

Biogeochemie des Watts

**Forscherguppe
an der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg
(FOR 432)**

**Fortsetzungsantrag
für den Zeitraum 01.04.2004 – 31.03.2007**

Teilprojekt 3

Hans-Jürgen Brumsack und Rainer Reuter

„Budgets und Zustände der Wassersäule des Wattenmeers“

Zusammenfassung

Es soll geklärt werden, ob sich das ständig den Einflüssen der offenen Nordsee und des Festlands unterliegende Wattenmeer bezüglich der Ein- und Austräge gelöster und partikulärer Komponenten derzeit in einem Gleichgewichtszustand befindet oder Netto-Verluste erleidet. Die saisonale Dynamik landseitiger und seewärtiger Einträge und deren Auswirkung auf Retention oder Mobilisierung einzelner Stoffe wird überprüft. Zur Klärung dieser Fragen wird der Einfluss der das System Watt steuernden Endglieder charakterisiert, quantifiziert und bilanziert. Folgende Faktoren stehen im Mittelpunkt: (1) der Ein- und Austrag gelöster und partikulärer Frachten im Gezeitenrhythmus sowie saisonal zwischen Watt und offener See, insbesondere unter Berücksichtigung von Extremsituationen; (2) der tidale bzw. saisonale Einfluss der Wattsedimente bzw. des Porenwassers auf den Zustand der Wassersäule. Die hierfür notwendige Charakterisierung und Bilanzierung der gelösten und partikulären Substanzen in der Wassersäule des Rückseitenwatts erfordert auch Untersuchungen der biogeochemischen Transformation von Komponenten in der Wassersäule. Hierfür werden neue Methoden eingesetzt, mit denen Austauschprozesse zwischen Komponenten der Wassersäule und der oberen Sedimente kontinuierlich gemessen werden können.

3. Ziele und Arbeitsprogramm

3.1 Ziele

Schwerpunkte des Teilprojekts sollen auch in der zweiten Antragsphase die Arbeiten in der Wassersäule des Watts bleiben. Das Ziel des Projekts ist es, anhand physikalischer und geochemischer Methoden den Austausch gelöster und partikulärer Komponenten zwischen dem Rückseitenwatt von Spiekeroog und der Nordsee zu bilanzieren. Die übergeordnete Frage ist, ob sich das Watt bezüglich der Ein- und Austräge derzeit in einem Gleichgewichtszustand befindet oder einem Netto-Verlust bestimmter Komponenten unterliegt. In der zweiten Projektphase stehen folgende Leitfragen im Vordergrund:

1. Welche Bedeutung haben Nordseewasser, Festlandsabfluss und Porenwasser für die Hydrographie und die biogeochemische Bilanzierung des Rückseitenwatts?
2. Welche Bedeutung besitzen besondere Witterungslagen wie etwa Stürme und Eisgang für die im Rückseitenwatt stattfindenden Stofftransformationen und das daraus resultierende Budget der Stofftransporte durch das Seegatt?
3. Welche Tracer gibt es, um Austauschprozesse zwischen gelöster und partikulärer Phase im Watt zu erfassen?
4. Wie spiegelt sich der terrestrische Eintrag in der Zusammensetzung des organischen Materials im Sediment und im Porenwasser des Watts wider?

Zur Beantwortung dieser Fragen ist neben der Erfassung der tidalen und saisonalen Schwankungen physikalischer und geochemischer Parameter in der Wassersäule des Watts auch eine Charakterisierung, Quantifizierung und Bilanzierung der das System Watt beeinflussenden Endglieder erforderlich. Diese Endglieder sind das aus dem Küstenvorfeld eindringende Nordseewasser, das vom Festland in das Watt eingetragene Süßwasser und das Porenwasser der Platen. Mit der inzwischen realisierten Messstation können die Austauschprozesse im Seegatt in Form von Zeitreihen insbesondere auch bei Extrembedingungen wie Stürmen oder Eisgang eingehend untersucht werden. Die Aufgaben der zweiten Projektphase erfordern eine weitere Verbesserung bzw. Ergänzung der messtechnischen Ausrüstung der Station mit Sensoren, die neben Daten über die Stoffkonzentrationen auch Informationen über Wechselwirkungen von Komponenten in der Wassersäule liefern.

Während die anorganisch-geochemische Zusammensetzung der Süßwasserkomponente durch die bislang erfolgten Arbeiten sehr gut erfasst ist und auch erste vielversprechende Ergebnisse über die organischen Komponenten vorliegen, gilt es zukünftig verstärkt den Verbleib der terrestrischen Einträge im Watt zu erfassen. Eine zentrale Fragestellung ist, inwieweit der Kohlenstoffhaushalt des Watts durch die terrigenen Einträge geprägt ist. Dies soll am gelösten und partikulären organischen Material sowohl auf molekularer als auch auf isotopengeochemischer Basis (^{13}C und ^{14}C) erfolgen.

Die Ergebnisse der ersten Projektphase haben die Bedeutung des Porenwassers der Sedimente dokumentiert, das während der Gezeitenphase mit der Wassersäule ausgetauscht wird. Ein neuer Schwerpunkt der Arbeiten wird daher in der Entwicklung von Messverfahren für die Analyse des Porenwassersystems bestehen. Hierfür sollen Instrumente für die Untersuchung physikalischer und geochemischer Parameter in den trockenfallenden Platen (tiefenaufgelöst) und in den Prielen entwickelt werden. Diese Verfahren sollen sowohl in den schiffsgestützten Messkampagnen, welche auch weiterhin die Zeitserienmessungen auf der Messstation ergänzen sollen, als auch in Langzeitmessungen zum Einsatz kommen.

Die auf die Position der Messstation beschränkten Langzeitmessungen sollen mit Fernerkundungsdaten auf größere Bereiche des Spiekerooger Rückseitenwatts und Küstenvorfelds sowie der Wattregion insgesamt ausgedehnt werden. Dies geschieht während der schiffsgestützten Messkampagnen mit Luftbildaufnahmen, insbesondere aber auch mit Daten des Satelliten ENVISAT der Europäischen Raumfahrtagentur ESA. ENVISAT trägt mit MERIS und AATSR Sensoren für die Messung der Meeresfarbe bzw. der Wassertemperatur mit hoher geometrischer Auflösung (300 m). Optische „ground truth-Daten“, die vom Schiff bzw. von der Messstation aus gewonnen werden, dienen zur Kalibrierung der Satellitenbil-

der, um Stoffkonzentrationen im Wasser quantitativ darzustellen. Dies soll es erlauben, großräumige Verteilungen der Konzentrationen und Transportwege von Substanzen zu ermitteln.

Mit einem Prozessmodell werden die Wechselwirkungen von Substanzen untersucht, deren Transportraten im Teilprojekt bilanziert werden. Die im Modell genutzten Parameter basieren auf den experimentell – z.B. als Zeitreihen an der Messstation – erfassten Größen, die eine direkte Prüfung von Modellläufen gestatten. Hiermit sollen über die experimentelle Beobachtung hinaus die funktionalen Mechanismen der Stoffwechselwirkungen im Watt verstanden werden. Das Prozessmodell ergänzt die Modellierung von Stoffkreisläufen im TP2 und der Dynamik von Aggregaten im TP1. Es soll mit dem im TP4 realisierten dreidimensionalen Strömungs- und Sedimenttransportmodell die Bilanzen für Schwebstoffe und andere relevante Substanzgruppen wie DOM und Spurenelemente darstellen.

3.1.1 Beitrag zu den Gesamtzielen der Forschergruppe

Die Erfassung und Bilanzierung des Stoffhaushalts im Rückseitenwatt bildet eine wichtige Basis für ein grundsätzliches Verständnis der im Untersuchungsgebiet ablaufenden Prozesse und ist somit für die modellierenden Teilprojekte (TP1 und TP2) von großer Bedeutung. Diese Teilprojekte werden für die Validierung ihrer Modelle mit Messdaten, insbesondere Zeitreihen, unterstützt. Das in unserem Teilprojekt bearbeitete Modell für die Analyse von DOM, Partikeln und Spurenmetallen soll mit den Modellen der TPs 1 und 2 verschnitten werden.

Über die Resuspension von Sediment in die Wassersäule ergibt sich eine enge Anbindung an die modellierenden Arbeiten zur Hydrodynamik (TP4). In Zusammenarbeit mit dem TP4 soll weiterhin das Budget für DOM und gelöste Schwermetalle ermittelt werden. Für diese Arbeiten bilden die am Messpfahl gewonnenen Ergebnisse die wichtigsten Basisdaten.

Die partikulären und gelösten Stoffe in der Wassersäule dienen einerseits als Nährstoffe, andererseits tragen sie zum Sedimentationsgeschehen im Rückseitenwatt bei. Auch durch die in der zweiten Projektphase neu hinzukommenden Untersuchungen im Sediment mit den Porenwasserlanzen ergibt sich ein enger Bezug zu den im TP7 durchzuführenden Arbeiten an der Grenzschicht Sediment-Wassersäule. Die Arbeiten zur Aufklärung der biologischen Prozesse in der Wassersäule (TP5) profitieren ebenfalls von diesen Arbeiten im TP3. Die Erfassung der landwärtigen organischen Einträge schließlich liefert einen wichtigen Parameter zur Einschätzung der Herkunft und der chemischen Eigenschaften des organischen Materials in den tieferen Sedimentschichten und zu seiner Abbaubarkeit durch die Mikrobengemeinschaft in der anoxischen Zone (TP6). Die Bestimmung der Methankonzentration in der Wassersäule wird weiterhin in enger Zusammenarbeit mit dem TP8 durchgeführt.

3.2 Arbeitsprogramm

3.2.1 Zeitserien

Süßwasser

Mit Ablauf der aktuellen Antragsphase besitzen wir eine ausreichend hohe Datendichte über die Zusammensetzung der in Neuharlingersiel eingetragenen Süßwasserkomponente, so dass in der zweiten Antragsphase die Stoffeinträge aus den gesielten Süßwassermengen verlässlich abgeschätzt werden können. Die Arbeiten im Einzugsgebiet des Rückseitenwatts werden daher nicht weiter fortgeführt. Eine Ausnahme stellt die Beprobung gelöster Metalle am Schöpfwerk dar, da ihre Konzentrationen kurzfristigen Schwankungen unterliegen.

Süßwassereinträge in Form von Grundwasser werden im Ergebnis der chemischen Analytik von Proben aus dem Rückseitenwatt vermutet, sind jedoch in den physikalischen Parametern bisher nicht eindeutig zu identifizieren. Diese Frage wird in der Phase 2 des Projekts mit neuen experimentellen Verfahren im Rahmen der Untersuchungen am Porenwasser der Platen eingehend behandelt (siehe den folgenden Abschnitt Porenwasser).

Messstation

Die Messstation im Spiekerooger Seegatt ist für das Teilprojekt ein zentrales Instrument zur Gewinnung von Zeitseriendaten der Wassersäule im Übergangsbereich zwischen Rückseitenwatt und Küstenvorfeld.

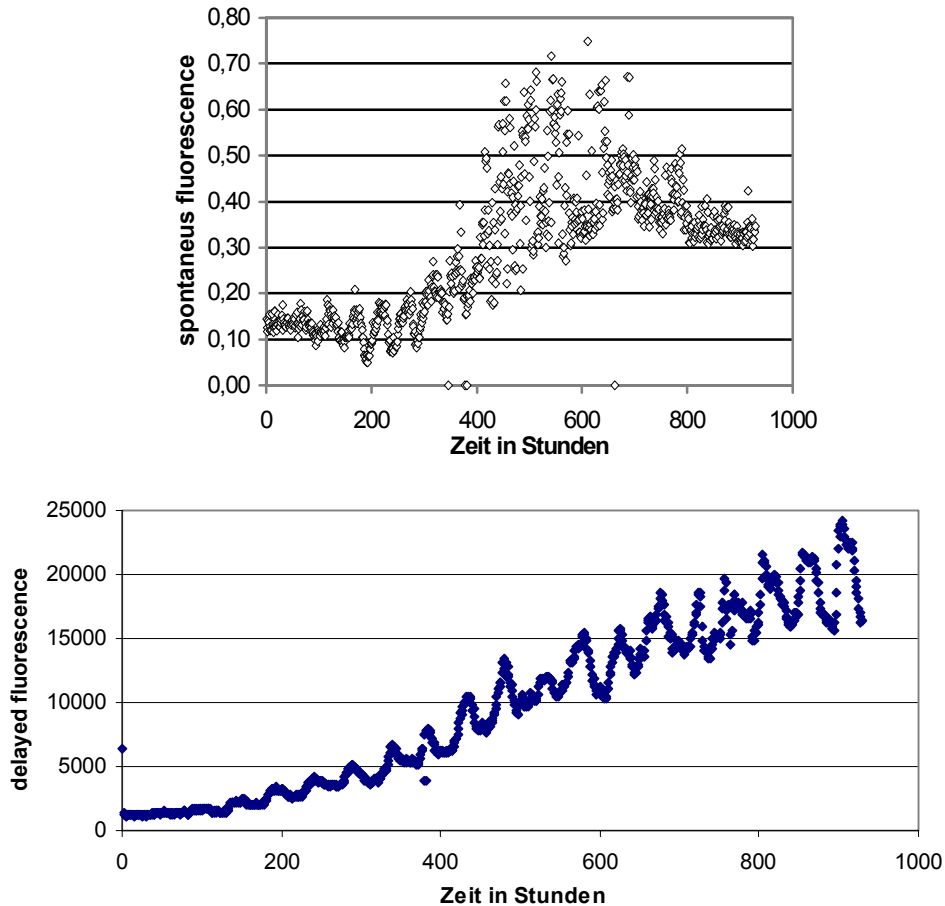


Abb. 3.1. Messung der prompten (oben) und verzögerten (unten) Fluoreszenz mit dem Prototyp eines DF-Fluorometers von TriOS auf der Messstation im Seegatt von Spiekeroog, 19.03. bis 08.04.2003. Die verzögerte Fluoreszenz ist ein Indikator für die Menge intakter Photosysteme. Ein ähnlich ausgelegtes Instrument für die Messung von Gelbstoff durch UV-angeregte Fluoreszenz wird zur Zeit in einer Diplomarbeit für den Einsatz auf der Station vorbereitet. Beide Instrumente erfordern für den Langzeiteinsatz eine methodische Optimierung mit dem Ziel der Vermeidung von *biofouling* der optischen Fenster.

Die in der ersten Projektphase gewonnenen Erfahrungen haben gezeigt, dass die in der Grundausstattung installierten Sensoren nicht immer den Anforderungen genügen, die sich etwa aus den hohen Strömungs- und Schwebstoffwerten ergeben. So erfordert beispielsweise der vorhandene O₂-Sensor (Clark-Zelle) eine wöchentliche Nachkalibrierung und muss wegen oft auftretender Membranrisse häufig ausgetauscht werden. Es wird daher beantragt, einen mittlerweile verfügbaren Sensor zu beschaffen und einzusetzen, dessen auf O₂-Fluoreszenzquenching beruhendes Messprinzip einen wartungsfreien Einsatz über etwa ein Jahr verspricht. Weiterhin wird beantragt, einige Sensoren und elektronische Komponenten als Ersatz für diejenigen zu beschaffen, die nach den vorliegenden Erfahrungen im Betrieb häufig ausfallen. So sollen größere Datenlücken in den Zeitreihen der auf der Station gemessenen Parameter vermieden werden. Schließlich sollen bereits vorhandene Instrumente für die Bestimmung von Stoffkonzentrationen aus Transmissionsmessungen – für die optische Analyse des lebenden und abgestorbenen Phytoplankton (verzögerte und prompte

Fluoreszenz des Chl *a*; vgl. Abb 3.1) und des Gelbstoffs (UV-Fluoreszenz) – hinsichtlich Bewuchsverhinderung verbessert werden.

In der zweiten Projektphase soll die Messstation mit Sensoren ausgestattet werden, die auch eine Erfassung wichtiger geochemischer Parameter ermöglichen. Die Entwicklung bzw. Modifizierung folgender Sensoren erfolgt durch einen Doktoranden, dessen Stelle aus dem Haushalt des ICBM finanziert wird.

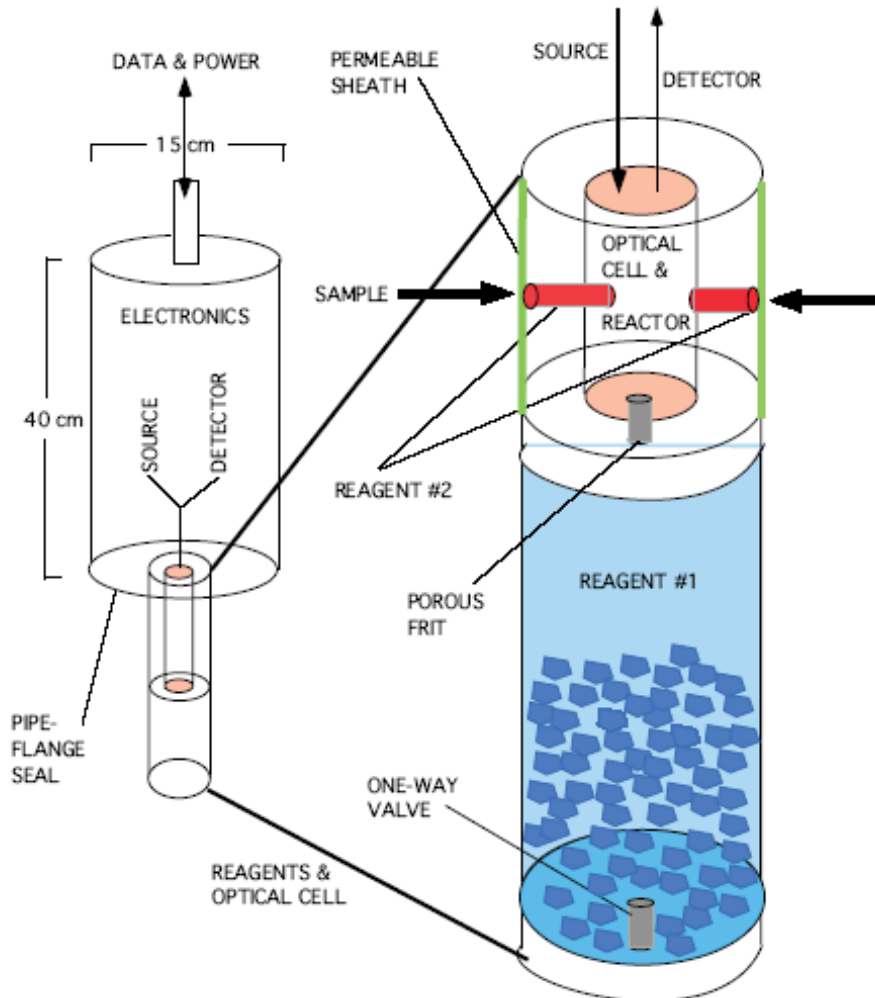


Abb. 3.2. Schematische Darstellung (links) des ZAPS-Mangansensors, mit Detailansicht (rechts) der Reaktionszelle (Reactor) und des Reservoirs für Reagenz 1.

Mangan

Die im Rückseitenwatt von Spiekeroog beobachteten Konzentrationen von Mangan sind um Größenordnungen höher als in der offenen Nordsee bzw. im Nordatlantik. Somit stellen die Wattgebiete eine wichtige Quelle für diesen Mikro-Nährstoff dar. Es zeigen sich jedoch extreme Schwankungen an gelöstem Mangan in der Wassersäule des Rückseitenwatts, die entscheidend von der mikrobiellen Aktivität im Porenraum der Wattsedimente und dem landseitigen Süßwassereintrag abhängen. Diesen einflussnehmenden Faktoren kann in ihrem gesamten Umfang allein durch zeitlich befristete Schiffseinsätze nicht Rechnung getragen werden. Vielmehr ist der Einsatz von Instrumenten erforderlich, die eine kontinuierliche Datenerfassung auf der Messstation erlauben. Die Entwicklung eines hierfür geeigneten Mangan-Sensors erfolgt in Kooperation mit Prof G Klinkhammer (Oregon State University, USA), auf der Basis eines von ihm entwickelten und mittlerweile kommerziell erhältlichen ZAPS-Sensors zur *in situ*-Messung von Mangan. Dieser ZAPS-Sensor muss in Hinsicht auf die speziellen Anforderungen der Messstation und des Untersuchungsgebiets modifiziert werden. Abb. 3.2 zeigt einen schematischen Entwurf der Funktionsweise des ZAPS-Sensors für

den Betrieb auf der Messstation. Das Messprinzip des Sensors beruht auf der Bildung eines gelben Farbstoffs, der aus der Reaktion von zwei Reagenzien und Mn^{2+} aus dem Wattwasser gebildet wird. Mit einem Absorptionsspektrometer über der Reaktionszelle wird die Bildung des Farbstoffs, die von der Konzentration an Mn^{2+} abhängig ist, detektiert. Der Sensor ermöglicht eine sehr hohe zeitliche Auflösung von bis zu 5 Minuten.

Nährsalze

Nitrat unterliegt ebenso wie andere Nährstoffe erheblichen tidalen und besonders saisonalen Schwankungen (Abb. 3.3), die durch die biologische Aktivität hervorgerufen werden. Es ist jedoch bislang ungeklärt, in welchem Verhältnis die Nährstoffgehalte des Watts durch Süßwassereinträge oder das Porenwassersystem beeinflusst sind. Dieser Fragestellung soll durch Langzeitmessungen von Nitrat mittels eines Sensors auf der Messstation und über geplante Porenwasseranalysen (siehe unten) nachgegangen werden.

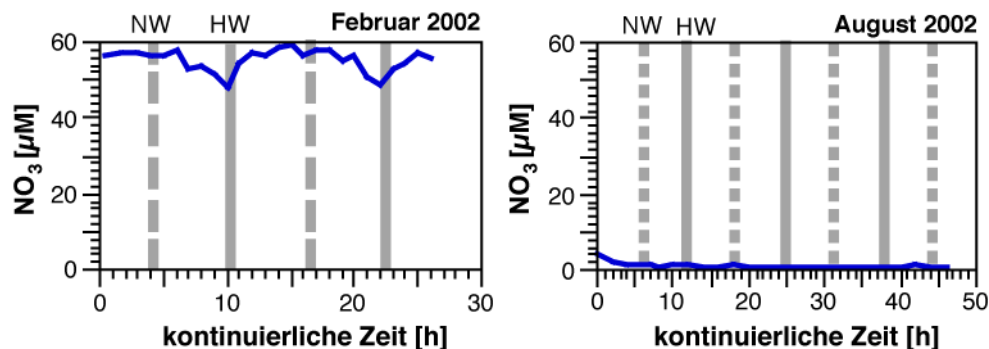


Abb. 3.3. Nitrat im Seegatt von Spiekeroog, Februar und August 2002.

Um eine kontinuierliche Datenerfassung von Nitrat, aber auch der anderen wichtigen Nährstoffkomponenten Nitrit, Silikat, Ammonium und Phosphat auf der Messstation durchführen zu können, beantragen wir die Beschaffung von Nährstoffautomaten des Herstellers SYSTEA, die in Verbindung mit einer automatisch durchzuführenden Filtration des Wassers solche Analysen mit hoher Zuverlässigkeit gestatten. Diese Analytoren können in die zentrale Sensorsteuerung und Datenerfassung der Messstation integriert werden.

Zeitreihen dieser Nährstoffparameter werden im Rahmen der integrierten Modellierung des „Gesamtsystems Watt“ im TP2 dringend benötigt, um die Dynamik der Entwicklung des Phytoplankton im Modell darzustellen.

Methan

In Abb. 3.4 sind erste *in situ* gemessene Daten der Methankonzentration im Oberflächenwasser nahe der Messstation im August dieses Jahres dargestellt. Es zeigt sich ein eindeutiger Zusammenhang mit der Tide, wobei Maxima bei Niedrigwasser (NW) auftreten. Diese erhöhten Konzentrationen müssen durch das Porenwassersystem beeinflusst sein, da ein signifikanter Süßwassereintrag zu dieser Zeit auszuschließen war.

Messungen von Methan sollen zukünftig kontinuierlich von der Messstation aus durchgeführt werden, um aus Zeitreihen auf den Methan-Haushalt der Wassersäule des Watt zu schließen. Die Interpretation der Messergebnisse erfolgt in enger Kooperation mit dem TP8, das sich mit dem Methan-Kreislauf in den Sedimenten und den Wechselwirkungen mit der darüber liegenden Wassersäule beschäftigt. In diesem Zusammenhang soll auch der Frage nachgegangen werden, ob es bestimmte Lokationen im Watt gibt, an denen Methan durch Grundwassereinträge in die Wassersäule gelangt.

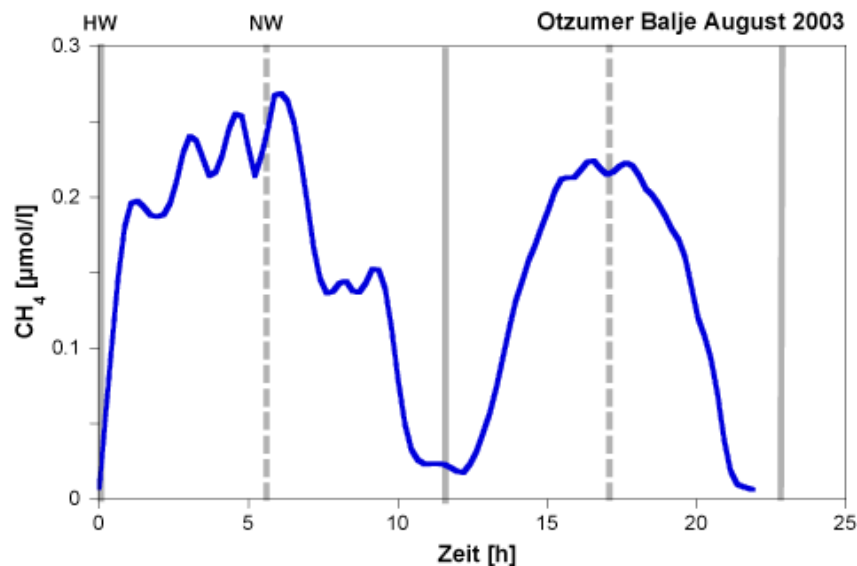


Abb. 3.4. Methan-Konzentration im Oberflächenwasser nahe der Position der Messstation im Seegatt von Spiekeroog, August 2003.

Probenehmer

Für den Einsatz auf der Messstation wird ein automatischer Probenehmer entwickelt, mit dem zu vorgegebenen Zeiten (z.B. bei Hoch- und Niedrigwasser oder während maximalem auf- und ablaufendem Wasser) bzw. von der Landstation aus kontrolliert und z.B. windabhängig ereignisgesteuert Proben für DOC- und Feststoffanalysen gewonnen werden. Hiermit sollen chemische Parameter wie etwa Spurenmetalle, die bisher nur punktuell während Schiffsexperimenten gemessen werden konnten, in Form von Zeitserien registriert werden. Wegen der notwendigen Kontaminationsfreiheit der Proben sind an die zu verwendenden Materialien besonders hohe Anforderungen zu stellen. Es sollen etwa 30 Proben entnommen werden können, um bei einer angenommenen zweimaligen Probenahme pro Tidephase einen unüberwachten Betrieb über ca. 14 Tage hinweg aufrechterhalten zu können. Bei der Entwicklung wird im Rahmen der mit dem GKSS-Forschungszentrum bestehenden Zusammenarbeit auf Erfahrungen zurückgegriffen, die in der Arbeitsgruppe von Dr. Friedhelm Schröder im Rahmen des Euromar-MERMAID-Projekts gewonnen wurden.

Porenwasser

Für die angestrebte Budgetierung der Ein- und Austräge des Systems Watt ist es unumgänglich, den Einfluss der Wattsedimente bzw. des Porenwassers auf die freie Wassersäule sowohl zeitlich als auch räumlich zu erfassen. Im Zentrum des Interesses steht hierbei die Bedeutung der „tieferen“ Sedimentbereiche für den geochemischen Haushalt des Watts. In Abb. 3.5 sind die Mangan-Konzentrationen im Porenwasser von drei Sedimentkernen, die im Sommer 2002 im Rückseitenwatt von Spiekeroog erbohrt wurden, dargestellt. Während der Kern vom Janssand ein Sandwatt repräsentiert, stellen die beiden anderen Lokationen ein schlackiges Mischwatt dar. Diese ersten Messungen zeigen eine hohe Variabilität der Konzentrationen in Abhängigkeit von der Tiefe und des Sedimenttyps. Die Dynamik im Porenwassersystem des Rückseitenwatts lässt sich daher nur durch eine kontinuierliche Probenahme-strategie erfassen, die neben einer geochemischen Charakterisierung (Spurenelemente, Gelbstoff; DOC und Nährsalze) im tidalen und saisonalen Zeitrahmen auch eine Bestimmung der Austauschraten zwischen Wattwasser und Porenwasser über kontinuierliche Druck- und Temperaturmessungen erfordert.

Weiterhin gilt es zu klären, für welche Komponenten das Porenwassersystem eine Quelle bzw. eine Senke darstellt und welcher saisonalen Dynamik die Freisetzungs- und Festlegungsprozesse unterliegen. In diesem Zusammenhang spielen die Nährstoffe eine wichtige Rolle. Es ist zu untersuchen, in welchem Ausmaß anorganische und organische Stickstoff- und Phosphorverbindungen in das Sediment eingetragen und dort umgewandelt bzw. aus den Sedimenten freigesetzt werden.

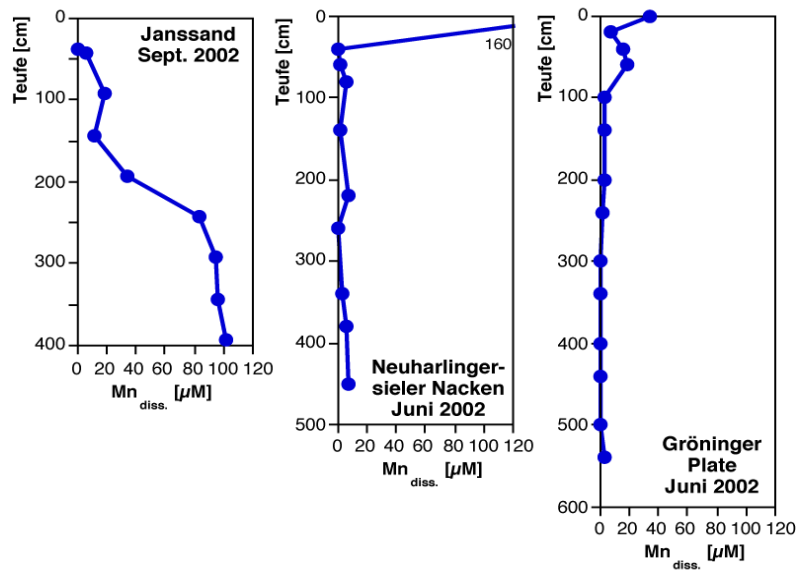


Abb. 3.5. Konzentration von gelöstem Mangan im Porenwasser von drei Sedimentkernen aus dem Rückseitenwatt von Spiekeroog

Im Rahmen der Porenwasseruntersuchungen soll weiterhin geklärt werden, ob das Watt durch unterirdische Grundwassereinträge (Stichwort "*subterranean estuary*") über ehemalige holozäne Rinnen beeinflusst wird. So geben historische Berichte über Süßwasseraustritte bei Wattüberquerungen (Tränken von Pferden) Hinweise auf eine weitere Süßwasserquelle neben dem direkten Eintrag über das Schöpfwerk in Neuharlingersiel.

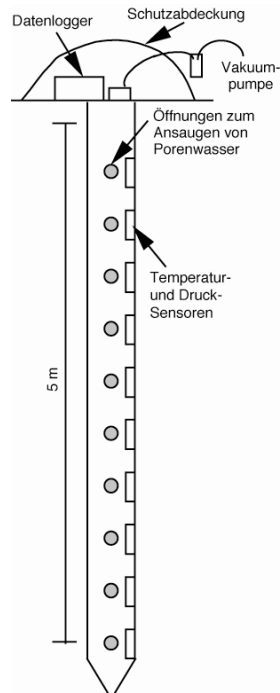


Abb. 3.6. Schematische Darstellung einer zu entwickelnden Porenwasserlanze zur kontinuierlichen Messung von Druck und Temperatur. Zudem soll in regelmäßigen Intervallen eine Entnahme von Porenwasser aus unterschiedlichen Tiefen erfolgen.

Um die Fragen des Einflusses der Wattsedimente bzw. des Porenwassersystems auf die Chemie der Wassersäule des Rückseitenwatts zu erfassen, planen wir die Entwicklung und Einrichtung von festinstallierten Porenwasserentnahmestellen für geochemische Analysen (Spurenelemente und Nährsalze). Zusätzlich soll an diesen Stationen eine kontinuierliche Erfassung von Druck und Temperatur erfolgen, um Aussagen über den Porenwassertausch treffen zu können. Die Porenwasserentnahmestellen, die in Form von zwei Tran-

sekten im Sand- und Mischwatt errichtet werden (siehe Karte in Abb. 3.7), sollen aus jeweils drei Porenwasserlanzen (Abb. 3.6) bestehen.

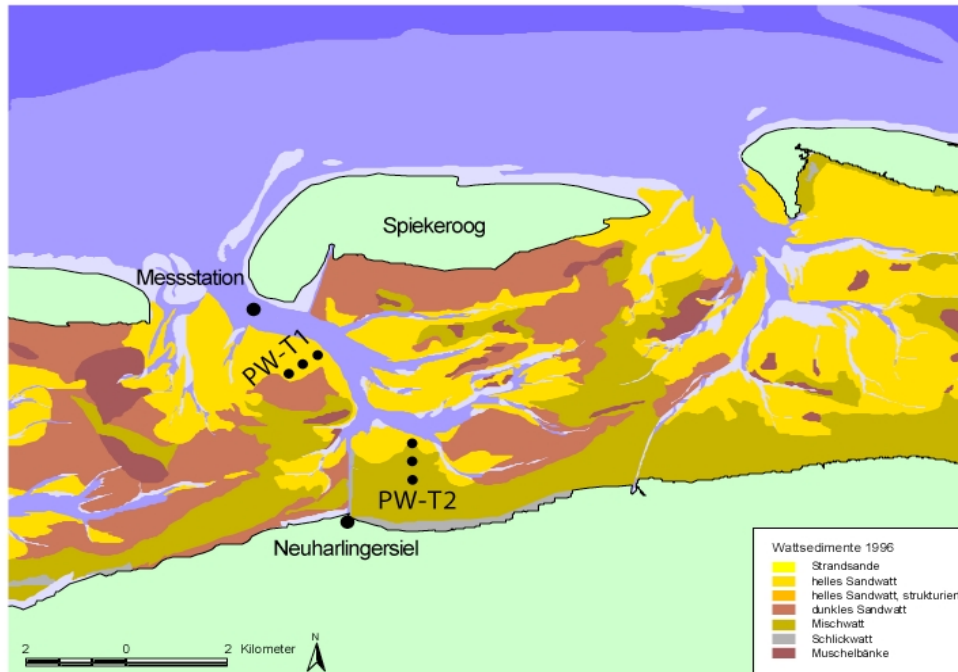


Abb. 3.7. Karte des Rückseitenwatts von Spiekeroog mit Wattfazies. Die Bezeichnungen PW-T1 und PW-T2 bezeichnen die ungefähren Positionen der geplanten Porenwasser-Entnahmestellen im Sand- und Mischwatt.

Die Porenwasserlanzen sind für einen längerfristigen Einsatz im Sediment ausgelegt und bestehen aus einem Rohr von 6 cm Durchmesser, in dem sich in verschiedenen Tiefen Öffnungen mit einem Vorfiltermedium befinden. Durch die Öffnungen erfolgt mittels Teflonschläuchen und einer transportablen Vakuumpumpe die Porenwasserbeprobung. Zusätzlich haben in den entsprechenden Beprobungstiefen Sensoren Kontakt zum Porenwassersystem. Diese physikalischen Daten werden kontinuierlich von einem oben an der Lanze befindlichen Datenlogger registriert. Innerhalb der Erprobungsphase werden zunächst verschiedene Materialien (Metall- oder Kunststoffrohr; PE-Lysimeterkerzen, V4A-Netz und poröse HDPE-Platten als Vorfiltermedium) auf ihre Verwendbarkeit im Wattsediment getestet. Insbesondere bei den Materialien, die als Vorfiltermedium eingebracht werden sollen, gilt es, ihre Verwendbarkeit bezüglich Kontamination und Verstopfung durch Sediment oder Bewuchs im Vorfeld zu testen.

Die Porenwasserbeprobungen erfolgen im Abstand von 2 bis 4 Wochen, wobei gleichzeitig die vom Datenlogger gespeicherten Daten ausgelesen werden. Mit Hilfe eines tragbaren Porenwasserentnahmesystems der Firma AMS sollen im Vorfeld Sondierungen nach geeigneten Lokationen für das Porenwassermonitoring durchgeführt werden. Weiterhin ist geplant, mit diesem System von weiteren Standorten und aus größeren Tiefen Proben zu entnehmen, die in Kooperation mit den mikrobiologischen Teilprojekten bearbeitet werden.

Fernerkundung

Die auf die Position der Messstation beschränkten Langzeitmessungen sollen mit Fernerkundungsdaten auf größere Bereiche des Spiekerooger Rückseitenwatts und Küstenvorfelds sowie der Wattregion insgesamt ausgedehnt werden. Dies geschieht während der schiffsgestützten Messkampagnen mit Luftbildaufnahmen, aus denen qualitativ auf die Verteilung und Ausbreitungswege von Schwebstoffen in der oberen Wassersäule geschlossen werden kann. Diese Information kann mit Luftbildfotographie sehr preiswert gewonnen werden und unterstützt die lokal auf dem Schiff gewonnenen Messungen mit dem Ziel der Ermittlung von

Budgets des Austauschs von Stoffen durch das Seegatt in sehr effektiver Weise. Es soll auch versucht werden, diese Bilder mit quantitativen Schwebstoffdaten aus Probenahmen, Transmissometrie und *reflectance*-Messungen zu kalibrieren, um für mehrere Zeiten während einer Tidephase die großräumige Schwebstoffverteilung im Rückseitenwatt und unmittelbar vorgelagerten Küstenvorfeld abzuleiten.

Quantitative und das gesamte Wattgebiet umfassende Schwebstoffdaten können nunmehr mit dem MERIS-Sensor auf ENVISAT erhalten werden. Die Bodenaufösung dieses Instruments beträgt bis zu 300 m, womit alle relevanten topographischen Strukturen des Rückseitenwatts dargestellt werden. Die Nutzung von MERIS-Szenen für Aufgaben in der Forschergruppe wurde bei ESA erfolgreich beantragt. Die Nutzung von Daten der Oberflächentemperatur des AATSR-Sensors soll in nächster Zeit ergänzend beantragt werden. Hiermit kann auf die Ausbreitung charakteristischer Wassertypen des Rückseitenwatts wie etwa der aus den Platen bei Niedrigwasser austretenden Porenwässer voraussichtlich besser geschlossen werden, als es mit Daten der Meeresfarbe des Meris-Sensors möglich ist.

Auch die MERIS-Bilder werden mit Radiometrie-Daten der *reflectance*, die bei Messkampagnen vom Schiff aus und als Zeitserie auf der Messstation gewonnen werden, überprüft und gegebenenfalls kalibriert. Hierbei wird angenommen, dass diese Kalibrierung auch die in den anderen Rückseitenwatten des ostfriesischen Watts vorliegenden Zusammenhänge zwischen Satellitensignal und Schwebstoff richtig beschreibt und die Satellitenbilder zur Darstellung der gesamten Region genutzt werden können.

3.2.2 Experimente

Schiffseinsätze

Ausfahrten mit FK Senckenberg (viermal pro Jahr) und dem Messboot Crangon der Forschergruppe (ca. 14tägig) im zentralen Rückseitenwatt und z.T. auch im Seegatt sollen zur Bearbeitung folgender Detailfragen durchgeführt werden:

- Um den Einfluss des terrestrischen organischen Materials auf das gesamte organische Material im Watt zu erfassen, sollen Probenahmen für ^{13}C -Analysen am gelösten und partikulären organischen Kohlenstoff erfolgen. Diese Messungen dienen der Differenzierung und Bilanzierung zwischen terrestrischem und marinem Anteil.
- Bislang erfolgte hauptsächlich eine Beprobung der Wasseroberfläche in sehr hoher zeitlicher Auflösung, um auch kurzfristige Effekte im Tidenzyklus zu erfassen. Im folgenden Antragszeitraum soll die Wassersäule zur Untersuchung geochemischer Parameter verstärkt vertikal beprobt werden. Somit ist es möglich, die räumliche und zeitliche Veränderung der gesamten Wassersäule darzustellen.
- Speziell die Arbeiten mit dem Messboot sollen dazu genutzt werden, den Einfluss der Priele auf die Wassersäule besser zu erfassen. Hierfür ist ein weiterer Ausbau des Bootes notwendig, um vorhandene und beantragte Sensorik betreiben zu können.
- In Zusammenarbeit mit dem TP5 soll der Frage nachgegangen werden, an welchen Transformationsreaktionen der Schwebstoffe verschiedene mineralische Fraktionen beteiligt sind.
- Analysen von Radioisotopen (^7Be , ^{234}Th) an Schwebstoffen sollen dazu dienen, Resuspensionseffekte, die vermutlich einen hohen Einfluss auf das Budget des Watts haben, besser zu verstehen.
- Innerhalb der nächsten zwei Jahre wird die Datenbasis so weit ausgebaut sein, dass ein Vergleich der Bedingungen in benachbarten Wattgebieten mit den Verhältnissen im Spiekerooger Rückseitenwatt durch ergänzende Schiffsexperimente möglich sein wird. Dies soll durch kurzzeitige Messkampagnen in zwei weiteren Rückseitenwatten (Juist/Norderney und Baltrum/Langeoog) jeweils im Winter und Sommer erfolgen. Diese Arbeiten bieten zudem die Möglichkeit, den Einfluss der Watten auf die Nordsee genauer zu erfassen.

Drifter und Bojen

In der ersten Phase des Projekts wurden passive Drifter, deren Position im Rückseitenwatt von einem Boot aus verfolgt wurde, sehr erfolgreich eingesetzt, um einen ersten Einblick in

die Ausbreitungswege des Wassers in Abhängigkeit von der Tidephase zu erhalten (Abb. 3.8). Hierbei hat sich gezeigt, dass das gesielte Süßwasser mindestens zwei Tidephasen benötigt, um das Seegatt (bzw. die Position der Messstation) zu erreichen.

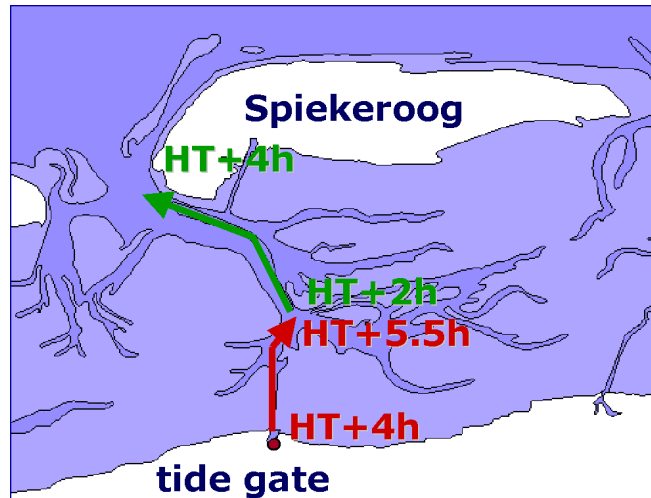


Abb. 3.8. Wege eines Lagrange-Drifters nach dem Aussetzen im Hafen von Spiekeroog 4 Stunden nach Hochwasser (rot) bzw. im zentralen Rückseitenwatt 2 Stunden nach Hochwasser (grün).

Durch Vermischung mit dem Wasser des Rückseitenwatts ändert das gesielte Wasser seine Eigenschaften erheblich, ist aber in den Salzgehalts- und DOC-Daten auch im Seegatt noch zu identifizieren. Die Dynamik des Salzgehalts ist mit $\Delta S = -2$ im Seegatt während Zeiten, in denen Süßwasser gesielt wird, sogar erheblich größer, als dies unter Berücksichtigung der in einem Verhältnis von etwa 10^{-3} stehenden gesielten Süßwassermengen und des Wasservolumens des Rückseitenwatts zu erwarten wäre (Spitzenwerte der Sielmenge ca. 10^5 m^3 pro Tide, gesamtes pro Tide ausgetauschtes Wasservolumen ca. 10^8 m^3 ; siehe Arbeitsbericht).

Die offenen Fragen der Wasserbilanz sollen durch weitere Messungen mit Driftern in der Phase 2 des Projekts eingehend geklärt werden. Hierbei ist zu untersuchen,

- ob die eingetragenen Süßwassermengen durch geringere Vermischung als bisher angenommen ihre Eigenschaften so weit beibehalten, wie dies unter Zugrundelegung der vorliegenden Daten angenommen werden muss,
- in welchem Umfang andere Süßwasserquellen, insbesondere die bisher vermuteten, jedoch noch nicht nachgewiesenen Grundwassereinträge („*subterranean estuary*“) eine Rolle spielen,
- welche Änderungen die transportierten Substanzen (Elemente, DOM, Partikel) hinsichtlich Konzentration und Zusammensetzung erfahren.

Diese Aufgaben können von einem Boot aus, das den Drifter begleitet, nur unzureichend (z.B. nur bei Tageslicht und in Gebieten ausreichender Wassertiefe) behandelt werden. Daher sollen selbstregistrierende Drifter realisiert werden, die mit einfachen und preiswerten Instrumenten für die Positionsbestimmung und die Messung der wichtigsten Parameter (T, S, Trübung als Maß für Schwebstoffe, Fluoreszenz als Maß für DOM, Speicherung mit Datenlogger), die Entnahme von Wasserproben und die Ortung zum Zweck einer Bergung ausgestattet sind.

Mit den instrumentierten Sensorträgern soll auch die bisher noch nicht quantifizierte Bedeutung des Porenwassers, das bei Niedrigwasser aus den trockenfallenden Platen austritt, für die Stoffbilanzen der Wassersäule erfasst werden. Hierzu werden diese Geräte in Prielen verankert und als Messbojen genutzt, um in fester Position die Eigenschaften der Wassersäule als Zeitserien synchron zu den auf benachbarten Platen installierten Sedimentlanzen aufzunehmen.

3.2.3 Modellierung

Experimentelle Aufgaben wie etwa die Realisierung der Messstation im Watt sowie die Erhebung und Auswertung von Messdaten auf der Station und in schiffsgestützten Experimenten standen im Zentrum der bisher durchgeführten Arbeiten. In der zweiten Projektphase soll das Verständnis der experimentellen Daten durch eine modellierende Analyse unterstützt werden. Hierbei wird auf Modellen, die in der Arbeitsgruppe Meeresphysik vorhanden sind, insbesondere das biogeochemische Gelbstoff-Modell (BCGC-Modell; Dissertation Wiebke Brevés 2001) und das bio-optische NPZD-Modell (Dissertation Oliver Zielinski 1999) aufgebaut. Die Modellierung konzentriert sich auf die zentralen Leitfragen des Teilprojekts, d.h. die Ermittlung von Bilanzen der Stoffumsätze und des Stoffaustauschs. Mit einer detaillierten Betrachtung von Einzelprozessen bildet dies auch eine Basis für die integrative Modellierung im TP2 (siehe Abschnitte 3.2.3 und 3.2.6 des TP2-Antrags). Personell werden diese Untersuchungen in unserem Teilprojekt durch eine Doktorandenstelle aus dem Haushalt des Instituts für Physik getragen, die voraussichtlich ab 11/2003 für 3 Jahre zu besetzen ist.

Ziel ist es, diejenigen im Rückseitenwatt stattfindenden Stofftransformationen in einem Prozessmodell zu untersuchen, deren Auswirkungen durch Messungen von Konzentrations- und Flussdaten an der Station im Spiekerooger Seegatt, in schiffsgestützten Experimenten und mit Driftern beobachtbar sind. Das Modell konzentriert sich auf folgende Komponenten:

- DOM, differenziert nach den Quellen (a) Küstenvorfeld, (b) Sieleintrag, (c) Porenwasser) und *in situ* produziert,
- mineralische Schwebstoffe und biogene Partikel (Bakterien, Phytoplankton), beides unter Berücksichtigung bakterieller Umsätze des DOM, seiner Nutzung für die Bildung von Aggregaten und seiner Veränderung z.B. durch photochemischen Abbau,
- Spurenmetalle, insbesondere das partikulär gebundene und gelöste Mangan, die nach den bisherigen Ergebnissen unseres Teilprojekts durch biologische Aktivität im Sediment freigesetzt werden und die Elementzusammensetzung der Wassersäule prägen.

Die funktionalen Abhängigkeiten zwischen diesen Komponenten werden in Zusammenarbeit mit dem TP2 (für Schwebstoff, organische Partikel und DOM) und dem TP1 (für die Dynamik von Aggregaten) dargestellt. Hierbei werden Bedingungen, welche die biologische Aktivität steuern wie etwa Temperatur und Lichtangebot und die durch die experimentell an der Messstation gewonnenen Zeitreihen dokumentiert sind, besonders berücksichtigt.

Das Prozessmodell soll schließlich mit dem dreidimensionalen Strömungs- und Sedimenttransportmodell des TP4 die Bilanzen des Stoffaustauschs unter Berücksichtigung von Stofftransformationen für das Spiekerooger Rückseitenwatt darstellen. Mit den ENVISAT-Satellitendaten, insbesondere den Daten des Schwebstoffe registrierenden MERIS-Sensors, wird erwartet, dass die Stoffbilanzierung auf das gesamte ostfriesische Wattenmeer ausgedehnt werden kann.

3.2.4 Geochemische Laboranalytik

Festphasenanalytik

Die im Rahmen von TP3 gewonnenen Festphasen (Sedimente, Schwebstoffpartikel) werden nach Aufbereitung und Homogenisierung je nach zur Verfügung stehender Menge mit den nachfolgend beschriebenen, am ICBM eingeführten Methoden untersucht. Bei genügend großer Probenmenge (>2 g) werden sowohl an Lithiumtetraborat-Schmelztabletten als auch an Pulverpresslingen mit der Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA Philips PW 2400) die Gehalte der Hauptelemente und ausgesuchter Spurenmetalle ermittelt. Die Pulverpresslinge dienen vor allem der Analyse der Halogene (Cl, Br, I). Das in der *Zentralen Chemischen Analytik* des ICBM vorhandene RFA-Gerät ist speziell für die Sedimentanalytik optimiert und erlaubt auch die Routineanalyse einer größeren Anzahl von Proben.

Die Elementanalyse von suspendierten Partikeln erfolgt durch Komplettaufschluss der bei der Probenahme verwendeten Polycarbonatfilter (Porenweite 0,4 µm) in Mineralsäuren (HNO₃, HF, HClO₄) unter Druck. Die nach dem Abrauchen und der Aufnahme in einem definierten Säurevolumen gewonnenen Aufschlusslösungen werden nach geeigneter Verdünnung mittels simultaner ICP-AES (PE Optima 3000XL) auf Hauptelemente (mit Ausnahme von Si) und Spurenmetalle analysiert. Nur in geringen Konzentrationen vorliegende Spurenmetalle (z.B. Cd, Tl, Bi, SEE, U) können in den gleichen Aufschlusslösungen mittels HR-ICP-MS (Finnigan Element) bestimmt werden.

Die Analyse der Pauschalparameter (organischer Kohlenstoff [TOC], Carbonat-Kohlenstoff [CC] und S) erfolgt mittels coulometrischer (Ströhlein, UIC) oder IR-Detektion (Leco) nach Verbrennung der Proben im Sauerstoffstrom bzw. nach Austreiben von CO₂ durch Mineralsäuren. Der gelöste organische Kohlenstoff (DOC) wird mit einem Analysator der Firma Analytik Jena mittels Verbrennung und IR-Detektor bestimmt. Die Alkalinität wird durch potentiometrische Gran-Titration ermittelt. Die Analyse der Pauschalparameter in Schwebstoffen erfolgt an beladenen Quarzfiltern, die parallel zu den Polycarbonatfiltern gewonnen werden. Bei sehr geringen Mengen an organischem Material muss auf den im TP5 in der 1. Phase angeschafften hochempfindlichen Elementaranalysator zurückgegriffen werden.

Radioisotope werden an großen Schwebstoffmengen (ca. 2 g), die mit Durchflusszentrifugen oder Tangentialfiltration gewonnen werden, mit Hilfe der Gammaskopie (Cannberra GeLi-Bohrlochdetektor) ermittelt. Die Ra-Isotope werden aus 50 L-Proben auf Mn-Fasern angereichert und sollen an der University of South Carolina (Kooperation mit Prof T Shaw) sowie gegebenenfalls am AWI in Bremerhaven (Kooperation mit Dr Geibert) vermessen werden.

Die Gewinnung von Proben für die Untersuchung des partikulären organischen Materials erfolgt entweder über Filtration mit Glasfaserfiltern oder durch Ultrazentrifugation. Die Untersuchung des organischen Anteils erfolgt getrennt nach den hydrophilen und lipophilen Anteilen. Hydrophile Komponenten wie Aminosäuren und Kohlenhydrate werden durch saure Hydrolyse freigesetzt und mit HPLC nach geeigneter Derivatisierung bestimmt. Photosynthesepigmente werden nach Extraktion mit Aceton/Wasser 9:1 direkt durch HPLC getrennt und fluorimetrisch und photometrisch (Photodiodenarray-Detektor) quantifiziert. Eine Spektrenbibliothek für Carotinoide und Chlorine wurde in den letzten Jahren aufgebaut.

Die lipophilen Anteile werden nach alkalischer Hydrolyse durch Extraktion mit einem organischen Lösungsmittel gewonnen. Je nach Extraktionsausbeute wird das Material entweder direkt derivatisiert und mittels Kapillarsäulen-Gaschromatographie (GC; mehrere Gaschromatographen verfügbar) und Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS; Finnigan MAT 720B und 95Q) analysiert oder vorher durch Flüssigkeitschromatographie in geeignete Stoffgruppen getrennt. Messungen der stabilen Kohlenstoffisotopenverhältnisse werden sowohl am gesamten organischen Material (EA-irm-MS; Finnigan MAT 252) als auch bei Bedarf auf molekularer Ebene an Einzelkomponenten durchgeführt (GC-irm-MS; Finnigan MAT 252). Alterbestimmungen durch ¹⁴C-Analyse sollen mittels Beschleuniger-Massenspektrometrie als Auftragsanalysen im Leibniz-Labor in Kiel erfolgen. Dies soll an Proben des gesamten partikulären Materials und in einigen Fällen an Extraktfraktionen erfolgen, die denen entsprechen, an denen gleichartige Altersbestimmungen an Extrakten von Wattsedimenten im TP6 weiterhin durchgeführt werden sollen. Nichtlösliches hochmolekulares organisches Material soll vor der molekularen Analyse in einigen Fällen chemisch abgebaut werden (z.B. Oxidation mit Kupferoxid zur Ligninanalyse) oder mittels Pyrolyse-Gaschromatographie untersucht werden.

Lösungsanalytik

Bei Gewässer-Proben muss in Abhängigkeit von der Salzfracht eine jeweils angepasste Methode für die Elementanalytik eingesetzt werden. Bei geringen Salzgehalten werden die Proben direkt mit ICP-AES und HR-ICP-MS vermessen. Anionenkonzentrationen werden mittels Ionenchromatographie (Dionex) ermittelt, Nährstoffelemente durch colorimetrische Standardverfahren. Bei hohen Salzfrachten (Meerwasser-Matrix) werden ausgewählte Spurenmetalle (z.B. Ba, I, Mn, Mo, U, V) mit HR-ICP-MS direkt in 1:50-Verdünnung vermessen.

Gelöste hydrophile Komponenten (freie Aminosäuren und Monosaccharide) werden direkt nach der Filtration ohne weitere Probenaufbereitung, aber nach Derivatisierung mittels HPLC analysiert. Als Summenparameter werden organisch gebundene N- und P-Verbindungen nach Oxidation photometrisch als Phosphat bzw. Nitrat bestimmt. Gelöste Huminkomponenten als Hauptbestandteil des DOC-Pools werden fluorimetrisch gegen einen herzustellenden Standard quantifiziert.

Gelöste lipophile Substanzen sollen aus der Wasserphase durch Austauschharze gewonnen werden. Die Analyse erfolgt mit den Methoden, die für das partikuläre organische Material beschrieben wurden. Der Umfang der Analysen wird sich jedoch an den Extraktausbeuten ausrichten.