mn (%)	Fe (%)	Zn (ppm)	Cu (ppm)	Co (ppm)	Ni (ppm)	Cd (ppm)	Pb (ppm)	Al (%)	Mg (%)	Ca (%)	K (%)
8- 2m	0,26	0,50	246	29	4,7	100,0	1,67	17,8	0,44	1,14	1,39	0,93
8-14m	3,14	5,80	651	124	7,6	161,0	3,68	222,0	13,99	6,24	4,82	5,90
8-19m	0,74	1,98	458	135	11,8	23,6	1,72	66,9	4,84	1,64	1,81	1,49
8- 20m	0,50	2,90	200	62	14,8	52,1	0,47	103,2	5,88	2,09	2,07	1,70
4- 2m	0,34	1,33	1071	68	n.n.	n.n.	2,20	38,6	1,03	1,04	2,09	4,32
4-12m	0,55	1,31	990	45	9,2	66,5	1,27	47,1	2,01	1,13	1,23	0,80
4- 20m	0,44	1,05	811	123	9,6	66,6	1,83	54,9	2,03	1,03	1,09	0,32
4- 22m	1,40	2,27	224	116	21,5	100	1,39	137,0	5,00	1,64	1,69	1,38
9- 2m	0,22	0,73	411	29	4,9	78,3	2,86	21,6	1,16	0,95	2,54	0,85
9-14m	0,62	1,36	259	36	9,6	134,1	0,90	45,5	2,75	1,64	1,78	1,38
9-20m	1,02	3,35	316	33	15,1	43,5	0,89	103,5	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
9- 22m	0,37	3,66	107	34	13,4	33,9	0,63	108,0	8,98	2,50	2,01	2,35

Station/Tiefe 1995	Mn (%)	Fe (%)	Zn (ppm)	Cu (ppm)	Co (ppm)	Ni (ppm)	Cd (ppm)	Pb (ppm)	Al (%)	Mg (%)	Ca (%)	K (%)
8-0m	0,13	0,33	123	23	1,7	8,6	1,68	31,3	1,41	0,63	0,72	0,47
8-10m	0,40	0,27	212	31	6,4	28,3	1,96	61,6	1,76	0,88	0,97	0,65
8-18m	0,44	0,45	88	20	8,7	14,9	1,19	27,2	1,91	1,27	0,96	1,14
8- fluffy layer	0,04	3,65	91	30	10,6	31,1	0,54	85,7	4,54	1,43	1,14	2,06
4-0m	0,20	0,45	181	7	1,8	12,4	1,63	99,0	2,93	1,16	1,10	0,65
4-10m	0,14	0,19	110	13	6,8	8,4	1,00	38,0	1,11	2,07	1,41	2,02
4-18m	0,34	7,40	302	15	8,1	14,9	3,60	72,8	2,83	1,41	1,56	1,21
4- fluffy layer	0,03	3,37	80	28	9,6	30,8	0,49	89,3	4,95	0,01	2,65	2,07
9-0m	0,24	1,19	123	16	6,7	8,3	2,34	31,5	1,95	1,10	1,24	0,81
9-10m	0,62	0,62	317	48	25,5	34,5	3,37	79,5	6,17	2,13	2,13	1,81
9-18m	0,82	16,28	269	111	8,0	16,4	2,04	126,5	2,91	1,80	3,23	1,76
9- fluffy layer	0,03	3,17	85	32	7,1	32,2	0,49	99,0	4,10	0,98	0,65	2,08
8c-fluffy layer	0,03	3,37	102	31	9,6	30,8	0,62	88,0	4,15	1,19	1,56	1,95
2-fluffy layer	0,03	1,88	42	8,8	3,5	10,6	0,20	31,6	2,45	0,48	4,00	1,27

Tabelle 2: Die Konzentration von Mn, Fe, Zn, Cu, Pb, Cd und O₂ in der gelösten Fraktion der Wassersäule in Proben vom Juli 1994 und September 1995.

1994	Mn nM	Fe nM	Zn nM	Cu nM	Pb nM	Cd nM	O ₂ mM
8- 2m	>2	10	44	12	n.n.	2,65	0,20
8-14m	49	12	n.n.	13	0,70	1,48	0,06
8-19m	54	21	46	9	0,65	2,60	0,06
8- 20m	297	48	41	11	0,48	1,48	0,04
4- 2m	<2	29	13	6	0,15	n.n.	0,20
4-12m	<2	13	n.n.	6	0,62	0,53	0,12
4- 20m	<2	11	n.n.	6	n.n.	n.n.	0,12
4- 22m	<2	26	n.n.	6	n.n.	n.n.	0,09
9- 2m	<2	10	18	6	1,52	0,13	0,20
9-14m	<2	9	99	29	0,19	1,35	0,13
9-19m	216	20	n.d	10	0,40	0,60	0,04
9- 22m	427	50	32	9	0,42	0,31	0,03

Station 1995	Mn nM	Fe nM	Zn nM	Cu nM	O ₂ ml/l
8-0m	<2	42	45	12	0,21
8-10m	<2	25	18	12	0,21
8-18m	19	22	12	3	0,06
8- fluffy layer	352	6145	272	25	0,00
4-0m	<2	42	16	6	0,22
4-10m	<2	31	24	10	0,20
4-18m	19	523	13,1	8	0,01
4- fluffy layer	653	15921	1455	189	0,00
9-0m	<2	41	n.n.	13	0,20
9-10m	<2	73	10	9	0,20
9-18m	165	505	54	12	0,04
9- fluffy layer	7014	652980	621	19	0,00
8c- fluffy layer	3230	339315	273	9	0,00
2- fluffy layer	3156	2917	660	121	0,00

Tabelle 3: Die voltammetrisch labile Konzentration von Fe, Zn und Cu in der Wassersäule.

Station	Fe log α_{FeL}	Zn log α_{ZnL}	Cu log α_{CuL}
8-0m	16,40	2,22	8,45
8-10m	15,98	n.n.	8,72
8-18m	16,03	3,07	8,54
8- fluffy layer	18,23	n.n.	n.n.
4-0m	16,60	n.n.	n.n.
4-10m	16,24	2,20	8,43
4-18m	17,53	2,91	n.n.
4- fluffy layer	17,89	2,72	11,38
9-0m	16,61	n.n.	9,05
9-10m	16,43	n.n.	8,05
9-18m	17,21	n.n.	8,61
9- fluffy layer	n.n.	n.n.	n.n.
8c- fluffy layer	17,86	2,52	n.n.
2- fluffy layer	18,82	1,32	10,77

I.II Sediment

Tabelle 4: Die Korngrößenverteilung (Anteil < 63µm) im Sediment.

	RL # 9/2	RL # 8/2	RL # 8/4	RL # 4/4
Tiefe (cm)	% <63µm	% <63µm	% <63µm	% <63µm
0,5	61,1	3,6	5,0	41,3
1,5	45,9	4,2	3,9	34,4
2,5	43,9	7,2	10,5	45,1
3,5	47,1	12	11,4	61,8
4,5	52,6	14,8	10,9	29,4
5,5	55,6	19,2	14,1	41,4
6,5	49,5	18,4	10,5	34,8
7,5	63,6	18,6	20,3	14,5
8,5	60,0			16,9
9,5	39,2			15,5
11	35,5			11,6
13	56,9			
15	49,7			
17	41,0			
19	59,3			
21	49,6			

Tabelle 5: Mn, Fe, Mg, Ca, Zn, pH, H₂S, SO₄, Chlorinität und Alkalinität im Porenwasser.

RL # 9/2	Mg	Mg (EDTA)	Na	Fe	Mn	Zn	Ca	Ca (EDTA)	pH	H ₂ S	Alkalinität	SO ₄	Chlorinität
Tiefe (cm)	(mM)	(mM)	(mM)	µM	µM	µM	µM	mM		(mg/l)	(M)	mM	g/l
0-1	23,83	n.n.	266	2,83	174,59	11,96	5,84	n.n.	6,67	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
1-2	24,49	34,44	266	16,29	69,79	2,72	5,94	7,03	6,42	0,012	0,030	20,7	12,9
2-3	24,36	36,53	265	12,59	23,28	2,69	5,91	7,56	6,25	0,003	0,002	21,7	13,9
3-4	24,16	32,34	265	52,61	19,06	2,77	5,84	6,86	6,10	0,003	0,003	19,5	12,6
4-5	24,65	32,94	264	1,13	14,91	2,66	5,96	6,90	6,22	0,015	0,003	21,3	12,4
5-6	24,86	33,09	273	1,36	10,68	2,68	5,99	7,10	6,46	0,012	0,004	20,7	12,5
6-7	24,61	32,51	270	1,86	14,76	2,58	6,11	7,04	6,54	0,039	0,005	19,4	12,4
7-8	24,86	31,83	270	1,47	12,98	2,63	6,16	6,97	6,61	0,015	0,006	18,1	12,3
8-9	24,94	31,38	263	2,44	11,38	2,51	6,14	7,07	6,66	0,054	0,007	16,4	12,1
9-10	25,84	31,91	271	2,85	9,74	2,43	5,84	6,93	6,77	0,030	0,007	16,9	12,1
10-12	24,40	31,09	257	1,43	9,99	2,42	6,01	6,99	6,76	4,959	0,008	16,5	12,0
12-14	24,49	30,58	263	1,09	9,19	2,45	6,26	6,99	6,86	5,817	0,010	n.n.	12,0
14-16	24,53	30,38	261	2,54	9,17	2,49	6,21	6,99	6,97	4,626	0,010	14,7	11,8
16-18	24,98	30,13	259	0,64	7,95	2,52	6,21	6,96	6,92	7,916	0,010	12,2	11,6
18-20	24,07	30,29	256	0,79	8,25	2,48	6,16	6,92	6,93	7,836	0,010	13,5	11,7
20-22	24,94	29,93	261	1,41	7,90	2,43	6,31	6,89	6,99	7,916	0,012	12,8	11,8
RL # 8/2	Mg	Mg (EDTA)	Na	Fe	Mn	Zn	Ca	Ca (EDTA)	pH	H ₂ S	Alkalinität	SO ₄	Chlorinität
Tiefe (cm)	(mM)	(mM)	(mM)	µM	µM	µM	µM	mM		(mg/l)	(M)	mM	g/l
0-1	24,32	34,27	280	66,28	0,00	0,00	0,00	7,09	7,27	n.n.	n.n.	21,0	12,8
1-2	24,49	33,40	281	30,92	0,35	2,84	6,36	7,20	6,97	n.n.	n.n.	18,4	12,7
2-3	n.n.	29,57	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	6,64	6,80	n.n.	n.n.	17,0	11,6
3-4	23,87	32,41	287	17,10	1,47	2,69	6,34	7,01	6,63	n.n.	n.n.	19,1	12,5
4-5	23,05	31,06	265	85,43	6,33	3,14	6,36	6,93	6,66	n.n.	n.n.	18,5	11,8
5-6	23,29	31,50	276	15,67	14,54	2,72	6,69	7,22	6,73	n.n.	n.n.	19,2	12,3
6-7	23,05	31,13	270	7,38	11,98	2,51	6,29	7,18	6,70	n.n.	n.n.	19,9	12,6
7-8	22,92	35,97	273	7,29	13,69	2,58	6,41	8,31	6,81	n.n.	n.n.	23,6	14,5
RL # 8/4	Mg	Mg (EDTA)	Na	Fe	Mn	Zn	Ca	Ca (EDTA)	pH	H ₂ S	Alkalinität	SO ₄	Chlorinität
Tiefe (cm)	(mM)	(mM)	(mM)	µM	µM	µM	µM	mM		(mg/l)	(M)	mM	g/l
0-1	24,03	34,05	274	6,79	2,58	2,72	6,14	6,87	7,27	n.n.	n.n.	22,8	12,6
1-2	23,83	33,11	275	2,74	37,22	2,57	6,06	7,02	7,16	n.n.	n.n.	20,5	12,5
2-3	23,62	33,01	269	1,65	25,30	2,63	6,06	6,81	6,94	n.n.	n.n.	19,1	12,3
3-4	21,85	29,83	252	4,57	28,43	2,39	5,56	6,08	6,97	n.n.	n.n.	18,0	11,1
4-5	23,46	32,52	257	6,12	18,26	2,77	6,04	7,02	6,99	n.n.	n.n.	21,7	12,6
5-6	n.n.	6,55	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	1,36	7,01	n.n.	n.n.	5,1	3,1
6-7	n.n.	32,15	265	14,88	30,09	3,04	6,01	6,92	7,00	n.n.	n.n.	18,5	12,2
RL # 4/4	Mg	Mg (EDTA)	Na	Fe	Mn	Zn	Ca	Ca (EDTA)	pH	H ₂ S	Alkalinität	SO ₄	Chlorinität
Tiefe (cm)	(mM)	(mM)	(mM)	µM	µM	µM	µM	mM		(mg/l)	(M)	mM	g/l
0-1	25,10	33,55	275	1,38	102,88	5,47	6,19	7,05	6,98	n.n.	0,004	18,9	12,6
1-2	24,12	33,40	273	56,63	30,56	2,86	6,19	7,08	6,53	n.n.	0,003	20,1	12,6
2-3	24,40	33,81	275	82,86	17,09	4,62	6,41	7,19	6,34	n.n.	0,003	17,8	12,5
3-4	24,32	33,28	274	78,19	13,96	5,02	6,51	7,35	6,35	n.n.	0,003	18,9	12,6
4-5	24,28	32,92	269	72,68	13,60	2,81	6,61	7,60	6,50	n.n.	0,003	19,4	12,6
5-6	24,61	32,64	277	53,64	15,64	4,77	6,79	7,84	6,56	n.n.	0,004	18,0	12,6
6-7	24,24	32,58	271	43,12	18,33	5,34	6,96	7,78	6,74	n.n.	0,004	19,1	12,4
7-8	24,61	31,87	280	40,32	24,37	6,93	7,34	8,17	6,85	n.n.	0,004	18,5	12,4
8-9	24,32	31,33	275	30,76	30,16	2,65	7,49	8,36	6,84	n.n.	0,004	18,2	12,4
9-10	23,70	31,08	277	40,00	31,60	5,75	7,26	8,17	6,86	n.n.	0,005	18,6	12,2
10-12	23,17	30,61	264	41,49	34,40	4,22	7,01	8,33	6,95	n.n.	0,005	17,5	12,1

Tabelle 6: Die Konzentration von Al, Fe, Mg, Ca, K, S, TC, TIC, P, Mn, Zn, Pb, Mo, Ni, Cr, Cu, Li, Co und Cd in der Festphase des Sedimentes.

RL 9/2	Al	Fe	Mg	Ca	K	S	TC	TIC	P	Mn	Zn	Pb	Mo	Ni	Cr	Cu	Li	Co	Cd
cm	%								ppm										
0-1	4,90	3,02	1,16	0,82	2,28	0,50	5,12	0,020	1980	803	154	109	19,7	33,5	64,3	34,7	33,5	16,9	1,07
1-2	4,89	3,53	0,96	0,75	2,29	0,38	4,58	0,007	1506	380	144	102	17,9	30,1	66,4	34,9	31,1	15,8	1,26
2-3	4,77	2,21	0,86	0,61	2,33	0,39	4,40	0,003	1047	228	152	96	18,9	30,1	67,0	33,5	30,2	15,4	0,98
3-4	4,95	2,37	0,90	0,57	2,38	0,48	4,61	0,001	1022	213	172	108	19,6	31,2	71,1	37,8	33,4	16,6	1,10
4-5	5,01	2,56	0,91	0,56	2,35	0,80	4,90	0,002	999	228	185	113	21,0	33,7	69,1	37,0	33,2	18,1	1,44
5-6	5,04	2,92	0,94	0,55	2,32	1,16	4,68	0,002	993	235	198	118	21,3	36,0	72,1	40,2	35,0	18,8	1,59
6-7	5,02	2,91	0,91	0,58	2,31	1,25	4,30	0,002	959	248	200	119	21,3	34,0	70,8	37,6	33,4	17,6	1,56
7-8	4,88	2,74	0,95	0,66	2,23	1,02	4,38	0,002	944	253	202	120	19,7	31,0	61,9	35,4	32,7	16,8	1,39
8-9	4,95	2,57	1,01	0,74	2,23	0,76	4,46	0,008	918	255	196	124	19,6	31,9	66,0	35,6	33,1	16,5	1,35
9-10	4,91	2,53	0,99	0,78	2,22	0,91	4,30	0,115	842	253	187	112	19,0	29,6	65,1	33,9	32,3	16,3	1,32
10-12	5,54	3,47	1,19	0,79	2,32	1,14	4,18	0,009	990	373	267	103	22,7	41,4	77,9	53,0	39,5	18,5	1,46
12-14	4,41	2,03	0,83	0,87	2,13	0,59	3,20	0,010	731	267	162	96	15,7	23,1	57,5	25,3	25,2	15,2	0,92
14-16	4,87	2,72	1,01	0,88	2,19	1,18	4,10	0,014	790	307	202	113	19,5	29,3	63,5	33,3	30,6	16,8	1,28
16-18	4,75	2,69	0,94	0,86	2,11	1,23	3,69	0,038	754	315	200	106	19,3	28,3	59,7	30,9	29,6	18,7	1,26
18-20	4,57	2,63	0,87	0,75	2,10	1,30	4,10	0,005	703	311	154	80	19,9	27,9	58,1	26,5	27,4	18,1	1,02
20-22	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	1,45	3,98	0,010	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
22-24	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	1,08	4,35	0,08	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
24-26	4,71	2,50	0,98	0,84	2,25	0,94	3,90	0,042	781	393	126	77	20,9	28,8	61,0	23,2	30,5	16,8	0,90
26-28	4,90	2,89	1,05	0,84	2,20	1,29	3,81	0,049	831	505	130	77	21,9	31,3	48,3	25,2	32,4	17,6	0,98
28-30	4,57	2,57	0,93	0,78	2,13	1,17	4,30	0,021	791	481	111	67	18,4	28,9	60,7	22,7	29,6	16,7	0,93
30-32	4,67	2,64	0,95	0,78	2,16	1,00	3,77	0,086	796	480	114	68	20,3	28,9	64,9	22,8	30,6	17,2	0,98
32-34	4,53	2,59	0,94	0,80	2,17	1,00	3,75	0,025	771	482	109	62	19,9	28,3	61,7	22,1	30,3	16,9	0,86
34-36	4,54	3,00	0,96	0,76	2,18	1,65	3,88	0,023	758	597	92	51	22,0	29,5	62,2	20,1	30,1	16,9	0,90
36-38	4,89	3,07	1,03	0,83	2,13	1,66	4,17	0,022	775	641	103	60	23,5	30,2	65,4	22,0	30,1	17,4	0,92
38-40	4,96	3,20	1,08	0,73	2,25	1,62	4,97	0,008	841	665	107	52	21,6	34,3	69,6	22,9	36,0	18,1	0,94
RL 8/4																			
0-1	4,28	2,51	0,97	1,29	1,98	0,62	4,93	0,01	1283	1616	146	85	17,0	30,5	55,6	30,9	26,9	16,6	1,02
1-2	4,52	2,73	0,91	1,07	2,07	1,33	3,78	0,11	882	467	123	68	18,0	27,3	54,9	25,6	27,3	16,7	0,94
2-3	4,48	3,09	0,91	0,90	2,05	1,80	3,52	0,05	775	344	111	60	16,4	28,9	58,3	24,7	29,1	16,3	0,90
3-4	4,77	3,73	0,95	0,86	2,20	2,47	3,56	0,04	762	288	108	63	22,3	33,2	63,9	23,1	32,0	18,5	1,80
4-5	5,18	4,54	1,08	0,79	2,27	3,30	3,80	0,04	752	252	105	59	26,2	41,6	72,9	23,8	36,8	19,5	1,37
5-6	5,42	4,74	1,16	0,79	2,28	3,46	4,20	0,06	787	264	111	62	196,2	47,1	71,0	25,4	42,5	20,1	1,41
6-7	5,87	4,91	1,25	0,74	2,40	3,43	3,20	0,08	750	242	119	60	206,0	61,8	94,2	25,7	51,9	23,6	1,53
7-8	8,50	3,98	1,68	0,55	2,92	0,50	1,13	0,10	642	203	160	70	33,9	103,0	148,0	38,2	89,2	29,7	1,35
RL 8/2																			
0-1	4,60	2,30	1,11	1,23	2,11	0,37	4,56	0,14	1341	1177	132	101	19,1	32,4	63,7	31,4	29,9	16,5	1,07
1-2	4,68	2,18	1,07	1,16	2,18	0,30	4,44	0,12	1056	386	170	114	19,8	29,6	64,6	34,3	31,2	15,8	1,39
2-3	5,04	2,29	1,06	1,14	2,27	0,38	4,96	0,12	984	263	259	129	21,2	34,4	69,8	46,8	32,9	17,7	1,55
3-4	5,04	2,46	0,98	0,91	2,30	0,55	4,28	0,07	907	233	228	121	108,0	34,0	69,7	34,7	32,8	19,2	1,37
4-5	4,94	2,64	0,96	0,77	2,30	0,79	3,57	0,03	859	225	201	111	21,9	32,9	69,2	31,6	32,7	21,8	1,27
5-6	5,00	2,95	0,93	0,73	2,29	1,23	3,39	0,01	815	221	149	85	22,5	32,7	61,2	27,4	32,3	21,1	1,46
6-7	4,78	3,13	0,89	0,74	2,22	1,64	3,53	0,01	760	221	117	65	21,8	31,5	62,3	24,1	30,3	18,7	1,06
7-8	4,95	3,41	0,94	0,74	2,24	1,94	3,60	0,02	787	223	119	64	23,2	33,4	68,2	25,2	32,2	18,6	1,02
RL 4/4																			
0-1	4,91	2,66	1,03	0,63	2,21	0,54	5,68	0,013	1379	728	174	125	19,1	33,1	67,3	39,2	34,2	17,7	1,06
1-2	4,83	2,45	0,88	0,57	2,26	0,73	4,56	0,004	1016	250	172	117	18,7	33,2	66,4	37,1	31,4	17,5	1,29
2-3	4,68	2,55	0,79	0,55	2,16	0,98	3,77	0,004	855	219	158	104	17,9	30,7	65,3	32,2	28,4	17,5	1,33
3-4	5,59	3,41	1,11	0,64	2,56	1,39	5,37	0,004	1042	270	205	134	21,4	38,0	79,7	45,8	39,7	21,3	1,53
4-5	5,15	3,05	1,00	0,72	2,26	1,29	4,51	0,004	937	223	179	117	18,4	34,3	62,9	38,4	31,5	18,5	1,29
5-6	4,88	3,02	1,02	0,98	2,40	n.n.	4,52	0,075	934	240	206	120	19,3	33,4	65,2	39,6	33,4	20,0	1,33
6-7	5,09	2,90	0,97	0,97	2,40	1,30	4,25	0,04	857	240	184	110	19,2	29,6	64,1	34,6	31,2	18,2	1,17
7-8	4,96	2,83	0,88	1,93	2,46	1,02	3,44	0,322	860	253	170	97	17,9	25,2	41,7	31,0	28,8	16,6	0,94
8-9	5,21	2,44	0,91	1,16	2,41	0,81	3,13	0,067	870	237	175	90	19,0	26,7	46,4	27,2	33,0	17,7	0,84
9-10	5,54	2,67	0,95	0,88	2,54	0,86	3,14	0,009	808	249	165	85	18,6	29,1	65,8	28,3	31,4	20,9	0,86
10-12	4,60	2,55	0,82	0,91	2,29	1,05	2,77	0,023	742	235	116	67	18,7	25,1	56,6	22,1	26,5	20,4	1,47

II Mn-Fe-Akkumulate

II.I. ICP-OES Daten von Mn-Fe-Akkumulaten

Tabelle 7: MB 4 mit ICP-OES.

Probe	Tiefe	Mn	Fe	Mg	Al	K	Ca	P	Zn	Pb	Cu	Cd	Ni	Cr	Li	Co	Mo
Profil 1	(cm)	%	%	%	%	%	%	%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
MB 4-1	0-0,2	18,0	19,5	1,30	0,75	0,80	2,04	2,62	1616	n.n.	n.n.	12,3	94		13,9	234	187
MB 4-2	0,2-0,35	19,9	17,9	1,36	0,79	n.n.	1,93	1,98	850	n.n.	23,1	12,2	76	75	33,2	129	184
MB 4-3	0,35-0,4	14,9	23,6	1,22	0,70	0,60	1,95	2,39	451	n.n.	22,3	18,6	65	57	21,4	108	94
MB 4-4	0,4-0,5	18,4	20,4	1,35	0,68	0,78	1,93	2,07	n.n.	68	19,7	12,8	59	70	44,2	93	138
MB 4-5	0,5-0,6	19,2	17,4	1,29	0,56	0,71	1,72	1,76	220	57	0,8	10,1	16	73	30,7	85	169
MB 4-6	0,6-0,7	26,2	15,1	1,53	0,68	0,91	1,85	1,46	229	n.n.	7,5	5,1	61	100	1,9	97	248
MB 4-7	0,7-0,8	21,6	17,1	1,39	0,74	0,85	1,85	1,72	174	n.n.	22,1	7,6	51	83	8,5	81	223
MB 4-8	0,8-1	24,7	14,3	1,46	0,84	n.n.	1,80	1,44	159	n.n.	22,7	8,2	29	94	10,1	83	260
MB 4-9	1-1,1	22,5	16,4	1,35	0,83	0,93	1,79	1,61	230	n.n.	28,0	8,8	81	87	10,4	88	202
MB 4-10	1,1-1,2	21,6	17,5	1,34	0,70	0,84	1,75	1,66	177	n.n.	16,4	7,2	76	86	n.n.	82	162
MB 4-11	1,2-1,4	18,1	20,5	1,21	0,73	0,71	1,80	1,90	318	n.n.	22,2	8,6	55	71	n.n.	85	32
MB 4-12	1,4-1,45	21,7	18,6	1,29	0,63	n.n.	1,81	1,69	186	n.n.	7,7	9,9	59	84	7,8	93	149
MB 4-13	1,45-1,5	17,7	21,5	1,19	0,61	0,64	1,84	2,01	273	n.n.	25,0	8,7	51	68	n.n.	75	80
MB 4-14	1,5-1,55	23,3	15,4	1,30	0,77	n.n.	1,72	1,49	379	n.n.	21,9	8,8	63	89	n.n.	93	143
MB 4-15	1,55-1,7	24,9	15,4	1,32	0,65	n.n.	1,70	1,30	202	n.n.	16,7	n.n.	63	98	n.n.	88	118
MB 4-16	1,7-1,8	28,2	12,4	1,36	0,64	n.n.	1,56	0,97	158	n.n.	17,2	5,3	28	109	n.n.	83	171
MB 4-17	1,8-2	31,5	9,9	1,45	0,69	1,03	1,53	0,85	256	43	30,5	n.n.	93	117	6,6	103	220
MB 4-18	2-2,2	32,5	9,2	1,44	0,71	1,02	1,46	0,75	182	29	25,3	3,8	91	123	5,1	98	210
MB 4-19	2,2-2,3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
MB 4-20	2,3-2,5	25,6	11,7	1,24	0,81	0,98	1,49	1,08	159	43	18,0	n.n.	73	98	1,4	97	118
MB 4-21	2,5-2,6	29,0	12,6	1,34	0,72	0,98	1,53	1,01	197	41	22,0	6,4	82	109	6,5	97	155
MB 4-22	2,6-2,9	34,2	8,7	1,38	0,66	1,05	1,36	0,58	162	54	23,2	n.n.	9	124	4,3	83	184
MB 4-23	2,9-3,1	32,1	9,6	1,36	0,77	1,08	1,34	0,72	223	56	28,4	n.n.	134	120	4,9	99	169
MB 4-24	3,1-3,45	34,6	8,0	1,35	0,80	1,19	1,23	0,54	213	79	31,6	6,1	127	130	4,1	12	206
MB 4-25	3,45-3,75	32,7	7,7	1,26	0,78	1,11	1,17	0,58	216	41	30,9	2,4	129	124	1,5	118	193
MB 4-26	3,75-4,05	24,6	11,0	1,17	1,02	1,03	1,31	0,95	315	51	43,1	13,7	125	97	n.n.	137	153
MB 4-27	4,05-4,4	30,0	8,8	1,22	0,87	1,06	1,23	0,73	268	42	37,2	8,2	125	106	2,5	110	180
Profil 3																	
MB 4-28	0-0,15	19,7	17,0	1,35	0,85	0,84	1,85	2,06	1180	102	27,2	10,3	92	75	36,1	153	201
MB 4-29	0,15-0,25	18,7	20,8	1,34	0,73	0,74	1,88	1,92	446	24	25,7	10,6	88	70	48,8	119	159
MB 4-30	0,25-0,3	16,9	20,5	1,24	0,71	0,72	1,85	2,12	631	77	26,2	13,8	93	70	35,6	110	133
MB 4-31	0,3-0,4	28,0	13,4	1,71	0,70	0,96	1,88	1,31	216	13	25,1	n.n.	104	106	79,3	102	275
MB 4-32	0,4-0,5	24,4	14,9	1,51	0,78	0,89	1,88	1,35	257	n.n.	35,8	4,7	95	93	47,8	88	201
MB 4-33	0,5-0,8	22,5	15,7	1,45	0,73	0,90	1,92	1,57	189	59	17,6	8,5	66	85	29,5	87	207
MB 4-34	0,8-0,95	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
MB 4-35	0,95-1,1	19,1	20,8	1,27	0,69	0,69	1,87	2,14	173	n.n.	24,2	n.n.	63	74	n.n.	70	157
MB 4-36	1,1-1,2	21,6	18,8	1,22	0,58	0,77	1,74	1,81	176	n.n.	22,5	7,0	22	89	6,9	72	169
MB 4-37	1,2-1,3	21,9	17,1	1,22	0,71	0,81	1,72	1,74	159	58	15,9	9,1	58	83	2,6	79	139
MB 4-38	1,3-1,5	23,4	14,9	1,17	0,68	0,89	1,58	1,53	183	73	16,0	8,5	52	88	2,3	65	179
MB 4-39	1,5-1,65	23,2	14,3	1,18	0,84	0,96	1,57	1,45	111	n.n.	15,1	5,8	70	91	3,0	70	164
MB 4-40	1,65-1,85	23,2	16,0	1,22	0,65	0,84	1,63	1,54	284	54	16,4	7,6	65	90	2,3	87	158
MB 4-41	1,85-1,9	27,4	12,6	1,28	0,68	0,92	1,54	1,14	182	60	14,0	4,2	74	108	n.n.	85	181
MB 4-42	1,9-2	25,8	14,4	1,26	0,59	0,88	1,56	1,31	217	52	13,7	3,6	45	101	2,6	93	167
MB 4-43	2-2,15	28,0	11,7	1,28	0,64	0,94	1,51	1,10	279	69	18,0	1,6	80	109	6	99	210
MB 4-44	2,15-2,4	30,5	10,3	1,27	0,59	0,97	1,37	0,82	156	n.n.	15,6	5,9	91	118	n.n.	69	220
MB 4-45	2,4-2,5	30,4	10,1	1,30	0,63	0,92	1,41	0,79	177	n.n.	31,1	10,5	115	117	n.n.	83	217
MB 4-46	2,5-2,8	32,1	6,7	1,18	0,63	1,08	1,19	0,61	114	54	15,0	4,0	71	128	3,8	69	241
MB 4-47	2,8-3	29,9	7,1	1,14	0,58	1,09	1,02	0,57	135	57	20,0	19,3	43	112	6,3	72	219
MB 4-48	3-3,25	30,8	10,1	1,21	0,58	1,11	1,16	0,82	149	60	21,0	5,5	48	120	1,1	112	188
MB 4-49	3,25-4,7	29,4	10,9	1,19	0,72	1,09	1,22	0,76	296	84	25,0	14,4	95	112	n.n.	144	167

Fortsetzung Tab. 7

Profil 5																		
MB 4-50	0-0,1	17,0	19,7	1,22	0,75	0,79	1,87	2,38	969	94	23,8	16,0	66	64	16,8	151	169	
MB 4-51	0,1-0,2	19,7	21,0	1,35	0,75	0,87	1,87	2,01	296	71	28,4	9,9	67	74	25,2	107	156	
MB 4-52	0,2-0,3	21,6	17,7	1,34	0,82	0,98	1,85	1,79	322	64	29,2	12,6	85	82	25,7	113	193	
MB 4-53	0,3-0,50	20,8	18,1	1,29	0,71	0,91	1,79	1,85	231	56	21,7	11,9	69	79	14,7	90	193	
MB 4-54	0,5-0,6	27,2	21,6	1,57	0,89	1,14	2,08	2,11	301	103	37,7	10,5	108	105	n.n.	131	229	
MB 4-55	0,6-0,75	23,3	16,5	1,3	0,93	1,09	1,73	1,64	224	42	26,3	6,8	72	88	n.n.	89	239	
MB 4-56	0,75-0,8	22,6	16,3	1,27	0,90	1,05	1,75	1,65	288	80,2	25,0	10,1	78	87	6,7	91	205	
MB 4-57	0,8-0,9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
MB 4-58	0,9-1,05	18,9	19,8	1,16	0,74	0,89	1,74	1,99	225	89	20,8	2,3	52	71	n.n.	87	133	
MB 4-59	1,05-1,3	22,4	16,4	1,23	0,84	0,98	1,71	1,69	204	131	14,3	9,7	58	84	3,1	80	140	
MB 4-60	1,3-1,4	24,3	15,6	1,28	0,81	0,99	1,59	1,55	121	71	14,2	n.n.	49	92	n.n.	70	130	
MB 4-61	1,4-1,5	23,1	15,3	1,19	0,73	0,94	1,59	1,52	248	64	15,4	8,3	46	88	n.n.	81	148	
MB 4-62	1,5-1,6	27,4	14,8	1,33	0,71	1,01	1,61	1,31	209	35	19,3	6,1	72	102	n.n.	93	148	
MB 4-63	1,6-1,9	32,4	10,8	1,32	0,59	1,12	1,32	0,86	103	63	14,9	1,3	53	125	1,2	73	198	
MB 4-64	1,9-2	28,8	12,2	1,3	0,76	1,05	1,34	0,96	224	26	20,2	1,0	98	110	1,4	112	164	
MB 4-65	2-2,05	27,9	12,0	1,27	0,76	1,02	1,33	1,01	336	144	35,1	9,7	129	107	n.n.	152	141	
MB 4-66	2,05-2,2	28,2	11,6	1,29	0,87	1,16	1,52	0,93	260	113	26,3	1,9	103	104	8,5	121	162	
MB 4-67	2,2-2,8	29,6	5,0	1,14	0,93	1,31	0,95	0,36	162	67	25,4	3,7	119	115	4,0	81	169	
MB 4-68	2,8-3	28,0	8,8	1,28	1,02	1,16	1,07	0,70	225	n.n.	32,7	18,3	93	108	n.n.	121	144	
MB 4-69	3-3,1	29,6	8,8	1,21	0,98	1,19	1,23	0,69	267	n.n.	32,8	10,5	136	116	n.n.	145	155	
MB 4-70	3,1-3,4	15,2	4,7	0,65	0,56	0,65	0,73	0,46	143	n.n.	7,3	10,4	61	59	n.n.	64	75	

Tabelle 8: MB 9 mit ICP-OES.

Probe	Tiefe	Mn	Fe	Mg	Al	K	Ca	P	Zn	Pb	Cu	Cd	Ni	Cr	Li	Co	Mo
Profil 3	(cm)	%	%	%	%	%	%	%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
MB 9-1	0-0,05	20,6	14,3	1,31	1,09	0,88	1,53	1,78	1333	99	29,2	11,6	111	80	4,0	183	116
MB 9-2	0,05-0,1	16,6	20,2	1,23	0,90	0,76	1,53	1,84	623	70	29,1	13,8	72	65	n.n.	120	99
MB 9-3	0,1-0,2	14,3	23,0	1,25	0,71	0,63	1,69	2,27	325	50	22,0	15,7	69	54	n.n.	114	55
MB 9-4	0,2-0,4	20,9	17,0	1,34	0,77	0,79	1,60	1,65	172	49	19,5	9,3	69	82	n.n.	94	86
MB 9-5	0,4-0,5	23,8	16,1	1,44	0,77	0,81	1,56	1,44	225	74	20,7	9,2	90	95	1,1	103	111
MB 9-6	0,5-0,6	11,1	24,9	1,09	0,57	0,01	1,59	2,31	275	56	15,0	17,5	35	44	1,0	66	39
MB 9-7	0,6-0,7	21,3	18,2	1,31	0,67	0,75	1,58	1,81	188	67	17,3	n.n.	51	83	n.n.	80	80
MB 9-8	0,7-0,8	20,4	17,1	1,21	0,72	0,78	1,46	1,67	175	61	12,4	11,3	60	79	2,1	71	76
MB 9-9	0,8-1	20,7	18,8	1,25	0,62	0,74	1,51	1,75	216	96	12,8	12,0	64	83	n.n.	64	82
MB 9-10	1-1,3	22,9	15,1	1,24	0,62	0,78	1,39	1,53	151	55	15,8	9,8	59	91	n.n.	70	81
MB 9-11	1,3-1,4	20,1	16,6	1,21	0,73	0,79	1,45	1,58	152	66	13,5	0,9	62	80	n.n.	64	66
MB 9-12	1,4-1,65	19,7	17,2	1,18	0,73	0,75	1,41	1,57	176	64	n.n.	11,7	75	79	1,8	75	57
MB 9-13	1,65-1,9	26,3	13,5	1,28	0,77	0,83	1,30	1,07	186	76	2,7	6,4	88	104	2,3	93	86
MB 9-14	1,9-2,2	23,6	14,5	1,24	0,71	0,8	1,32	1,23	141	49	n.n.	1,2	82	93	1,2	85	93
MB 9-15	2,2-2,25	20,1	17,4	1,19	0,71	0,74	1,33	1,37	173	10	17,1	9,4	73	80	n.n.	102	60
MB 9-16	2,25-2,4	24,6	13,4	1,22	0,70	0,82	1,24	1,01	150	54	17,6	8,3	89	98	3,1	108	82
MB 9-17	2,4-2,75	26,0	12,6	1,25	0,64	0,79	1,21	0,92	154	44	19,8	7,1	95	101	n.n.	114	86
MB 9-18	2,75-2,9	25,8	13,8	1,22	0,63	0,81	1,20	0,86	137	62	20,4	2,4	99	103	n.n.	108	86
MB 9-19	2,9-3,1	26,5	12,3	1,23	0,55	0,75	1,16	0,80	130	46	18,5	6,2	91	103	1,5	121	77
MB 9-20	3,1-3,3	25,8	14,5	1,24	0,55	0,75	1,13	0,79	122	21	20,0	n.n.	90	100	4,8	118	75
MB 9-21	3,3-3,5	27,2	11,8	1,21	0,58	0,82	1,04	0,60	103	35	17,4	4,3	94	106	1,0	109	82
Profil 5																	
MB 9-22	0-0,2	16,6	16,5	1,15	1,05	0,87	1,58	1,84	868	99	27,3	12,7	80	63	6,2	164	110
MB 9-23	0,2-0,35	8,7	22,0	1,00	6,57	0,55	1,69	2,48	358	50	12,8	13,1	36	32	3,1	78	41
MB 9-24	0,35-0,5	18,1	17,5	1,24	0,73	0,77	1,71	1,83	232	65	14,8	12,3	56	66	6,2	84	135
MB 9-25	0,5-0,6	19,2	17,2	1,29	0,84	0,83	1,72	1,71	241	48	19,1	11,4	63	72	7,2	76	114
MB 9-26	0,6-0,7	20,4	15,3	1,28	0,74	0,85	1,66	1,54	160	42	14,8	10,3	51	78	9,3	75	132
MB 9-27	0,6-0,7	20,4	15,3	1,28	0,74	0,85	1,66	1,54	160	42	14,8	10,3	51	78	9,3	75	132
MB 9-27	0,7-0,85	19,5	18,3	1,34	0,74	0,83	1,78	1,80	198	50	14,7	1,3	56	74	3,4	79	118
MB 9-28	0,85-1	17,3	19,8	1,18	0,71	0,77	1,60	1,93	191	61	10,0	11,9	57	65	3,6	69	91
MB 9-29	1-1,15	20,4	18,1	1,27	0,70	0,83	1,89	1,84	194	76	11,5	9,9	41	80	5,4	71	98
MB 9-30	1,15-1,3	24,1	15,0	1,30	0,73	0,96	1,50	1,47	148	46	18,2	7,6	59	86	5,5	71	108
MB 9-31	1,3-1,6	20,5	16,7	1,20	0,74	0,87	1,52	1,66	148	41	14,3	1,2	56	76	3,0	68	74
MB 9-32	1,6-1,8	26,9	27,6	1,81	1,24	1,22	1,57	2,73	190	76	26,3	13,1	78	70	6,5	75	53
MB 9-33	1,8-1,9	22,0	15,5	1,21	0,75	0,88	1,44	1,42	191	44	18,1	0,9	79	84	6,0	81	75
MB 9-34	1,9-2,1	21,6	15,4	1,21	0,79	0,85	0,04	0,01	182	64	18,1	1,7	81	81	4,1	89	69
MB 9-35	2,1-2,2	21,6	15,4	1,20	0,72	0,85	1,43	1,26	184	48	15,4	9,5	85	81	5,7	101	67
MB 9-36	2,2-2,35	23,0	15,5	1,20	0,71	0,86	1,32	1,12	151	44	26,3	3,9	71	87	6,1	111	67
MB 9-37	2,35-2,5	23,8	13,8	1,16	0,77	0,89	1,26	1,06	176	45	17,2	6,9	90	89	6,4	111	87
MB 9-38	2,5-2,6	24,0	15,1	1,18	0,68	0,87	1,24	1,14	169	31	18,9	7,9	72	93	6,1	117	88
MB 9-39	2,6-2,8	24,6	15,1	1,22	0,62	0,83	1,26	1,04	164	60	18,7	7,7	98	94	4,0	116	78
MB 9-40	2,8-3	23,8	14,6	1,15	0,66	0,83	1,15	1,03	159	63	20,0	8,0	80	90	3,9	140	75
MB 9-41	3-3,2	20,9	14,0	1,08	0,67	0,78	1,20	1,10	145	44	16,1	9,8	75	78	4,6	110	65
Profil 7																	
MB 9-42	0-0,05	18,1	15,0	1,18	1,09	0,97	1,57	1,70	1065	105	28,9	11,0	97	68	9,4	167	157
MB 9-43	0,05-0,2	15,2	19,1	1,05	0,82	0,77	1,60	1,96	477	64	19,6	15,2	72	58	7,5	117	115
MB 9-44	0,2-0,25	13,5	21,9	1,06	0,73	0,67	1,70	2,16	272	22	13,9	15,5	48	52	n.n.	95	86
MB 9-45	0,25-0,4	19,9	18,1	1,23	0,70	0,84	1,80	1,80	214	48	17,4	12,5	53	81	8,4	80	181
MB 9-46	0,4-0,5	17,7	18,3	1,18	0,68	0,80	1,72	1,95	215	40	12,9	14,2	40	67	3,8	78	139
MB 9-47	0,5-0,7	16,9	41,3	1,14	0,60	0,80	1,62	1,83	171	21	14,0	13,4	109	74	4,5	75	142
MB 9-48	0,7-1	13,6	21,3	1,05	0,58	0,73	1,53	2,01	203	61	10,6	11,4	29	60	2,2	55	88
MB 9-49	1-1,1	13,3	24,3	1,02	0,59	0,67	1,56	2,14	220	69	11,3	14,5	37	56	5,2	54	71
MB 9-50	1,1-1,2	16,1	n.n.	1,11	0,63	0,74	1,50	1,83	203	75	10,7	14,5	48	69	2,9	58	69
MB 9-51	1,2-1,45	20,1	14,4	1,19	0,63	0,85	1,47	1,39	124	60	11,6	9,5	45	91	2,5	65	105

Fortsetzung Tab. 8

MB 9-52	1,45-1,55	14,6	18,5	1,02	0,76	0,79	1,43	1,75	216	89	11,3	14,4	59	63	4,6	64	56
MB 9-53	1,55-1,7	19,2	16,0	1,14	0,80	0,89	1,41	1,46	174	66	13,3	12,3	57	86	5,2	66	87
MB 9-54	1,7-1,8	15,4	17,5	1,05	1,00	0,79	1,47	1,53	175	54	10,7	13,2	55	64	4,8	77	61
MB 9-55	1,8-2,1	17,8	16,9	1,04	0,75	0,78	1,26	1,30	165	57	12,1	12,7	77	76	3,0	132	63
MB 9-56	2,1-2,4	17,3	21,4	1,07	0,79	0,83	1,39	1,59	223	68	15,0	12,2	80	76	4,2	176	48

Tabelle 9: MB 10 mit ICP-OES.

Probe	Tiefe	Mn	Fe	Mg	Al	K	Ca	P	Zn	Pb	Cu	Cd	Ni	Cr	Li	Co	Mo
Profil 1	(cm)	%	%	%	%	%	%	%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
MB 10-1	0-0,2	20,0	15,2	1,25	1,17	0,94	1,80	1,47	1617	n.n.	31,3	n.n.	129	82	42,3	216	209
MB 10-2	0,2-0,4	13,4	21,0	1,11	0,85	0,73	1,78	2,05	570	71	18,9	14,7	72	55	41,0	105	111
MB 10-3	0,4-0,5	15,3	18,0	1,16	0,82	0,82	1,80	1,96	550	70	20,1	0,5	70	64	67,0	87	153
MB 10-4	0,5-0,6	20,5	12,4	1,35	1,28	1,13	1,70	1,07	527	71	33,8	n.n.	130	88	91,7	106	213
MB 10-5	0,6-0,8	29,7	9,8	1,48	0,75	1,06	1,60	0,65	156	n.n.	24,5	4,1	101	n.n.	87,3	113	219
MB 10-6	0,8-0,9	28,4	10,7	1,45	0,76	1,00	1,68	0,81	172	44	23,4	5,4	96	123	104,1	78	203
MB 10-7	0,9-1	25,7	10,7	1,38	0,90	1,07	1,57	0,80	420	55	28,8	1,7	121	109	87,1	84	220
MB 10-8	1-1,2	24,1	11,6	1,34	0,76	1,05	1,52	0,94	212	61	24,3	n.n.	110	107	85,5	81	214
MB 10-9	1,2-1,4	23,2	12,9	1,29	0,73	0,99	1,54	1,03	201	45	24,0	2,1	101	101	85,5	82	210
MB 10-10	1,4-1,7	23,7	13,8	1,20	0,62	0,86	1,59	1,10	144	n.n.	15,0	8,0	53	103	72,2	90	170
MB 10-11	1,7-2,1	25,4	11,7	1,23	0,70	0,97	1,48	0,89	112	49	12,7	2,4	62	109	68,0	97	161
MB 10-12	2,1-2,5	26,2	8,9	1,21	0,64	0,98	1,28	0,70	101	50	14,0	5,2	57	115	53,1	86	193
Profil 5																	
MB 10-13	0-0,1	17,4	13,0	1,15	1,25	1,02	1,62	1,51	2077	108	39,5	11,3	160	79	42,3	205	209
MB 10-14	0,1-0,2	12,2	21,5	1,05	0,70	n.n.	1,69	2,37	356	84	3,7	n.n.	41	36	36,8	90	111
MB 10-15	0,2-0,5	18,5	12,9	1,23	0,98	1,01	1,49	1,31	395	n.n.	22,3	n.n.	88	56	75,3	87	153
MB 10-16	0,5-0,7	20,7	10,6	1,21	1,02	1,09	1,44	0,96	347	53	26,5	n.n.	112	71	74,0	86	213
MB 10-17	0,7-0,8	25,9	9,4	1,27	0,72	1,07	1,41	0,77	173	53	16,8	n.n.	82	87	69,8	82	219
MB 10-18	0,8-0,9	24,2	8,2	1,24	0,95	1,14	1,41	0,65	477	n.n.	31,8	2,0	142	n.n.	77,9	78	203
MB 10-19	0,9-1,1	25,9	7,6	1,33	0,77	1,10	1,42	0,56	120	44	17,5	n.n.	83	101	103,2	59	220
MB 10-20	1,1-1,3	25,5	8,5	1,32	0,70	1,04	1,40	0,62	129	6	19,0	n.n.	93	91	89,3	60	214
MB 10-21	1,3-1,6	20,7	12,2	1,27	0,93	1,05	1,44	0,84	342	54	28,8	n.n.	129	87	83,8	73	211
MB 10-22	1,6-1,8	21,0	9,7	1,20	1,07	1,07	1,38	0,67	265	64	30,6	n.n.	148	87	72,3	75	170
MB 10-23	1,8-2,2	21,7	8,1	1,23	1,14	1,13	1,35	0,46	154	53	25,6	2,0	94	93	75,6	68	161
MB 10-24	2,2-2,7	22,2	9,8	1,14	0,76	0,93	1,25	0,66	96	48	12,5	1,6	55	94	48,4	80	194
Profil 8																	
MB 10-25	0-0,2	17,7	12,4	1,14	1,09	0,96	1,47	1,38	1274	81	26,8	2,5	103	75	62,3	160	210
MB 10-26	0,2-0,4	13,6	15,4	1,06	1,04	0,89	1,50	1,65	640	74	22,1	n.n.	83	57	53,7	89	139
MB 10-27	0,4-0,5	14,7	17,0	1,13	0,77	0,82	1,51	1,69	232	49	11,9	8,3	55	64	74,3	72	158
MB 10-28	0,5-0,6	16,5	14,6	1,17	0,95	0,94	1,49	1,48	284	56	18,8	n.n.	77	69	69,6	81	152
MB 10-29	0,6-0,9	18,9	8,6	1,09	0,95	1,09	1,31	0,88	161	42	17,0	n.n.	68	81	81,8	65	181
MB 10-30	0,9-1	27,1	4,5	1,28	0,71	1,06	1,34	0,68	143	n.n.	14,9	n.n.	45	104	52,1	72	213
MB 10-31	1-1,2	25,0	8,1	1,32	0,97	1,20	1,35	0,61	281	60	26,3	n.n.	113	107	72,7	67	259
MB 10-32	1,2-1,3	26,0	9,3	1,28	0,70	1,05	1,41	0,67	171	42	18,3	5,7	87	111	74,3	61	248
MB 10-33	1,3-1,5	25,4	9,4	1,33	0,70	1,06	1,42	0,65	119	n.n.	14,0	4,9	70	111	95,2	59	256
MB 10-34	1,5-1,7	22,2	16,3	1,26	0,87	1,06	1,38	0,66	246	47	23,8	n.n.	104	81	81,1	70	242
MB 10-35	1,7-2,0	23,2	9,7	1,29	0,76	1,03	1,37	0,65	133	43	18,0	1,1	81	100	83,0	61	242
MB 10-36	2,0-2,3	22,3	9,2	1,28	1,00	1,10	1,35	0,63	261	n.n.	27,9	1,8	121	96	79,4	74	252
MB 10-37	2,3-2,5	22,6	10,3	1,23	0,82	1,02	1,38	0,72	202	52	21,2	n.n.	96	98	67,5	75	221
MB 10-38	2,5-2,7	24,4	10,4	1,21	0,74	1,01	1,35	0,76	134	40	12,8	6,9	63	105	50,9	84	199
MB 10-39	2,7-3	22,7	9,8	1,10	0,69	0,91	1,25	0,72	121	44	13,9	1,9	57	97	32	82	175

Tabelle 10: MB 5 mit ICP-OES.

Probe	Tiefe	Mn	Fe	Mg	Al	K	Ca	P	Zn	Pb	Cu	Cd	Ni	Cr	Li	Co	Mo
Profil 1	(cm)	%	%	%	%	%	%	%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
MB 5-1	0,0-1,5	15,8	15,1	1,26	1,35	1,1	2,46	1,82	1292	114	32,8	6,0	80	93	3,2	151	172
MB 5-2	0,15-0,3	17,4	17,5	1,24	1,06	0,93	1,76	1,91	766	114	28,3	4,6	52	99	4,4	108	221
MB 5-3	0,3-0,55	15,5	16,9	1,14	0,96	0,87	1,68	1,80	209	81	21,1	3,9	43	88	2,1	85	173
MB 5-4	0,55-0,75	19,7	17,1	1,32	0,90	1,02	2,05	1,73	279	97	26,3	18,5	49	111	2,2	73	227
MB 5-5	0,75-0,95	23,7	17,0	1,34	0,60	0,82	1,78	1,72	149	44	36,6	8,5	106	133	4,5	92	237
MB 5-6	0,95-1,10	17,2	23,4	n.n.	0,47	0,73	2,04	2,58	122	63	16,5	33,3	111	100	12,9	78	122
MB 5-7	1,10-1,3	21,3	14,2	1,20	0,92	1,03	1,58	1,44	42	41	26,3	10,6	49	119	14,7	73	227
MB 5-8	1,3-1,45	21,0	16,2	1,19	0,91	1,12	2,31	1,62	135	6	25,9	11,3	121	114	6,0	57	260
MB 5-9	1,45-1,55	25,9	13,8	1,22	0,78	1,22	1,71	1,46	69	7	66,6	13,5	182	148	7,1	66	291
MB 5-10	1,55-1,7	24,8	14,7	1,26	0,83	1,17	3,49	1,73	353	70	47,8	11,2	138	142	6,0	75	261
MB 5-11	1,7-1,85	27,7	9,1	1,25	1,10	1,26	1,62	0,96	131	121	46,7	12,3	153	159	6,5	69	322
MB 5-12	1,85-2	26,5	9,6	1,20	1,04	1,33	1,45	0,90	72	6	46,1	29,5	102	151	5,9	58	242
MB 5-13	2-2,1	22,8	17,9	1,21	0,99	1,02	1,55	1,23	214	105	40,8	25,3	198	132	5,6	60	115
MB 5-14	2,1-2,25	24,9	7,6	1,21	0,69	0,77	1,59	1,19	104	55	47,8	33,1	111	152	7,8	92	162
MB 5-15	2,25-2,35	29,5	7,6	1,28	1,03	1,19	1,22	0,55	148	107	34,8	9,1	133	176	4,8	82	606
MB 5-16	2,35-2,5	29,7	7,5	1,26	0,82	1,31	1,34	0,76	83	57	32,9	10,8	78	166	5,7	85	240
MB 5-17	2,5-2,75	26,0	13,7	1,25	0,84	0,98	1,44	1,15	108	69	40,6	24,1	117	147	4,7	102	193
MB 5-18	2,75-2,85	27,8	11,1	1,22	0,66	0,90	1,68	1,02	178	116	33,3	9,9	121	163	5,3	146	216
MB 5-19	2,85-3	30,7	10,4	1,28	0,64	0,78	2,62	1,01	256	178	35,6	12,0	84	182	12,6	92	339
MB 5-20	3-3,35	27,0	7,5	1,01	1,09	1,25	1,07	0,53	273	106	33,8	4,0	121	154	9,9	73	288
Profil 4																	
MB 5-21	0-0,15	9,9	17,6	0,97	1,38	0,96	1,59	2,01	578	110	30,2	12,7	54	54	2,0	94	138
MB 5-22	0,15-0,25	10,7	13,0	0,89	1,50	1,24	1,52	1,35	355	69	25,3	6,0	29	59	3,2	69	140
MB 5-23	0,25-0,4	15,0	19,8	1,22	1,07	0,91	2,02	2,05	406	73	43,5	7,8	50	81	4,1	87	186
MB 5-25	0,4-0,5	18,1	12,2	1,22	1,41	1,53	1,61	1,10	682	27	90,6	10,2	109	104	24,9	70	233
MB 5-26	0,5-0,6	19,6	18,6	1,30	0,80	0,77	2,74	2,02	36	n.n.	n.n.	17,9	46	102	n.n.	78	163
MB 5-27	0,6-0,7	24,9	15,2	1,54	0,70	0,91	3,49	1,45	52	37	n.n.	9,3	177	143	7,2	80	543
MB 5-28	0,7-0,85	18,6	19,8	1,36	0,84	0,87	4,29	2,05	199	45	7	25,7	83	102	3,5	76	308
MB 5-29	0,85-1,05	17,5	21,1	1,26	0,97	0,73	4,10	2,07	67	63	17	29,2	108	93	5,2	80	382
MB 5-30	1,05-1,3	18,8	20,5	1,19	0,68	0,87	3,84	2,16	29	40	5,1	5,2	92	104	4,0	59	331
MB 5-31	1,3-1,45	23,2	15,5	1,22	0,69	0,85	3,46	1,76	33	23	3,9	5,8	100	126	4,5	73	331
MB 5-32	1,45-1,6	20,4	18,1	1,24	0,84	0,73	3,63	1,92	51	89	4,4	9,0	148	110	6,9	63	385
MB 5-33	1,6-1,75	26,8	14,4	1,36	0,80	0,87	2,65	1,51	53	38	6,8	22,8	133	151	18,3	77	451
MB 5-34	1,75-1,85	24,8	13,8	1,29	0,95	0,95	2,55	1,39	50	71	10,9	10,4	134	141	6,8	78	455
MB 5-35	1,85-2	30,4	10,9	1,36	0,77	0,86	2,94	1,01	39	28	6,7	6,9	71	168	13,6	74	404
MB 5-36	2-2,2	30,9	9,9	1,34	0,65	0,99	4,29	1,02	46	28	5,2	6,9	130	180	5,3	113	426
MB 5-37	2,2-2,5	25,0	13,2	1,22	0,78	0,83	3,17	1,43	52	53	9,2	6,0	104	136	4,6	84	378
MB 5-38	2,5-2,6	33,0	8,2	1,34	0,84	1,03	2,58	0,76	37	40	8,8	4,8	58	188	18,9	82	418
MB 5-39	2,6-2,8	35,1	8,5	1,37	0,64	0,94	2,62	0,76	25	73	8,5	4,5	91	198	3,5	83	436
MB 5-40	2,8-3	32,8	9,7	1,40	0,82	1,03	1,97	1,04	51	42	6,8	9,0	152	184	6,9	152	511
MB 5-41	3-3,1	25,7	14,8	1,20	0,78	0,86	2,24	1,48	50	36	6,8	9,0	123	147	16,8	121	451
MB 5-42	3,1-3,25	24,9	15,1	1,18	0,90	0,91	2,46	1,41	196	33	16,1	29,8	129	145	6,3	108	453
MB 5-43	3,25-3,5	30,1	11,5	1,19	0,83	1,01	2,65	1,01	125	33	14,6	17,7	98	170	4,1	64	504
MB 5-44	3,5-3,7	25,5	12,2	1,09	0,72	0,86	2,24	1,08	114	23	15,6	5,7	99	144	4,4	59	503
MB 5-45	3,7-4	27,5	15,8	1,13	0,67	0,91	2,88	1,04	103	52	18,9	4,8	90	158	16,5	85	589
Profil 5																	
MB 5-46	0-0,2	17,1	n.n.	1,15	1,02	0,94	1,63	1,72	600	85	18,9	12,9	62	66	8,7	120	193,9
MB 5-47	0,2-0,4	20,8	15,5	1,30	0,89	0,83	4,00	1,56	202	49	13,8	17,6	54	123	2,7	96	224,6
MB 5-48	0,4-0,5	26,0	13,4	1,27	0,70	0,88	3,58	1,48	107	51	10,9	15,9	62	148	2,3	83	233,7
MB 5-49	0,5-0,6	25,6	12,9	1,39	0,86	1,03	2,89	1,28	239	59	24,9	19,6	77	145	3,8	79	268,6
MB 5-50	0,6-0,75	20,8	15,1	1,20	0,92	0,92	2,89	1,36	350	59	22,7	15,4	29	118	2,0	69	192,1
MB 5-51	0,75-0,85	17,8	16,9	1,17	1,10	0,81	3,40	1,70	150	49	6,4	2,5	56	99	1,9	78	155,4

Fortsetzung Tab. 10

MB 5-52	0,85-1	21,8	11,4	1,42	1,21	1,04	4,36	0,92	208	54	15,8	4,6	76	132	3,5	105	314,9
MB 5-53	1-1,10	19,7	16,5	1,21	0,80	0,79	3,73	1,76	175	56	8,5	16,7	44	113	1,5	81	144,6
MB 5-54	1,10-1,25	17,9	17,2	1,24	0,96	0,84	4,84	1,72	259	52	23,5	3,4	65	102	4,2	71	197,4
MB 5-56	1,25-1,4	28,6	n.n.	1,33	0,73	1,11	1,69	1,09	181	30	13,3	9,5	52	122	1,7	81	188,2
MB 5-55	1,4-1,5	31,4	n.n.	1,35	0,70	1,01	1,42	0,94	196	31	23,6	5,4	54	112	n.n.	81	300,7
MB 5-57	1,5-1,75	29,1	10,2	1,37	0,88	1,02	1,43	1,03	136	n.n.	20,5	n.n.	39	163	8,5	64	n.n.
MB 5-58	1,75-1,95	29,2	7,4	1,25	1,13	1,08	1,22	0,75	140	45	16,8	n.n.	90	163	n.n.	114	188,9
MB 5-59	1,95-2,15	28,5	6,6	1,20	1,26	1,19	1,22	0,56	309	66	30,9	n.n.	22	162	6,25	95	221,2
MB 5-60	2,15-2,3	25,7	10,7	1,24	1,01	1,05	1,30	1,25	279	40	31,2	n.n.	67	146	n.n.	125	152,8
MB 5-61	2,3-2,5	30,5	13,9	1,43	0,89	1,00	1,41	1,10	184	46	25,2	n.n.	70	174	n.n.	118	178,9
MB 5-62	2,5-2,8	22,7	13,0	1,08	0,98	0,93	1,37	1,38	196	56	18	n.n.	62	126	n.n.	93	139,1

Tabelle 11: MB 6 mit ICP-OES.

Probe	Tiefe	Mn	Fe	Mg	Al	K	Ca	P	Zn	Pb	Cu	Cd	Ni	Cr	Li	Co	Mo
Profil 1	(cm)	%	%	%	%	%	%	%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
MB 6-1	0-0,2	17,3	15,9	1,30	1,35	1,03	1,66	1,73	512	70	19,0	n.n.	67	96	44,0	156	318
MB 6-2	0,2-0,35	25,0	14,5	1,50	0,99	1,05	1,63	1,33	275	29	24,5	n.n.	96	139	57,0	107	396
MB 6-3	0,35-0,55	22,0	16,1	1,36	0,96	1,01	1,66	1,50	410	37	33,5	9,5	75	125	48,0	94	249
MB 6-4	0,55-0,8	18,7	19,5	1,32	0,90	0,96	1,72	1,91	305	17	17,1	12,0	57	104	41,0	62	270
MB 6-5	0,8-0,9	28,0	13,1	1,58	0,78	1,03	1,69	1,28	232	7	34,2	11,3	87	160	59,0	76	241
MB 6-6	0,9-1,05	22,9	18,4	1,39	0,65	0,87	1,76	1,70	358	57	23,0	11,4	105	126	49,2	69	279
MB 6-7	1,05-1,2	28,0	12,7	1,56	0,82	1,07	1,67	1,14	270	n.n.	21,7	10,8	153	154	76,2	60	239
MB 6-8	1,2-1,4	18,6	18,4	1,23	0,81	0,92	1,69	1,85	265	54	18,0	15,8	98	110	47,3	71	290
MB 6-9	1,4-1,5	26,0	15,2	1,44	0,79	0,93	1,89	1,33	244	5	47,7	n.n.	132	151	33,1	72	326
MB 6-10	1,5-1,7	35,4	8,7	1,59	0,53	1,08	1,59	0,82	242	20	16,0	6,7	48	202	67,1	94	190
MB 6-11	1,7-1,8	26,0	13,7	1,42	0,84	1,03	1,96	1,30	276	10	52,8	n.n.	122	147	11,1	n.n.	190
MB 6-12	1,8-2	30,1	8,6	1,39	1,09	1,12	1,53	0,80	158	46	16,1	n.n.	71	168	49,8	118	246
MB 6-13	2-2,2	27,9	7,5	1,30	1,22	1,20	1,59	0,70	173	54	18,6	n.n.	68	160	7,4	89	216
MB 6-14	2,2-2,45	28,0	8,5	1,37	1,15	1,22	1,53	0,74	194	53	21,4	n.n.	76	160	35,9	107	207
MB 6-15	2,45-2,65	28,5	7,0	1,35	1,29	1,21	1,66	0,58	289	16	35,7	n.n.	95	158	48,0	100	259
MB 6-16	2,65-2,95	26,5	7,9	1,30	1,15	1,15	1,63	0,65	215	51	21,0	n.n.	94	149	29,7	136	225
MB 6-17	2,95-3,2	16,7	11,4	1,06	1,54	1,21	1,58	1,35	285	n.n.	24,3	n.n.	76	95	19,4	n.n.	256
MB 6-18	3,2-3,45	23,1	7,0	1,21	1,58	1,26	1,49	0,69	293	n.n.	25,4	n.n.	115	136	43,1	90	251
MB 6-19	3,45-3,6	21,3	9,2	1,17	1,55	1,24	1,48	1,07	249	46	19,9	n.n.	20	121	23,2	107	225
MB 6-20	3,6-3,85	18,6	11,0	1,08	1,47	1,14	1,46	1,08	186	n.n.	n.n.	n.n.	79	104	3,5	115	225
MB 6-21	3,85-4	22,0	10,9	1,13	0,99	0,92	1,34	0,90	187	54	n.n.	n.n.	68	124	5,2	106	239
MB 6-22	4-4,25	27,4	10,2	1,24	0,98	1,08	1,39	0,72	156	46	22,0	n.n.	80	155	20,4	104	255
MB 6-23	4,25-4,6	23,0	14,0	1,10	0,83	0,96	1,43	1,04	206	52	23,6	11,2	79	86	8,9	86	255
MB 6-24	4,6-4,8	24,0	14,7	1,14	0,75	0,92	1,41	1,15	180	78	20,8	4,4	66	89	4,4	121	255
MB 6-25	4,8-5	28,6	9,1	1,24	0,81	1,07	1,33	0,66	157	52	22,3	9,8	66	109	12,3	90	255
MB 6-26	5,0-6,0	26,6	13,6	1,12	0,61	0,94	1,38	0,91	137	44	14,0	9,5	63	101	n.n.	104	n.n.
Profil 3																	
MB 6-27	0-0,15	13,9	19,7	1,24	1,02	0,89	1,70	2,18	810	96	22,5	17,0	70	51	35,4	92	110
MB 6-28	0,15-0,4	21,4	12,9	1,30	1,16	1,11	1,65	1,28	567	73	22,7	10,6	71	80	65,5	105	176
MB 6-29	0,4-0,5	26,4	10,8	1,42	0,91	1,12	1,62	1,02	291	66	19,7	11,5	67	98	82,1	83	188
MB 6-30	0,5-0,65	22,8	12,2	1,35	0,94	1,06	1,52	1,20	259	42	13,5	8,7	86	90	72,1	72	185
MB 6-31	0,65-0,8	27,5	10,3	1,49	0,87	1,17	1,60	0,96	333	59	17,4	7,7	78	102	77,3	103	242
MB 6-32	0,8-0,95	25,8	11,8	1,47	0,95	1,15	1,72	1,06	440	86	27,6	6,5	102	97	85,5	77	278
MB 6-33	0,95-1,05	28,5	11,2	1,54	0,68	1,08	1,77	1,06	405	47	49,5	n.n.	32	103	82,7	83	255
MB 6-34	1,05-1,1	27,9	11,0	1,49	0,69	1,09	1,63	1,09	207	42	16,8	n.n.	77	102	66,2	71	217
MB 6-35	1,1-1,3	22,6	13,7	1,41	0,88	0,99	1,67	1,20	299	45	35,8	n.n.	102	84	75,3	64	290
MB 6-36	1,3-1,55	22,5	15,1	1,50	1,14	1,07	1,60	0,88	254	32	30,3	8,1	103	87	67,4	59	328
MB 6-37	1,55-1,8	16,0	20,9	1,17	0,74	0,78	1,75	2,18	226	56	n.n.	18,8	36	7	24,5	82	130
MB 6-38	1,8-2	25,1	n.n.	1,28	0,43	0,69	0,14	0,11	180	38	7,6	10,2	40	100	45,2	71	209
MB 6-39	2-2,2	29,7	11,0	1,40	1,17	0,99	1,17	1,14	167	13	18,5	n.n.	22	113	73,5	60	254
MB 6-40	2,2-2,4	24,2	23,1	1,38	1,59	0,93	1,88	1,31	257	54	20,3	9,9	53	95	71,6	60	225
MB 6-41	2,4-2,45	24,9	11,7	1,40	0,78	0,98	1,68	1,03	247	19	28,9	9,1	67	105	67,8	69	219
MB 6-42	2,45-2,6	28,0	10,1	1,36	0,74	1,03	1,70	0,89	171	32	11,2	6,6	38	108	62,8	68	202
MB 6-43	2,6-2,85	28,7	8,2	1,34	0,89	1,21	1,55	0,71	197	71	19,2	5,9	69	111	54,8	78	187
MB 6-44	2,85-3,05	28,7	7,9	1,41	0,98	1,18	1,53	0,60	240	24	31,3	3,0	69	119	44,0	95	203
MB 6-45	3,05-3,2	45,6	10,3	2,04	1,16	1,71	2,03	0,74	191	61	30,5	8,4	87	171	77,7	106	322
MB 6-46	3,2-3,5	19,6	4,6	0,92	0,60	0,77	0,93	0,34	111	35	17,4	n.n.	40	71	33,7	43	147
MB 6-47	3,5-3,65	23,5	14,0	1,29	0,81	1,01	1,50	1,17	189	28	13,7	8,7	43	95	24,5	103	170
MB 6-48	3,65-3,8	27,9	6,5	1,38	1,14	1,29	1,45	0,43	186	35	21,9	4,0	94	113	40,8	69	218
MB 6-49	3,8-4	23,4	7,2	1,18	1,14	1,20	1,34	0,55	154	65	16,2	5,1	67	93	34,4	71	167
MB 6-50	4-4,2	28,2	5,9	1,30	1,04	1,29	1,34	0,48	168	79	16,4	4,8	73	114	34,1	92	225

Fortsetzung Tab. 11

Profil 5																	
MB 6-51	0-0,5	21,1	13,5	1,45	1,03	0,98	1,81	1,74	1867	102	40,5	10,4	169	83	64,2	200	319
MB 6-52	0,5-0,15	27,4	9,6	1,72	1,16	1,09	1,72	0,86	995	88	29,3	5,0	130	108	94,4	115	396
MB 6-53	0,15-0,2	22,5	13,7	1,46	0,99	1,00	1,73	1,36	640	93	27,4	3,2	92	89	76,9	129	284
MB 6-54	0,2-0,3	20,0	17,5	1,52	0,81	0,78	1,85	1,60	417	101	23,3	3,3	106	81	57,7	90	249
MB 6-55	0,3-0,35	22,2	14,0	1,55	0,90	1,02	1,76	1,30	462	18	29,2	9,0	148	86	84,8	94	308
MB 6-56	0,35-0,45	24,5	10,1	1,74	1,29	1,18	1,71	0,91	715	n.n.	48,9	5,9	258	97	80,8	103	357
MB 6-57	0,45-0,5	22,0	15,6	1,55	0,83	0,95	1,77	1,58	182	n.n.	18,1	12,3	57	84	78,4	70	270
MB 6-58	0,5-0,6	25,2	12,1	1,73	1,06	1,15	1,73	1,15	223	87	28,3	8,0	108	98	88,4	72	360
MB 6-59	0,6-0,7	21,2	17,0	1,43	0,76	0,92	1,78	1,79	201	n.n.	25,7	14,9	84	86	55,4	71	241
MB 6-60	0,7-0,85	22,8	15,1	1,49	0,81	0,97	1,66	1,35	181	n.n.	20,3	10,8	49	89	63,2	57	279
MB 6-61	0,85-1,1	19,5	15,7	1,40	0,97	1,03	1,91	1,73	822	101	57,6	9,3	148	74	47,6	65	239
MB 6-62	1,1-1,25	25,7	12,3	1,53	0,74	1,05	1,64	1,15	141	n.n.	13,3	8,8	41	99	70,2	45	290
MB 6-63	1,25-1,5	21,4	9,8	1,51	1,39	1,33	1,66	0,97	760	105	56,0	6,4	140	84	67,7	60	326
MB 6-64	1,5-1,8	20,0	18,4	1,31	0,58	0,84	1,83	1,73	182	n.n.	9,5	11,9	16	79	56,3	53	190
MB 6-65	1,8-2	24,1	12,3	1,41	0,92	1,03	1,59	1,15	154	38	18,3	0,9	52	89	64,7	58	246
MB 6-66	2-2,2	22,4	12,0	1,30	0,96	1,05	1,52	1,05	143	62	14,5	4,4	40	82	47,2	71	216
MB 6-67	2,2-2,4	21,8	9,7	1,21	1,14	1,18	1,29	0,69	161	35	15,3	3,7	60	81	40,1	67	207
MB 6-68	2,4-2,75	28,0	5,4	1,31	1,20	1,34	1,35	0,41	140	49	16,1	1,9	79	102	52,2	65	259
MB 6-69	2,75-3	25,3	5,9	1,24	1,34	1,36	1,38	0,49	152	53	18,4	1,4	83	92	46,2	71	225
MB 6-70	3-3,3	27,2	7,0	1,33	1,17	1,28	1,41	0,60	242	61	28,5	3,3	74	101	48,3	89	256
MB 6-71	3,3-3,4	23,5	6,9	1,38	1,59	1,36	1,49	0,50	435	67	36,4	2,9	160	88	53,0	71	251
MB 6-72	3,4-3,75	25,4	6,6	1,22	1,17	1,18	1,43	0,54	132	56	18,1	2,7	79	94	52,2	64	225
MB 6-73	3,75-4,1	27,3	7,3	1,26	1,07	1,19	1,41	0,57	135	n.n.	20,2	2,2	22	105	51,1	68	239
MB 6-74	4,1-5	24,7	9,8	1,28	1,14	1,19	1,41	0,81	439	81	34,8	1,4	150	93	39,5	80	255

Tabelle 12: MB 2 mit ICP-OES.

Probe	Tiefe	Mn	Fe	Mg	Al	K	Ca	P	Zn	Pb	Cu	Cd	Ni	Cr	Li	Co	Mo
Profil 1	(cm)	%	%	%	%	%	%	%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
MB 2-1	0-0,1	21,1	13,7	1,42	0,91	0,88	1,98	1,80	1586	114	33,8	n.n.	128	88	77,0	183	278
MB 2-2	0,1-0,2	24,1	10,7	1,56	1,01	1,01	1,76	1,15	1204	n.n.	35,0	n.n.	138	102	91,4	110	323
MB 2-3	0,2-0,3	25,9	11,2	1,63	1,01	1,08	1,72	1,03	546	n.n.	31,0	n.n.	109	108	93,1	113	297
MB 2-4	0,3-0,4	21,0	13,9	1,34	0,96	0,95	1,48	1,12	573	81	33,0	10,7	147	90	74,5	100	285
MB 2-5	0,4-0,5	21,2	12,7	1,38	0,99	1,01	1,54	1,06	523	78	35,7	n.n.	157	89	75,7	102	264
MB 2-6	0,5-0,6	24,1	8,9	1,48	1,04	1,15	1,52	0,78	565	84	41,9	n.n.	174	101	94,8	80	312
MB 2-7	0,6-0,8	23,4	10,0	1,54	1,04	1,06	1,58	0,82	512	73	42,5	n.n.	186	100	81,3	71	316
MB 2-8	0,8-0,9	27,3	7,6	1,52	0,83	1,10	1,42	0,55	294	57	36,4	n.n.	153	114	98,4	82	353
MB 2-9	0,9-0,95	28,0	7,2	1,55	0,80	1,11	1,50	0,57	223	63	34,7	3,2	146	119	110,6	71	335
MB 2-10	0,95-1	24,1	8,7	1,49	1,01	1,11	1,51	0,71	461	80	45,4	n.n.	209	104	81,9	69	347
MB 2-11	1-1,1	29,6	7,5	1,68	0,55	1,03	1,56	0,49	133	n.n.	16,8	n.n.	33	125	115,3	57	384
MB 2-12	1,1-1,3	24,2	12,5	1,57	0,64	0,92	1,62	0,90	128	47	17,2	n.n.	44	101	91,7	52	330
MB 2-13	1,3-1,4	26,5	11,5	1,61	0,66	0,96	1,62	0,79	144	n.n.	16,6	n.n.	52	114	85,7	56	359
MB 2-14	1,4-1,6	24,7	12,1	1,48	0,69	0,93	1,60	0,92	178	30	19,7	n.n.	66	103	79,9	54	327
MB 2-15	1,6-1,9	21,1	12,5	1,17	0,47	0,74	1,47	1,13	163	58	16,1	7,0	63	90	64,4	60	235
MB 2-16	1,9-2,3	22,3	12,2	1,32	0,77	0,94	1,56	1,05	391	60	34,1	n.n.	127	93	65,7	66	303
MB 2-17	2,3-2,7	21,7	10,5	1,37	1,03	1,05	1,53	0,82	474	74	42,2	n.n.	175	91	60,2	56	328
MB 2-18	2,7-3,0	22,1	11,3	1,17	0,54	0,84	1,52	0,97	172	51	16,4	n.n.	70	n.n.	64,1	62	245
MB 2-19	3,0-3,4	23,7	8,5	1,45	1,13	1,19	1,43	0,61	540	81	49,7	3,4	219	98	70,5	63	381
MB 2-20	3,4-3,8	23,5	9,9	1,29	0,61	0,95	1,52	0,76	193	53	22,0	n.n.	78	102	72,9	59	294
Profil 2																	
MB 2-21	0-0,4	20,3	10,8	1,33	0,97	0,92	3,96	1,33	1151	93	26,6	n.n.	98	83	72,6	143	280
MB 2-22	0,4-0,5	20,6	10,0	1,30	1,00	0,95	3,82	1,05	892	72	34	n.n.	157	91	59,5	96	284
MB 2-23	0,5-0,7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
MB 2-24	0,7-0,8	18,4	12,1	1,19	1,11	0,98	1,50	1,17	576	71	34,9	1,7	154	80	49,8	88	240
MB 2-25	0,8-1	20,8	11,7	1,32	0,82	0,91	1,53	1,18	206	46	18,1	n.n.	63	87	67,1	88	251
MB 2-26	1-1,1	23,1	9,0	1,45	1,10	1,11	1,58	0,80	474	66	34,3	1,9	136	98	87,5	74	297
MB 2-27	1,1-1,2	28,1	6,4	1,55	0,90	1,15	1,40	0,46	382	49	34,5	n.n.	159	121	95,3	70	314
MB 2-28	1,2-1,3	22,9	7,3	1,33	1,18	1,08	1,41	0,72	534	87	35,8	n.n.	199	99	77,1	79	263
MB 2-29	1,3-1,4	26,5	7,6	1,44	0,66	1,03	1,40	0,64	242	56	28,5	n.n.	115	115	84,5	75	292
MB 2-30	1,4-1,5	26,5	9,5	1,47	0,66	0,95	1,54	0,71	364	42	30,4	n.n.	131	112	87,0	62	323
MB 2-31	1,5-1,6	26,8	8,0	1,47	0,69	1,01	1,52	0,60	334	44	31,8	2,4	106	117	99,8	49	362
MB 2-32	1,6-1,8	26,8	10,8	1,51	0,64	0,93	1,60	0,80	252	57	32,6	1,5	86	116	83,7	63	380
MB 2-33	1,8-1,9	24,4	10,3	1,30	0,55	0,85	1,49	0,79	149	53	15,4	1,2	60	104	83,7	53	126
MB 2-34	1,9-2,2	24,8	11,8	1,42	0,75	0,96	1,53	1,11	379	35	25,0	1,8	84	105	86,3	65	323
MB 2-35	2,2-2,3	24,3	11,6	1,51	0,85	0,98	1,51	0,94	264	n.n.	34,4	6,8	102	102	82,2	54	387
MB 2-36	2,3-3,1	21,3	8,6	1,26	0,97	1,05	1,38	0,51	374	65	34,9	2,2	126	93	67,1	59	277
MB 2-37	3,1-3,4	23,3	8,6	1,29	0,97	1,04	1,33	0,75	511	89	38,2	2,1	157	97	62,4	70	343
MB 2-38	3,4-3,6	22,4	7,7	1,37	1,14	1,11	1,33	0,54	431	62	45,7	3,9	155	96	73,8	58	424
MB 2-39	3,6-3,8	24,8	8,6	1,47	1,01	1,15	1,37	0,63	413	66	39,1	n.n.	158	108	72,5	74	387
MB 2-40	3,8-4	18,9	8,0	1,17	1,09	1,08	1,26	0,68	713	82	48,2	3,1	231	82	49,2	71	311
MB 2-41	4-4,3	25,0	10,3	1,34	0,69	0,99	1,33	0,68	188	51	25,3	2,3	84	105	70,1	69	334
MB 2-42	4,3-4,5	23,2	11,3	1,41	0,90	1,05	1,40	0,71	441	61	44,0	n.n.	184	100	64,7	79	398
MB 2-43	4,5-4,7	23,3	12,1	1,43	0,77	0,96	1,47	0,71	237	50	26,2	3,4	98	101	63,6	72	340
MB 2-44	4,7-5,0	24,3	9,1	1,54	1,15	1,17	1,42	0,57	517	92	60,8	5,8	227	103	73,6	84	464

Tabelle 13: MB 7 mit ICP-OES.

Probe	Tiefe	Mn	Fe	Mg	Al	K	Ca	P	Zn	Pb	Cu	Cd	Ni	Cr	Li	Co	Mo
Profil 1	(cm)	%	%	%	%	%	%	%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
MB 7-1	0-0,1	19,8	15,3	1,32	0,85	n.n.	1,67	n.n.	601	66	18,2	1,4	58	85	69,4	119	231
MB 7-2	0,1-0,4	14,9	18,3	1,14	0,76	0,79	1,56	1,89	341	53	16,0	0,7	61	61	51,9	90	175
MB 7-3	0,4-0,5	16,9	21,1	1,25	0,63	0,69	1,79	2,05	147	45	n.n.	12,9	33	68	62,5	85	173
MB 7-4	0,5-0,6	17,5	18,2	1,24	0,63	0,76	1,67	1,86	311	70	16,2	11,0	54	75	61,4	72	178
MB 7-5	0,6-0,7	20,4	14,3	1,36	0,80	0,93	1,60	1,42	375	77	22,0	7,2	84	88	67,7	79	291
MB 7-6	0,7-0,8	22,9	14,1	1,49	0,71	0,93	1,69	1,36	252	67	21,9	10,1	66	97	84,2	81	279
MB 7-7	0,8-0,9	23,6	13,7	1,51	0,72	1,00	1,59	1,36	138	61	14,6	10,7	48	99	87,8	75	305
MB 7-8	0,9-1,1	23,9	11,3	1,55	0,85	1,09	1,50	1,03	208	51	24,3	1,2	101	104	83,5	71	368
MB 7-9	1,1-1,2	21,0	12,0	1,35	0,79	0,92	1,37	1,02	292	54	24,3	7,5	96	89	56,9	75	309
MB 7-10	1,2-1,7	16,7	13,8	1,17	0,86	0,94	1,38	1,33	398	63	28,0	2,4	123	73	45,7	74	222
MB 7-11	1,7-1,8	13,9	11,7	1,14	0,82	0,82	1,51	1,80	443	86	26,6	3,0	118	61	38,1	74	188
MB 7-12	1,8-2,0	21,7	8,4	1,40	0,58	1,06	1,45	1,06	300	65	27,6	1,8	105	93	84,5	64	288
MB 7-13	2,0-2,3	24,6	6,5	1,47	0,73	1,12	1,43	0,84	82	45	9,2	6,9	35	106	114,4	54	331
MB 7-14	2,3-2,6	18,0	22,0	1,20	0,62	0,85	1,38	1,45	133	37	13,1	11,0	38	78	65,3	64	229
Profil 3																	
MB 7-15	0,0-0,2	14,1	28,0	1,11	0,96	0,84	1,79	1,72	619	66	21,4	15,1	75	61	42,5	90	168
MB 7-16	0,2-0,4	21,3	13,7	1,39	0,02	0,97	1,68	1,29	373	69	26,6	1,7	102	91	71,8	97	272
MB 7-17	0,4-0,6	21,7	13,1	1,42	0,73	0,96	1,60	1,21	172	51	20,4	10,2	74	94	90,6	80	272
MB 7-18	0,6-0,8	19,8	23,0	1,37	0,74	0,89	1,59	1,41	305	60	23,7	n.n.	156	73	74,9	74	240
MB 7-19	0,8-0,9	20,8	16,2	1,36	0,63	0,84	1,67	1,51	141	32	15,2	12,1	40	87	83,7	79	205
MB 7-20	0,9-1	21,6	13,3	1,42	0,71	1,00	1,58	1,36	167	28	20,7	11,8	79	92	92,3	68	252
MB 7-21	1-1,1	24,6	11,3	1,55	0,55	0,99	1,57	1,01	148	60	18,4	1,2	59	107	105,2	69	300
MB 7-22	1,1-1,2	22,8	13,0	1,45	0,61	0,95	1,58	1,16	120	68	17,6	9,4	51	100	86,6	74	268
MB 7-23	1,2-1,3	22,5	12,2	1,50	0,95	1,09	1,54	0,95	168	57	26,5	1,3	91	97	83,5	70	331
MB 7-24	1,3-1,5	18,2	12,9	1,30	1,08	1,05	1,51	1,16	326	76	34,3	2,3	121	79	72,3	73	248
MB 7-25	1,5-1,7	23,2	12,9	1,50	0,83	1,06	1,70	1,20	173	71	24,1	6,2	n.n.	101	71,1	64	286
MB 7-26	1,7-2	24,2	12,3	1,48	0,76	1,02	1,67	1,17	166	69	17,0	1,5	45	105	105,4	65	275
MB 7-27	2-2,2	28,0	10,1	1,56	0,66	1,11	1,67	0,93	80	37	12,4	7,7	26	125	119,7	57	310
MB 7-28	2,2-2,6	27,2	8,2	1,70	0,9	1,24	1,58	0,64	102	37	16,5	2,0	62	120	121,9	55	370
Profil 16																	
MB 7-29	0-0,1	17,4	15,3	1,32	1,07	0,94	1,88	2,13	2210	159	56,8	11,2	61	73	64,3	212	226
MB 7-30	0,1-0,2	23,8	11,0	1,44	1,03	1,09	1,76	1,09	1071	109	38,6	8,1	131	106	99,9	115	330
MB 7-31	0,2-0,3	24,7	10,0	1,56	1,11	1,22	1,61	0,87	822	96	57,2	5,8	265	108	95,4	103	389
MB 7-32	0,3-0,4	22,8	10,9	1,48	0,92	1,08	1,56	1,02	270	70	35,9	20,0	138	99	96,2	87	355
MB 7-33	0,4-0,5	24,1	12,2	1,50	0,87	1,07	1,65	0,99	255	80	29,0	2,0	114	104	97,4	91	339
MB 7-34	0,5-0,7	22,2	11,6	1,45	1,01	1,10	1,63	1,02	254	61	28,6	2,0	114	97	96,0	77	304
MB 7-35	0,7-0,8	21,3	13,9	1,38	0,87	1,03	1,62	1,19	228	54	25,2	1,8	89	92	85,1	88	289
MB 7-36	0,8-1	18,5	14,3	1,36	1,00	1,02	1,59	1,23	441	77	40,9	2,6	179	81	71,6	82	261
MB 7-37	1-1,4	21,6	11,2	1,43	0,84	1,05	1,58	1,02	341	74	29,8	2,4	140	97	98,1	65	299
MB 7-38	1,4-1,6	22,8	11,7	1,42	0,84	1,04	1,67	1,17	354	80	27,8	9,0	137	100	90,5	82	271
MB 7-39	1,6-1,7	22,8	10,6	1,48	0,86	1,06	1,65	1,01	297	66	22,7	7,8	114	100	101,9	68	274
MB 7-40	1,7-1,9	22,2	8,2	1,38	1,02	1,18	1,51	0,75	227	63	25,9	1,5	102	97	102,1	63	280
MB 7-41	1,9-2,2	24,6	10,6	1,50	0,78	1,06	1,67	1,01	312	79	27,4	7,3	117	110	114,3	75	271
MB 7-42	2,2-2,3	23,0	10,8	1,48	0,75	0,96	1,62	1,10	102	n.n.	12,0	n.n.	49	99	92,3	62	241
MB 7-43	2,3-2,4	23,2	12,7	1,39	0,81	0,98	1,52	0,97	154	68	13,6	6,5	n.n.	100	65,8	102	213
MB 7-44	2,4-2,6	26,4	8,0	1,24	0,81	1,07	1,29	0,61	104	50	15,2	6,6	83	111	68,0	71	195

Tabelle 14: BG 4 mit ICP-OES

Probe	Tiefe	Mn	Fe	Mg	Al	K	Ca	P	Zn	Cu	Ni	Cr	Co	Mo
Nr.	cm	%	%	%	%	%	%	%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
Profil 1														
BG 4-1	0-0,01	10,2	18,5	1,12	1,02	0,66	1,48	1,84	615	17,5	48	39	83	65
BG 4-2	0,01-0,15	15,1	17,9	1,24	0,81	0,72	1,44	1,69	298	23,0	58	n. n.	78	75
BG 4-3	0,015-0,3	25,0	9,1	1,29	0,79	0,88	1,12	0,83	159	15,1	62	106	76	137
BG 4-4	0,3-0,5	25,2	10,8	1,27	0,77	0,85	1,26	1,02	162	n. n.	62	103	78	147
BG 4-5	0,5-0,6	24,3	10,8	1,21	0,76	0,92	1,10	0,98	151	17,1	28	104	81	n. n.
BG 4-6	0,6-0,7	26,2	10,5	1,24	0,74	0,89	1,21	0,90	160	n. n.	n. n.	48	88	142
BG 4-7	0,7-0,8	15,4	17,7	1,00	0,77	0,84	1,19	1,55	156	n. n.	37	61	76	57
BG 4-8	0,8-0,9	20,9	11,8	1,09	0,88	1,03	1,08	1,01	150	12,1	46	89	78	102
BG 4-9	0,9-1,1	25,4	10,9	1,24	0,84	1,09	1,07	0,90	144	n. n.	26	108	74	114
BG 4-10	1,1-1,3	32,6	5,5	1,36	0,93	1,30	0,94	0,46	137	6,6	51	133	59	103
BG 4-11	1,3-1,6	22,1	11,3	1,19	0,87	0,99	1,04	0,78	135	10,8	48	92	64	77
BG 4-12	1,6-1,8	28,1	6,4	1,23	0,81	1,21	0,89	0,52	111	8,5	49	120	80	130
Profil 3														
BG 4-13	0,0-0,1	19,3	13,4	1,30	1,18	1,02	1,62	1,45	883	19,5	87	77	118	169
BG 4-14	0,1-0,25	16,1	17,8	1,19	0,94	0,94	1,44	1,78	379	19,7	80	71	87	72
BG 4-15	0,25-0,3	24,9	12,4	1,33	0,90	0,91	1,39	1,19	207	n. n.	91	70	87	149
BG 4-16	0,3-0,35	28,2	9,5	1,28	0,98	1,05	1,27	0,83	171	n. n.	n. n.	88	83	178
BG 4-17	0,35-0,4	22,9	12,2	1,18	1,00	0,94	1,29	1,04	186	10,9	n. n.	62	73	130
BG 4-18	0,4-0,6	26,0	12,8	1,28	0,93	1,03	1,34	1,11	205	n. n.	76	77	89	148
BG 4-19	0,6-0,8	15,2	13,7	0,88	0,96	0,82	1,13	1,11	140	n. n.	n. n.	60	66	57
BG 4-20	0,8-1,1	21,0	10,4	1,00	0,91	0,91	1,06	0,77	125	n. n.	45	83	69	112
BG 4-21	1,1-1,3	33,7	3,8	1,35	0,85	1,20	1,04	0,34	187	15,6	110	133	80	175
Profil 6														
BG 4-22	0,0-0,1	24,1	12,2	1,29	0,98	0,82	1,64	1,37	634	17,9	63	94	102	138
BG 4-23	0,1-0,2	24,8	11,6	1,25	0,94	0,91	1,36	1,08	389	17,2	61	n. n.	95	145
BG 4-24	0,2-0,3	24,5	13,1	1,31	0,74	0,82	1,30	1,22	226	18,1	79	108	83	161
BG 4-25	0,3-0,4	30,1	10,5	1,33	0,77	0,95	1,38	0,98	185	15,0	72	117	83	167
BG 4-26	0,4-0,6	27,2	10,4	1,29	0,82	0,97	1,34	1,01	173	16,0	70	115	78	155
BG 4-27	0,6-0,7	23,6	10,7	1,17	0,85	0,92	1,26	0,98	170	15,3	56	98	79	144
BG 4-28	0,7-0,9	18,3	11,2	0,97	0,90	0,83	1,16	0,97	140	n. n.	69	72	68	119
BG 4-29	0,9-1,0	20,0	11,2	1,00	0,94	1,01	1,17	0,94	123	13,5	54	80	71	123
BG 4-30	1,0-1,1	24,2	10,7	1,15	0,77	0,93	1,24	0,91	120	9,0	48	100	71	135
BG 4-31	1,1-1,4	26,4	7,4	1,14	0,84	0,88	1,12	0,61	118	n. n.	38	109	69	187
BG 4-32	1,4-1,6	29,2	5,3	1,14	0,83	1,04	0,91	0,36	120	9,2	68	119	72	215



GEOMAR REPORTS

- 1 GEOMAR FORSCHUNGSZENTRUM FÜR MARINE GEOWISSENSCHAFTEN DER CHRISTIAN-ALBRECHTS-UNIVERSITÄT ZU KIEL. BERICHT FÜR DIE JAHRE 1987 UND 1988. 1989. 71 + 6 pp. In German
- 2 GEOMAR FORSCHUNGSZENTRUM FÜR MARINE GEOWISSENSCHAFTEN DER CHRISTIAN-ALBRECHTS-UNIVERSITÄT ZU KIEL. JAHRESBERICHT/ANNUAL REPORT 1989. 1990. 96 pp. In German and English
- 3 GEOMAR FORSCHUNGSZENTRUM FÜR MARINE GEOWISSENSCHAFTEN DER CHRISTIAN-ALBRECHTS-UNIVERSITÄT ZU KIEL. JAHRESBERICHT/ANNUAL REPORT 1990. 1991. 212 pp. In German and English
- 4 ROBERT F. SPIELHAGEN
DIE EISDRIFT IN DER FRAMSTRASSE WÄHREND DER LETZTEN 200.000 JAHRE. 1991. 133 pp.
In German with English summary
- 5 THOMAS C. W. WOLF
PALÄO-OZEANOGRAPHISCH-KLIMATISCHE ENTWICKLUNG DES NÖRDLICHEN NORDATLANTIKS SEIT DEM SPÄTEN NEOGEN (ODP LEGS 105 UND 104, DSDP LEG 81). 1991. 92 pp. In German with English summary
- 6 SEISMIC STUDIES OF LATERALLY HETEROGENOUS STRUCTURES – INTERPRETATION AND MODELLING OF SEISMIC DATA. Ed. by ERNST R. FLUEH
Commission on Controlled Source Seismology (CCSS), Proceedings of the 8th Workshop Meeting, held at Kiel – Fellhorst (Germany), August 27-31, 1990. 1991. 359 pp. In English
- 7 JENS MATTHIESSEN
DINOFLAGELLATEN-ZYSTEN IM SPÄQUARTÄR DES EUROPÄISCHEN NORDMEERES: PALÖKOLOGIE UND PALÄO-OZEANOGRAPHIE. 1991. 104 pp. In German with English summary. Out of print
- 8 DIRK NÜRNERG
HAUPT- UND SPURENELEMENTE IN FORAMINIFERENGHÄUSEN – HINWEISE AUF KLIMATISCHE UND OZEANOGRAPHISCHE ÄNDERUNGEN IM NÖRDLICHEN NORDATLANTIK WÄHREND DES SPÄTQUARTÄRS. 1991. 117 pp. In German with English summary. Out of print
- 9 KLAS S. LACKSCHEWITZ
SEDIMENTATIONSPROZESSE AM AKTIVEN MITTELOZEANISCHEN KOLBEINSEY RÜCKEN (NÖRDLICH VON ISLAND). 1991. 133 pp. In German with English summary. Out of print
- 10 UWE PAGELS
SEDIMENTOLOGISCHE UNTERSUCHUNGEN UND BESTIMMUNG DER KARBONATLÖSUNG IN SPÄTQUARTÄREN SEDIMENTEN DES ÖSTLICHEN ARKTISCHEN OZEANS. 1991. 106 pp.
In German with English summary
- 11 FS POSEIDON. EXPEDITION 175 (9.10.-1.11.1990)
175/1: OSTGRÖNLÄNDISCHER KONTINENTALRAND (65°N)
175/2: SEDIMENTATION AM KOLBEINSEYRÜCKEN (NÖRDLICH VON ISLAND).
Hrsg. von J. MIENERT und H.-J. WALLRABE-ADAMS. 1992. 56 pp. + app. In German with some English chapters
- 12 GEOMAR FORSCHUNGSZENTRUM FÜR MARINE GEOWISSENSCHAFTEN DER CHRISTIAN-ALBRECHTS-UNIVERSITÄT ZU KIEL. JAHRESBERICHT/ANNUAL REPORT 1991. 1992. 152 pp. In German and English.
Out of print
- 13 SABINE E. I. KÖHLER
SPÄTQUARTÄRE PALÄO-OZEANOGRAPHISCHE ENTWICKLUNG DES NORDPOLARMEERES UND EUROPÄISCHEN NORDMEERES ANHAND VON SAUERSTOFF- UND KOHLENSTOFF-ISOTOPENVERHÄLTNISSEN DER PLANKTISCHEN FORAMINIFERE *Neoglobobadrina pachyderma* (sin.). 1992. 104 pp. In German with English summary
- 14 FS SONNE. FAHRTBERICHT SO78 PERUVENT: BALBOA, PANAMA - BALBOA, PANAMA, 28.2.1992-16.4.1992
Hrsg. von ERWIN SUESS. 1992. 120 pp. In German with some English chapters. Out of print
- 15 FOURTH INTERNATIONAL CONFERENCE ON PALEOCEANOGRAPHY (ICP IV): SHORT- AND LONG-TERM GLOBAL CHANGE: RECORDS AND MODELLING. 21-25 SEPTEMBER 1992, KIEL/GERMANY.
PROGRAM & ABSTRACTS. 1992. 351 pp. In English
- 16 MICHAELA KUBISCH
DIE EISDRIFT IM ARKTISCHEN OZEAN WÄHREND DER LETZTEN 250.000 JAHRE. 1992. 100 pp.
In German with English summary
- 17 PERSISCHER GOLF: UMWELTGEFÄHRDUNG, SCHADENSERKENNUNG, SCHADENSBEWERTUNG AM BEISPIEL DES MEERRESBODENS; ERKENNEN EINER ÖKOSYSTEMVERÄNDERUNG NACH ÖLEINTRAGEN. Schlußbericht zu den beiden BMFT-Forschungsvorhaben 03F0055 A + B. 1993. 108 pp. In German with English summary
- 18 TEKTONISCHE ENTWÄSSERUNG AN KONVERGENTEN PLATTENRÄNDERN / DEWATERING AT CONTINENTAL MARGINS. Hrsg. vor/ed. by ERWIN SUESS. 1993. 196 + 32 + 68 + 16 + 22 + 38 + 4 + 19 pp.
Some chapters in English, some in German
- 19 THOMAS DICKMANN
DAS KONZEPT DER POLARISATIONSMETHODE UND SEINE ANWENDUNGEN AUF DAS SEISMISCHE VEKTORWELLENFELD IM WEITWINKELBEREICH. 1993. 121 pp. In German with English summary
- 20 GEOMAR FORSCHUNGSZENTRUM FÜR MARINE GEOWISSENSCHAFTEN DER CHRISTIAN-ALBRECHTS-UNIVERSITÄT ZU KIEL. JAHRESBERICHT/ANNUAL REPORT 1992. 1993. 139 pp. In German and English

- 21 KAI UWE SCHMIDT
PALYNOMORPHE IM NEOGENEN NORDATLANTIK - HINWEISE ZUR PALÄO-OZEANOGRAPHIE UND
PALÄOKLIMATOLOGIE. 1993. 104 + 7 + 41 pp. In German with English summary
- 22 UWE JÜRGEN GRÜTZMACHER
DIE VERÄNDERUNGEN DER PALÄO GEOGRAPHISCHEN VERBREITUNG VON *Bolboforma* - EIN BEITRAG ZUR
REKONSTRUKTION UND DEFINITION VON WASSERMASSEN IM TERTÄR. 1993. 104 pp.
In German with English summary
- 23 RV PROFESSOR LOGACHEV. Research Cruise 09 (August 30 - September 17, 1993): SEDIMENT DISTRIBUTION ON
THE REYKJANES RIDGE NEAR 59°N. Ed. by H.-J. WALLRABE-ADAMS & K.S. LACKSCHEWITZ. 1993. 66 + 30 pp.
In English
- 24 ANDREAS DETTMER
DIATOMEEN-TAPHOZÖNOSEN ALS ANZEIGER PALÄO-OZEANOGRAPHISCHER ENTWICKLUNGEN IM
PLIOZÄNEN UND QUARTÄREN NORDATLANTIK. 1993. 113 + 10 + 25 pp. In German with English summary
- 25 GEOMAR FORSCHUNGSZENTRUM FÜR MARINE GEOWISSENSCHAFTEN DER CHRISTIAN-ALBRECHTS-
UNIVERSITÄT ZU KIEL. JAHRESBERICHT/ANNUAL REPORT 1993. 1994. 69 pp. In German and English
- 26 JÖRG BIALAS
SEISMISCHE MESSUNGEN UND WEITERE GEOPHYSIKALISCHE UNTERSUCHUNGEN AM SÜD-SHETLAND
TRENCH UND IN DER BRANSFIELD STRASSE - ANTARKTISCHE HALBINSEL. 1994. 113 pp.
In German with English summary
- 27 JANET MARGARET SUMNER
THE TRANSPORT AND DEPOSITIONAL MECHANISM OF HIGH GRADE MIXED-MAGMA IGNIMBRITE TL, GRAN
CANARIA: THE MORPHOLOGY OF A LAVA-LIKE FLOW. 1994. 224 pp. In English with German summary. Out of print
- 28 GEOMAR LITHOTHEK. Ed. by JÜRGEN MIENERT. 1994. 12 pp + app. In English. Out of print
- 29 FS SONNE. FAHRTBERICHT SO 97 KODIAK-VENT: KODIAK - DUTCH HARBOR - TOKYO - SINGAPUR, 27.7.-
19.9.1994. Hrsg. von ERWIN SUESS. 1994. Some chapters in English, some in German. Out of print
- 30 CRUISE REPORTS:
RV LIVONIA CRUISE 92, KIEL-KIEL, 21.8.-17.9.1992: GLORIA STUDIES OF THE EAST GREENLAND CONTINENTAL
MARGIN BETWEEN 70° AND 80°N
RV POSEIDON PO200/10, LISBON-BREST-BREMERHAVEN, 7.-23.8.1993: EUROPEAN NORTH ATLANTIC
MARGIN: SEDIMENT PATHWAYS, PROCESSES AND FLUXES
RV AKADEMIK ALEKSANDR KARPINSKIY, KIEL-TROMSØ, 5.-25.7.1994: GAS HYDRATES ON THE NORTHERN
EUROPEAN CONTINENTAL MARGIN
Edited by JÜRGEN MIENERT. 1994. 186 pp.
In English; report of RV AKADEMIK ALEKSANDR KARPINSKIY cruise in English and Russian
- 31 MARTIN WEINELT
BECKENENTWICKLUNG DES NÖRDLICHEN WIKING-GRABENS IM KÄNOZOIKUM -
VERSENKUNGSGESCHICHTE, SEQUENZSTRATIGRAPHIE, SEDIMENTZUSAMMENSETZUNG. 1994. 85 pp.
In German with English summary
- 32 GEORG A. HEISS
CORAL REEFS IN THE RED SEA: GROWTH, PRODUCTION AND STABLE ISOTOPES. 1994. 141 pp.
In English with German summary
- 33 JENS A. HÖLEMANN
AKKUMULATION VON AUTOCHTHONEM UND ALLOCHTHONEM ORGANISCHEM MATERIAL IN DEN
KÄNOZOISCHEN SEDIMENTEN DER NORWEGISCHEN SEE (ODP LEG 104). 1994. 78 pp.
In German with English summary
- 34 CHRISTIAN HASS
SEDIMENTOLOGISCHE UND MIKROPALÄONTOLOGISCHE UNTERSUCHUNGEN ZUR ENTWICKLUNG DES
SKAGERRAKS (NE NORDSEE) IM SPÄTHOLOZÄN. 1994. 115 pp. In German with English summary
- 35 BRITTA JÜNGER
TIEFENWASSERERNEUERUNG IN DER GRÖNLANDSEE WÄHREND DER LETZTEN 340.000 JAHRE / DEEP
WATER RENEWAL IN THE GREENLAND SEA DURING THE PAST 340,000 YEARS. 1994. 6 + 109 pp.
In German with English summary
- 36 JÖRG KUNERT
UNTERSUCHUNGEN ZU MASSEN- UND FLUIDTRANSPORT ANHAND DER BEARBEITUNG
REFLEXIONSSEISMISCHER DATEN AUS DER KODIAK-SUBDUKTIONSZONE, ALASKA. 1995. 129 pp.
In German with English summary
- 37 CHARLOTTE M. KRAWCZYK
DETACHMENT TECTONICS DURING CONTINENTAL RIFTING OFF THE WEST IBERIA MARGIN: SEISMIC
REFLECTION AND DRILLING CONSTRAINTS. 1995. 133 pp. In English with German summary
- 38 CHRISTINE CAROLINE NÜRNBERG
BARIUMFLUSS UND SEDIMENTATION IM SÜDLICHEN SÜDATLANTIK - HINWEISE AUF
PRODUKTIVITÄTSÄNDERUNGEN IM QUARTÄR. 1995. 6 + 108 pp. In German with English summary
- 39 JÜRGEN FRÜHN
TEKTONIK UND ENTWÄSSERUNG DES AKTIVEN KONTINENTALRANDES SÜDÖSTLICH DER KENAI-HALBINSEL,
ALASKA. 1995. 93 pp. In German with English summary
- 40 GEOMAR FORSCHUNGSZENTRUM FÜR MARINE GEOWISSENSCHAFTEN DER CHRISTIAN-ALBRECHTS-
UNIVERSITÄT ZU KIEL. JAHRESBERICHT/ANNUAL REPORT 1994. 1995. 125 pp. In German and English.
Out of print
- 41 FS SONNE. FAHRTBERICHT / CRUISE REPORT SO 103 CONDOR 1 B: VALPARAISO-VALPARAISO, 2-21.7.1995.
Hrsg. von ERNST R. FLUEH. 1995. 140 pp. Some chapters in German, some in English

- 42 RV PROFESSOR BOGOROV CRUISE 37: CRUISE REPORT *POSETIV*: VLADIVOSTOK-VLADIVOSTOK, September 23 - October 22, 1994. Edited by CHRISTOPH GAEDICKE, BORIS BARANOV, and EVGENY LELIKOV. 1995. 49 + 33 pp. In English
- 43 CHRISTOPH GAEDICKE
DEFORMATION VON SEDIMENTEN IM NANKAI-AKKRETIONSKEIL, JAPAN. BILANZIERUNG TEKTONISCHER VORGÄNGE ANHAND VON SEISMISCHEN PROFILN UND ERGEBNISSEN DER ODP-BOHRUNG 808. II + 89 pp. In German with English summary
- 44 MARTIN ANTONOW
SEDIMENTATIONSMUSTER UM DEN VESTERIS SEAMOUNT (ZENTRALE GRÖNLANDSEE) IN DEN LETZTEN 250.000 JAHREN. 1995. 121 pp. In German with English summary
- 45 INTERNATIONAL CONGRESS: CORING FOR GLOBAL CHANGE - ICGC '95. KIEL, 28 - 30 June, 1995. Edited by JÜRGEN MIENERT and GEROLD WEFER. 1996. 83 pp. In English
- 46 JENS GRÜTZNER
ZUR PHYSIKALISCHEN ENTWICKLUNG VON DIAGENETISCHEN HORIZONTEN IN DEN SEDIMENTBECKEN DES ATLANTIKS. 1995. 96 pp. In German with English summary
- 47 INGO A. PECHER
SEISMIC STUDIES OF BOTTOM SIMULATING REFLECTORS AT THE CONVERGENT MARGINS OFFSHORE PERU AND COSTA RICA. 1996. 159 pp. In English with German summary
- 48 XIN SU
DEVELOPMENT OF LATE TERTIARY AND QUATERNARY COCCOLITH ASSEMBLAGES IN THE NORTHEAST ATLANTIC. 1996. 120 pp. +7 pl. In English with German summary
- 49 FS SONNE - FAHRTBERICHT/CRUISE REPORT SO108 ORWELL: SAN FRANCISCO - ASTORIA, 14.4. - 23.5.1996 Edited by ERNST R. FLUEH and MICHAEL A. FISHER. 1996. 252 pp. + app. In English with German summary
- 50 GEOMAR FORSCHUNGSZENTRUM FÜR MARINE GEOWISSENSCHAFTEN DER CHRISTIAN-ALBRECHTS-UNIVERSITÄT ZU KIEL. JAHRESBERICHT/ANNUAL REPORT 1995. 1996. 93 pp. In German and English
- 51 THOMAS FUNCK
STRUCTURE OF THE VOLCANIC APRON NORTH OF GRAN CANARIA DEDUCED FOM REFLECTION SEISMIC, BATHYMETRIC AND BOREHOLE DATA. 1996.VI, 144 pp. In English with German summary
- 52 PETER BRUNS
GEOCHEMISCHE UND SEDIMENTOLOGISCHE UNTERSUCHUNGEN ÜBER DAS SEDIMENTATIONSVERHALTEN IM BEREICH BIOSTRATIGRAPHISCHER DISKONTINUITÄTEN IM NEOGEN DES NORDATLANTIK, ODP LEG 104, SITES 642B UND 643A. 1996. V, 73 pp. In German with English summary
- 53 CHRISTIANE C. WAGNER
COLD SEEPS AN KONVERGENTEN PLATTENRÄNDERN VOR OREGON UND PERU: BIOGEOCHEMISCHE BESTANDSAUFNAHME. 1996. 108, XXXVI pp. In German with English summary
- 54 FRAUKE KLINGELHÖFER
MODEL CALCULATIONS ON THE SPREADING OF SUBMARINE LAVA FLOWS. 1996. 98 pp. In English with German summary
- 55 HANS-JÜRGEN HOFFMANN
OBJEKTORIENTIERTE ANALYSE UND MIGRATION DIFFRAKTIERTER WELLENFELDER UNTER VERWENDUNG DER STRAHLENMETHODE UND DER EDGE-WAVE-THEORIE. 1996. XXI, 153 pp. In German with English summary
- 56 DIRK KLÄSCHEN
STRAHLENSEISMISCHE MODELLIERUNG UNTER BERÜCKSICHTGUNG VON MEHRFACHDIFFRAKTIONEN MIT HILFE DER EDGE-WAVES: THEORIE UND ANWENDUNGSBEISPIELE 1996. X, 159 pp. In German with English summary
- 57 NICOLE BIEBOW
DINOFAGELLATENZYSTEN ALS INIKATOREN DER SPÄT- UND POSTGLAZIALEN ENTWICKLUNG DES AUFTRIEBSGESCHEHENS VOR PERU. 1996. IV, 100, 17, 14 (7 pl.) pp. In German with English summary
- 58 RV SONNE. CRUISE REPORT SO109: HYDROTRACE ASTORIA-VICTORIA-ASTORIA-VICTORIA. MAY 23 - JULY 8, 1996. Ed. by PETER HERZIG, ERWIN SUESS, and PETER LINKE. 1997. 249 pp. In English
- 59 RV SONNE. CRUISE REPORT SO110: SO - RO (SONNE - ROPOS). VICTORIA-KODIAK-VICTORIA. JULY 9 - AUGUST 19, 1996. Ed. by ERWIN SUESS and GERHARD BOHRMANN. 1997. 181 pp. In English
- 60 RV AKADEMIK M. A. LAVRENTYEV CRUISE 27. CRUISE REPORT: GREGORY. VLADIVOSTOK-PUSAN-OKHOTSK SEA-PUSAN-VLADIVOSTOK. SEPTEMBER 7 - OCTOBER 12, 1996. Ed. by DIRK NÜRNBERG, BORIS BARANOV, and BORIS KARP. 1997. 143 pp. In English
- 61 GEOMAR FORSCHUNGSZENTRUM FÜR MARINE GEOWISSENSCHAFTEN DER CHRISTIAN-ALBRECHTS-UNIVERSITÄT ZU KIEL. JAHRESBERICHT / ANNUAL REPORT 1996. 1997. 169 pp. In German and English
- 62 FS SONNE. FAHRTBERICHT/CRUISE REPORT SO123: MAMUT (MAKRAN MURRAY TRAVERSE - GEOPHYSIK PLATTENTEKTONISCHER EXTREMFÄLLE). Maskat - Maskat, 07.09 - 03.10.1997. Ed. by ERNST R. FLUEH, NINA KUKOWSKI, and CHRISTIAN REICHERT. 1997. 292 pp. In English with German summary
- 63 RAINER ZAHN
NORTH ATLANTIC THERMOHALINE CIRCULATION DURING THE LAST GLACIAL PERIOD: EVIDENCE FOR COUPLING BETWEEN MELTWATER EVENTS AND CONVECTIVE INSTABILITY. 1997. 133 pp. In English
- 64 FS SONNE. FAHRTBERICHT/CRUISE REPORT SO112 HIRESBAT (HIGH RESOLUTION BATHYMETRY). Victoria, B.C., Canada - Apra Harbor, Guam. 17.09 - 08.10.1996. Hrsg. von WILHELM WEINREBE. 1997. 90 pp. Some chapters in German, some in English

- 65 NIELS NØRGAARD-PEDERSEN
LATE QUATERNARY ARCTIC OCEAN SEDIMENT RECORDS: SURFACE OCEAN CONDITIONS AND
PROVENANCE OF ICE-RAFTED DEBRIS. 1997. 115 pp. In English with German summary
- 66 THOMAS NÄHR
AUTHIGENER KLINOPTILOLITH IN MARINEN SEDIMENTEN - MINERALCHEMIE, GENESE UND MÖGLICHE
ANWENDUNG ALS GEOTHERMOMETER. 1997. 119, 43 pp. In German with English summary
- 67 MATTIAS KREUTZ
STOFFTRANSPORT DURCH DIE BODENGRENZSCHICHT: REGIONALISIERUNG UND BILANZIERUNG FÜR DEN
NORDATLANTIK UND DAS EUROPÄISCHE NORDMEER. 1998. IV, 166 pp. In German with English summary
- 68 AMIT GULATI
BENTHIC PRIMARY PRODUCTION IN TWO DIFFERENT SEDIMENT TYPES OF THE KIEL FJORD (WESTERN
BALTIC SEA). 1998. 139 pp. In English with German summary
- 69 RÜDIGER SCHACHT
DIE SPÄT- UND POSTGLAZIALE ENTWICKLUNG DER WOOD- UND LIEFDEFJORDREGION
NORDSPITZBERGENS. 1999. 187 pp. In German with English summary
- 70 GEOMAR FORSCHUNGSZENTRUM FÜR MARINE GEOWISSENSCHAFTEN DER CHRISTIAN-ALBRECHTS-
UNIVERSITÄT ZU KIEL. JAHRESBERICHT/ANNUAL REPORT 1997. 1998. 155 pp. In German and English
- 71 FS SONNE. FAHRTBERICHT/CRUISE REPORT SO118 BIGSET (BIOGEOCHEMICAL TRANSPORT OF MATTER
AND ENERGY IN THE DEEP SEA). MUSCAT (OMAN) - MUSCAT (OMAN). 31.03.-11.05.1997. Ed. by OLAF
PFANNKUCHE and CHRISTINE UTECHT. 1998. 188 pp. In English
- 72 FS SONNE. FAHRTBERICHT/CRUISE REPORT SO131 SINUS (SEISMIC INVESTIGATIONS AT THE NINETY EAST
RIDGE OBSERVATORY USING SONNE AND JOIDES RESOLUTION DURING ODP LEG 179). KARACHI -
SINGAPORE. 04.05.-16.06.1998. Ed. by ERNST R. FLUEH and CHRISTIAN REICHERT. 1998. 337 pp. In English
- 73 THOMAS RICHTER
SEDIMENTARY FLUXES AT THE MID-ATLANTIC RIDGE: SEDIMENT SOURCES, ACCUMULATION RATES, AND
GEOCHEMICAL CHARACTERISATION. 1998. IV, 173 + 29 pp. In English with German summary
- 74 BARBARA MARIA SPRINGER
MODIFIKATION DES BODENNAHEN STRÖMUNGSREGIMES UND DIE DEPOSITION VON SUSPENDIERTEM
MATERIAL DURCH MAKROFAUNA. 1999. 112 pp. In German
- 75 SABINE JÄHMLICH
UNTERSUCHUNGEN ZUR PARTIKELDYNAMIK IN DER BODENGRENZSCHICHT DER MECKLENBURGER
BUCHT. 1999. 139 pp. In German
- 76 WOLFRAM W. BRENNER
GRUNDLAGEN UND ANWENDUNGSMÖGLICHKEITEN DER MIKRO-ABSORPTIONSPHOTOMETRIE FÜR
ORGANISCH-WANDIGE MIKROFOSSILIEN. 1999. 141 pp. In German with English summary
- 77 SUSAN KINSEY
TERTIARY BENTHIC FORAMINIFERAL BIOSTRATIGRAPHY AND PALAEOECOLOGY OF THE HALTEN TERRACE,
NORWAY. 1999. VI, 150 pp. In English with German summary
- 78 HEIDI DOOSE
REKONSTRUKTION HYDROGRAPHISCHER VERHÄLTNISS IM CALIFORNIENSTROM UND IM
EUROPÄISCHEN MITTELMEER ZUR BILDUNGSZEIT ORGANISCH KOHLENSTOFFREICHER SEDIMENTE. 1999.
IV, 132 pp. + app. In German with English summary
- 79 CLAUDIA WILLAMOWSKI
VERTEILUNGSMUSTER VON SPURENMETALLEN IM GLAZIALEN NORDATLANTIK: REKONSTRUKTION DER
NÄHRSTOFFBILANZ ANHAND VON CADMIUMKONZENTRATIONEN IN KALKSCHALIGEN FORAMINIFEREN.
1999. 86, XXI pp. In German with English summary
- 80 FS SONNE. FAHRTBERICHT/CRUISE REPORT SO129. BIGSET (BIOGEOCHEMICAL TRANSPORT OF MATTER
AND ENERGY IN THE DEEP SEA). PORT SULTAN QUABOOS - DUBAI. JANUARY 30 - MARCH 9, 1998.
Ed. by OLAF PFANNKUCHE and CHRISTINE UTECHT. 1999. 107 pp. In English
- 81 FS SONNE. FAHRTBERICHT/CRUISE REPORT SO138. GINCO-2 (GEOSCIENTIFIC INVESTIGATIONS ON THE
ACTIVE CONVERGENCE ZONE BETWEEN THE EAST EURASIAN AND AUSTRALIAN PLATES ALONG INDONESIA).
JAKARTA - JAKARTA. 29.12.1998 - 28.01.1999. Ed. by ERNST R. FLUEH, BERND SCHRECKENBERGER, and JÖRG
BIALAS. 1999. 333 pp. In English
- 82 CRUISE REPORTS: KOMEX I and II (KURILE OKHOTSK SEA MARINE EXPERIMENT)
RV PROFESSOR GAGARINSKY CRUISE 22
RV AKADEMIK M. A. LAVRENTYEV CRUISE 28
VLADIVOSTOK - PUSAN - OKHOTSK SEA - PUSAN - VLADIVOSTOK. 7 JULY - 12 SEPTEMBER 1998.
Ed. by NICOLE BIEBOW and EDNA HÜTTEN. 1999. 188, 89 pp. In English
- 83 GREGOR REHDER
QUELLEN UND SENKEN MARINEN METHANS ZWISCHEN SCHELF UND OFFENEM OZEAN. REGIONALE
VARIABILITÄT UND STEUERENDE PARAMETER DER METHANVERTEILUNG UND DER AUSTAUSCH MIT DER
ATMOSPÄRE. 1999. 161, 20 pp. In German with English summary
- 84 SVEN-OLIVER FRANZ
PLIOZÄNE ZEITREIHEN ZUR REKONSTRUKTION DER TIEFENWASSERZIRKULATION UND DER
SILIZIKLASTISCHEN AMAZONASFRACHT IM ÄQUATORIALEN WESTATLANTIK
(CEARA SCHWELLE, ODP LEG 154). 1999. 183 pp. In German with English summary
- 85 SYLKE HLAWATSCH
Mn-Fe-AKKUMULATE ALS INDIKATOR FÜR SCHAD- UND NÄHRSTOFFFLÜSSE IN DER WESTLICHEN OSTSEE.
1999. 132 pp. In German with English summary