

Aus dem Institut für Meereskunde

**Untersuchungen zum Schwefelkreislauf
in Sedimenten am Makran-Akkretionskeil im Arabischen Meer
und in Becken der Ostsee**

von
Manuela Drews

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

Kiel 2001

Referent: Prof. Dr. J. F. Imhoff

Korreferent: Prof. Dr. E. Suess

Tag der Disputation: Kiel, den 12.06.2001

Zum Druck genehmigt: Kiel, den

.....
(Der Dekan)

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung

Abstract

Einleitung

1	Charakterisierung der Seegebiete	7
1.1	Das Untersuchungsgebiet im Arabischen Meer	7
1.2	Hydrographie und Geologie der Ostsee.....	11

Material und Methoden

2	Probenahmestandorte	15
2.1	Arabisches Meer	15
2.2	Ostsee	18
3	Probenahme und Aufbereitung der Sedimentkerne	21
4	Analyse der physikalisch-chemischen Parameter	23
4.1	Bestimmung von Schwefelverbindungen und Nährstoffen	24
4.1.1	Bestimmung unlöslicher Schwefelverbindungen	25
4.1.2	Bestimmung löslicher Komponenten im Porenwasser	26
4.2	Bestimmung des Eisengehaltes	30
4.3	Bestimmung des Wassergehaltes und des Glühverlustes	31
4.4	Bestimmung des Redoxpotentials und des pH-Wertes.....	32
5	Analyse der bakteriellen Parameter	33
5.1	Bestimmung von Sulfatreduktionsraten	34
5.1.1	Messung von <i>in-situ</i> -Sulfatreduktionsraten.....	34
5.1.2	Berechnung von Sulfatreduktionsraten mit Hilfe von Diffusionsmodellen	36
5.2	Bestimmung der potentiellen Thiosulfatoxidation	41
5.3	Quantifizierung schwefeloxidierender Bakterien	43
5.3.1	Mikroskopie.....	43

5.3.2	Bestimmung von Lebendzellzahlen.....	44
5.4	Isolierung, Anreicherung und Charakterisierung schwefeloxidierender Bakterien.....	44
5.4.1	Charakterisierung der Anreicherungskulturen mittels DGGE.....	45
5.4.2	Charakterisierung der Isolate durch Analyse der Membranfettsäuremethylester.....	46
5.5	Kulturphysiologische Untersuchungen zur Thiosulfatoxidation.....	48

Ergebnisse

6	Sedimente des Arabischen Meeres	53
6.1	<i>Cold-seep</i> -unbeeinflusste Standorte	54
6.1.1	Redoxpotentiale und pH-Werte an den <i>Cold-seep</i> -unbeeinflussten Stationen 260KG, 291MC, 274MC, 273MC, 288MC, 285MC, 281MC und 205MC.....	54
6.1.2	Station 288MC	56
6.2	Standorte im Einflußbereich von Seeps.....	57
6.2.1	Standorte im weiteren Einflußbereich von Seeps.....	57
6.2.1.1	Station 236MC	58
6.2.1.2	Station 257MC	59
6.2.1.3	Station 309MC	59
6.2.1.4	Station 223MC	63
6.2.2	Standorte im direkten Einflußbereich von Fluidaustrittstellen.....	67
6.2.2.1	Station 302.....	67
6.2.2.2	Station 271GA.....	70
6.2.2.3	Station 304V1K.....	71
6.2.2.4	Station 232V1K.....	74
6.3	Sulfatreduktionsraten an Standorten im Einflußbereich von Seeps	77
6.3.1	Sulfat- und Redoxgradient.....	78
6.4	Zusammenfassende Darstellung der Befunde an <i>Cold-seep</i> -beeinflussten Standorten	79
7	Sedimente der Ostsee	83
7.1	Methodische Vergleichsuntersuchungen.....	83
7.2	Gotlandsee	84
7.2.1	Station AL93	85
7.2.2	Station BY15a	89
7.2.3	Station BY15	94
7.2.4	Station F80	97
7.2.5	Station LL17.....	100
7.3	Bornholmsee.....	104
7.3.1	Station BY4b	104
7.4	Finnischer Meerbusen	106

7.4.1	Station JML	106
7.4.2	Station GF2.....	107
7.5	Bottensee	112
7.5.1	Station SR5.....	112
7.6	Sulfat- und Redoxgradient.....	114
7.7	Sulfat- und Kohlenstoffgradient	116
7.8	Konzentrationen von löslichen reduzierten Schwefelverbindungen	117
7.9	Sulfatabnahme im Tiefenprofil im Vergleich zur mittleren Sulfid- und Thiosulfatkonzentration.....	119
7.10	Konzentrationen von Eisen.....	122
7.10.1	Konzentrationen von Gesamteisen in Sedimenten des Gotlandtiefs	122
7.10.2	Konzentrationen von löslichem Eisen in Sedimenten der Ostsee	123
7.11	Zellzahlen schwefeloxidierender Bakterien und potentielle Thiosulfatoxidationsraten.	124
7.12	Mit den Diffusionsmodellen berechnete Sulfatreduktionsraten	129
8	Bakteriengemeinschaften, Anreicherungskulturen und Isolate aus Sedimenten .	133
8.1	Bakteriengemeinschaften in Sedimentspalten.....	133
8.2	Anreicherungskulturen und Isolate schwefeloxidierender Bakterien.....	134
8.2.1	Chemotaxonomische Charakterisierung von Isolaten mittels Membranfettsäuremuster	135
8.2.2	Genetische Charakterisierung der Anreicherungskulturen mittels DGGE.....	137
8.2.3	Aerobe Umsetzung von Thiosulfat und Acetat in Batch-Kulturen	141
	 <i>Diskussion</i>	
9	Übersicht	147
9.1	Die Kopplung des Schwefel- und Kohlenstoffkreislaufs	148
9.1.1	Die Mineralisierung organischer Substanzen in marinen Sedimenten	148
10	Arabisches Meer	151
10.1	Akkumulation und Mineralisierung organischer Substanzen in Sedimenten des Arabischen Meeres	151
10.1.1	Bedeutung der Sulfatreduktion für die Mineralisierung von Kohlenstoff in Seep-beeinflußten Sedimenten des Arabischen Meeres	153
10.2	Sedimente am Makran-Akkreationskeil im Arabischen Meer	158
10.3	Bakteriengemeinschaften in der Sauerstoffminimumzone im Bereich von <i>Cold seeps</i> .	160
10.3.1	Zur Natur der <i>Thioploca</i> -Bakteriengemeinschaften	161
10.3.2	Bakteriengemeinschaften in Seep-Spalten	166
10.4	Schwefelkreislauf in Seep-beeinflußten Sedimenten der Sauerstoffminimumzone vor Makran	168

11	Ostsee	175
11.1	Akkumulation organischer Substanzen in Becken der Ostsee	175
11.1.1	Bedeutung der Sulfatreduktion für die Mineralisierung von Kohlenstoff im Gotlandtief.....	180
11.2	Auswirkungen des Salzwassereintruchs ins zentrale Gotlandtief 1994.....	183
11.2.1	Mögliche Auswirkungen auf <i>in-situ</i> -Sulfatreduktionsraten und die Konzentration reduzierter Schwefelverbindungen	185
11.3	Die Kopplung des Schwefel- und Eisenkreislaufs	189
11.3.1	Mechanismen der Eisenumsetzungen.....	189
11.3.2	Lösliches Eisen im Porenwasser der Ostseesedimente.....	192
11.4	Die Kopplung des Schwefel-, Eisen- und Phosphatkreislaufs.....	195
11.5	Akkumulation und Abbau von Elementarschwefel im Sediment des Gotlandtiefs.....	196
11.6	Sulfit in Ostseesedimenten	203
12	Einzelthemen	207
12.1	Der pH-Wert als Kennzeichen mikrobieller Aktivität.....	207
12.2	Aerobe Thiosulfatoxidation durch <i>Pseudomonas stutzeri</i>	208
12.3	Sulfatgradient, empirische Sulfatkonzentrationsprofile und Diffusionsmodelle.....	212
	 <i>Literaturverzeichnis</i>	 215
	 <i>Anhang</i>	 235
	 <i>Danksagung</i>	 251

Kurzfassung

Sedimente von fünf Standorten des Makran-Akkretionskeils im Arabischen Meer und neun Standorten in den tiefen Becken der Ostsee (der Bornholmsee, der Gotlandsee, dem Finnischen Meerbusen und der Bottensee) wurden zur Untersuchung der Schwefelumsetzungen und der Akkumulation reduzierter Schwefelverbindungen mikrobiologisch und geochemisch charakterisiert. Die Ostseestandorte wurden im Zeitraum 1996–1998 bis zu viermal beprobt, wobei das Schwergewicht auf dem Gotlandtief lag. Tiefenprofile reduzierter Schwefelverbindungen wurden gleichzeitig mit der bakteriellen Sulfatreduktionsrate und Thiosulfatoxidationsrate, dem Gehalt an organischer Substanz, dem Redoxpotential, dem Nährstoffgehalt, dem pH-Wert, dem Eisengehalt und dem Bewuchs mit schwefeloxidierenden Bakterien bestimmt. Bisher fanden Studien in diesem Umfang und unter Berücksichtigung der verschiedenen Parameter an den Sedimenten in der Ostsee und vor Makran nicht statt.

Beide Seegebiete sind durch hohe Einträge organischen Materials überwiegend aus der Primärproduktion gekennzeichnet. Es wird anhand der gemessenen Sulfatreduktionsraten nachgewiesen, daß die Mineralisierung des organischen Materials am Meeresboden der Sauerstoffminimumzone vor Makran und im Gotlandtief überwiegend durch Sulfatreduktion erfolgen kann. Die Untersuchungen ergaben, daß vor Makran die Sulfatreduktionsraten mit der Konzentration von Methan im Porenwasser korrelieren. Dies weist darauf hin, daß hier die anaerobe Methanoxidation mit der Sulfatreduktion gekoppelt ist. Darüber hinaus wird diskutiert, warum in beiden untersuchten Seegebieten die Sulfatreduktionsraten im allgemeinen höher sind als nach der Sedimentation der Primärproduktion zu erwarten wäre. Die gemessenen Sulfatreduktionsraten werden mit den durch das Modell von BERNER (1964) berechneten verglichen. Schließlich wird gezeigt, daß das Sulfatprofil stark mit dem Redoxprofil korreliert ist, was die Sulfatreduktion als den das Redoxmilieu bestimmenden Prozeß ausweist.

Am Makran-Akkretionskeil wurden hauptsächlich Sedimente aus der Sauerstoffminimumzone untersucht, insbesondere solche, die an oder in der Nähe von *Cold seeps* lagen und mit bakteriellen Matten besiedelt waren. Das Auftreten der mattenbildenden Bakterien der Gattungen *Beggiatoa* und *Thioploca* wird im Zusammenhang mit den Sedimentparametern diskutiert und mit dem Vorkommen von *Thioploca* vor der Küste Chiles verglichen. Bisher unbekannte Bakteriengemeinschaften in Sedimentspalten von Seep-Standorten werden erstmals beschrieben. Anhand

der Konzentrations- und Aktivitätsprofile wird für das Untersuchungsgebiet vor Makran das Bild eines idealisierten Sedimentes entwickelt.

Es wird gezeigt, daß das Gotlandtief lokal heterogene Sedimente aufweist, die sich hinsichtlich der Sedimentstruktur und der Schwefelumsetzungen unterscheiden. Die Auswirkungen der Salzwassereinbrüche von 1994 ins zentrale Gotlandtief auf die Sulfatreduktion und die Konzentrationen reduzierter Schwefelverbindungen sowie das Auftreten von Tetrathionat werden erörtert. Von den im Sediment gemessenen Schwefelverbindungen im Gotlandtief war der Elementarschwefel quantitativ am bedeutendsten. Dessen Bildungsmechanismen und Umsetzungen werden diskutiert. Erstmals konnte in anoxischen und suboxischen Sedimenten der tiefen Ostseebecken das Auftreten von Sulfit nachgewiesen werden. Die heterotrophe Oxidation von Thiosulfat zu Tetrathionat durch Isolate von *Pseudomonas stutzeri* und den Typenstamm wurde in Kulturversuchen quantifiziert.

Abstract

Sediments of five locations at the Makran accretionary wedge in the Arabian Sea and nine locations in the basins of the Baltic Sea (the Bornholm Sea, the Gotland Sea, the Gulf of Finland, and the Bothnian Sea) were characterised microbiologically and geochemically. Sulfur transformations and the accumulation of reduced sulfur compounds were investigated. The Baltic Sea locations were sampled up to four times in the period of 1996 to 1998, with the main emphasis on the Gotland Deep. Depth profiles of reduced sulfur compounds and at the same time bacterial sulfate reduction rates, thiosulfate oxidation rates, content of organic matter, redox potential, nutrient content, pH value, iron content, and the occurrence of sulfur oxidizing bacteria were determined. Until now, studies of this extent measuring a wide range of parameters in the sediments have not been carried out in the Baltic or the Makran accretionary wedge.

Both study areas are marked by high input of organic matter mainly from the primary production. From the measured sulfate reduction rates it is shown that the sedimented organic matter on the sea floor in the oxygen minimum zone of Makran and in the Gotland Deep can be mineralised completely by sulfate reduction. At Makran the sulfate reduction rates correlate with porewater methane concentrations, which indicates that the sulfate reduction is here coupled with anaerobic methane oxidation. Further, the observation that sulfate reduction rates are generally higher than can be expected from the sedimentation of the primary production is discussed. The sulfate reduction rates which were calculated using BERNER's model (1964) are compared to those measured. Finally the sulfate profile is shown to strongly correlate with the redox profile in both study areas which reflects the importance of sulfate reduction in the regulation of the redox milieu.

At Makran mainly sediments from the oxygen minimum zone were investigated, especially those at or near cold seeps and populated by bacterial mats. The occurrence of mat forming bacteria of the genera *Beggiatoa* and *Thioploca* is discussed with respect to sedimentary parameters and is compared to the *Thioploca* sediment off the coast of Chile. Hitherto unknown bacterial communities in sediment fissures at seep sites are described for the first time. An idealised picture of the sediments in the investigated area at Makran based on concentration and activity profiles is developed.

It is shown that the Gotland Deep bears locally heterogeneous sediments which differ in respect to the sediment structure and sulfur transformation processes. In the Gotland Deep elemental sulfur was quantitatively the most important sulfur species among those which were analysed. The formational and transformational processes of elemental sulfur are discussed. For the first time evidence was found that sulfite occurs in anoxic and suboxic sediments of the Baltic Sea basins. Heterotrophic oxidation of thiosulfate to tetrathionate by isolates and the type strain of *Pseudomonas stutzeri* were quantified in culture experiments. Finally, the effects of the extensive salt water inflow in 1994 into the central Gotland Deep on the sulfate reduction and the concentration of reduced sulfur compounds as well as the appearance of tetrathionate are discussed.

Einleitung

Schwefel tritt in vielfältiger Bindung in fester Form (in verschiedenen Gesteinen, z. B. Gips, Metallsulfiden), in gasförmiger Phase (z. B. Schwefeldioxid, Dimethylsulfid) oder in gelöster Form auf. In Abhängigkeit von den Redoxbedingungen nimmt dabei der Schwefel unterschiedliche Wertigkeiten an und zwar von -2 als Sulfid bis $+6$ beim Sulfat (Abbildung 1).

Die Prozesse des Schwefelkreislaufs stehen in verschiedenartiger Weise mit dem Leben auf der Erde in Zusammenhang. Schwefel ist als Makronährelement für alle Lebewesen unentbehrlich und wird durch Mensch oder Tier in organisch gebundener Form, durch Pflanzen und Mikroorganismen überwiegend als Sulfat aufgenommen und zur Synthese schwefelhaltiger Zellkomponenten, insbesondere der Proteine, genutzt (assimilatorische Sulfatreduktion). Sterben Organismen ab, wird der organisch gebundene Schwefel durch Desulfuration aerob als Sulfat und anaerob als Sulfid freigesetzt.

Im Meerwasser ist Sulfat mit einer Konzentration von $28\text{--}30\text{ mM}$ hinter dem Chlorid das zweithäufigste Anion. Im Gegensatz zum terrestrischen und limnischen wird der marine Lebensraum mit seinen Umsetzungen und Stoffkreisläufen in starkem Maße durch diese hohe Sulfatkonzentration geprägt.

Die Biomasseproduktion im Wasser beruht überwiegend auf der Primärproduktion des Planktons durch die Photosynthese. Das abgestorbene Material wird auf seinem Wege durch die Wassersäule bereits aerob abgebaut. Ein Teil, der unter sauerstofflimitierten Bedingungen größer ist, sinkt jedoch noch wenig zersetzt auf den Meeresboden. In Auftriebsgebieten wie dem Kontinentalhang im nördlichen Arabischen Meer vor Makran verhindert die stark ausgeprägte Sauerstoffminimumzone einen vollständigen Abbau; in den tiefen Becken der Ostsee ist die geringe Wassertiefe und die permanente Schichtung des Wasserkörpers für die Sedimentation großer Mengen wenig zersetzter organischer Partikel verantwortlich. Bei der Mineralisierung der organischen Substanzen durch Mikroorganismen am Meeresboden, die je nach den Redoxbedingungen unter Verwendung unterschiedlicher Elektronenendakzeptoren (O_2 , NO_3^- , $\text{Mn}^{4+}/\text{Fe}^{3+}$, SO_4^{2-} , CO_2 ; SANTSCHI *et al.*, 1990; LOVLEY, 1991; FRITSCH, 1999) verläuft, spielt unter sauerstofflimitierten Bedingungen die bakterielle dissimilatorische Sulfatreduktion die wichtigste Rolle (JØRGENSEN, 1977; 1982). Sulfat, das aus dem Meerwasser ins Sediment diffundiert, nimmt

die Stellung von Sauerstoff als Elektronenendakzeptor ein. Sulfatreduzierende Bakterien produzieren Schwefelwasserstoff und initiieren damit den Schwefelkreislauf im Sediment (Abbildung 1).

Die Produktion von Schwefelwasserstoff im Sediment stammt zu 90–95 % aus diesem Prozeß, auf den sich auch das Augenmerk in dieser Arbeit richtet, und nur zu 5–10 % aus dem Abbau schwefelhaltiger organischer Substanz (FRITSCH, 1999).

Die Untersuchungen von JØRGENSEN (1990a) und von THAMDRUP *et al.* (1993) haben gezeigt, daß der Schwefelkreislauf in Sedimenten nicht hinreichend durch das einfache Schema „anaerobe bakterielle Reduktion von Sulfat → Schwefelwasserstoff → aerobe Reoxidation → Sulfat“ beschrieben werden kann, sondern aus einem Netz von Umsetzungen mit Zwischen- oder Nebenzyklen („shunts“) besteht (Abbildung 1). Die wichtige Rolle des Intermediates Thiosulfat wurde von JØRGENSEN (1990a und b), JØRGENSEN und BAK (1991) und THAMDRUP *et al.* (1994b) eingehend beschrieben. Die von diesen Autoren untersuchten flachen küstennahen Sedimente waren größtenteils durch oxidierte Oberflächen und suboxische Sedimentbereiche gekennzeichnet. Die Sedimente der tiefen Becken der Gotlandsee sind dagegen größtenteils azoisch und anoxisch. Der Umsatz der reduzierten Schwefelverbindungen erfolgt hier langsamer. Bisher sind solche Sedimente hinsichtlich der Schwefelumsetzungen und Schwefelakkumulation erst wenig erforscht.

Es ist schwierig, im komplexen chemisch-biologischen System Sediment Einzelprozesse isoliert zu betrachten. Es findet immer ein Zusammenspiel der Stoffkreisläufe statt, die aufeinander regulierend wirken. Da die Aktivität der sulfatreduzierenden Bakterien entscheidend vom Angebot verwertbarer organischer Verbindungen abhängt (WESTRICH und BERNER, 1984; WIDDEL, 1988; CANFIELD, 1991), bestimmt der Kohlenstofffluß in starkem Maße die Intensität der Umsetzungen. Reduzierte und oxidierte Eisenverbindungen bestimmen über die Ablagerungsform des Schwefels im Sediment (PYZIK und SOMMER, 1981; THAMDRUP *et al.*, 1994a). Die Bedeutung der Manganoxide im Sediment als Oxidationsmittel für Eisenschwefelverbindungen wurde von ALLER und RUDE (1988) und kürzlich von SCHIPPERS und JØRGENSEN (2001) herausgestellt.

Nur bei Küstensedimenten sind die abiotischen Faktoren Lichtintensität und Temperatur (durch jahreszeitliche Schwankungen) bedeutsam für den Sedimentbewuchs; in den tiefen Ostseebecken und in Schelfsedimenten in über 100 m Wassertiefe sind die Bodentemperaturen weitgehend konstant, Licht dringt in diese Tiefen nicht vor.

Die Lebensgemeinschaften der anoxischen Sedimente werden durch die Sulfidbildung entscheidend geprägt. Ist die Produktion von Sulfid größer als die Oxidationskapazität des Sedimentes, steigt Sulfid ins Bodenwasser auf.

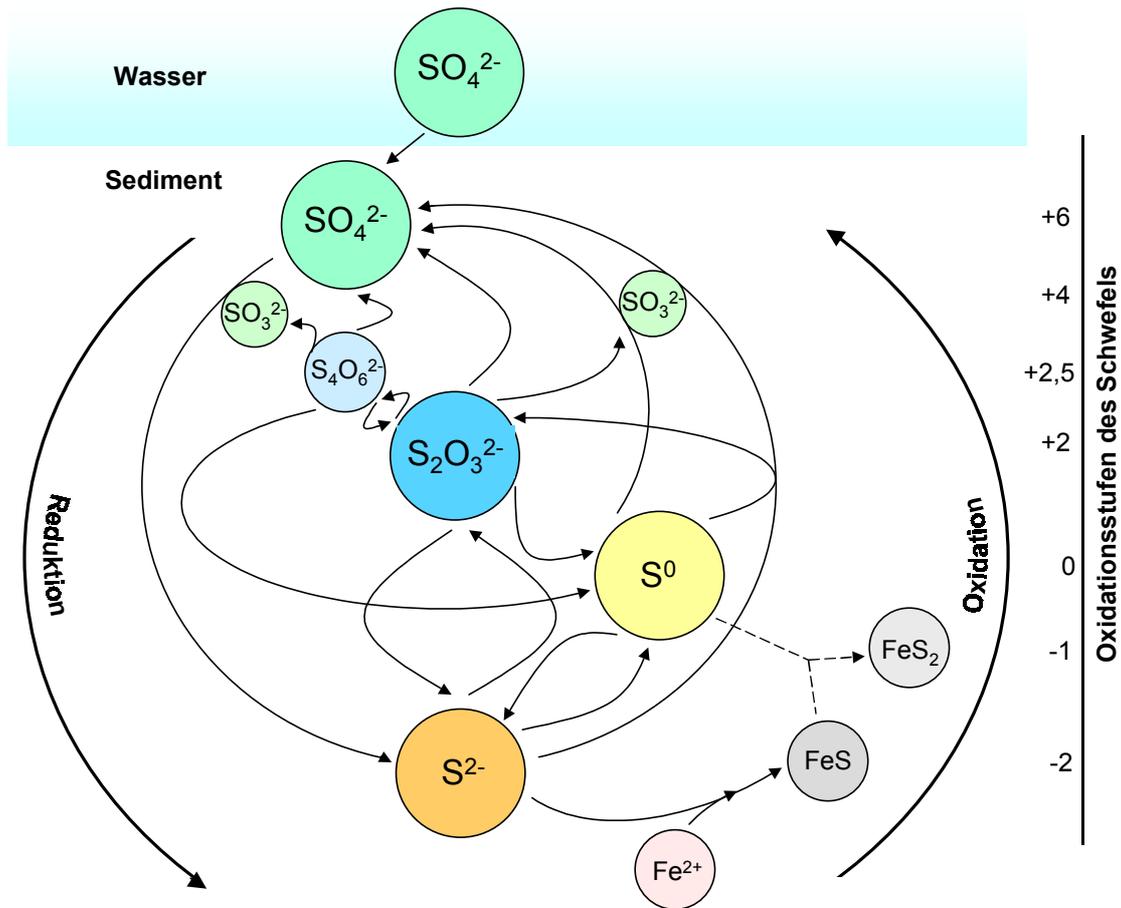


Abbildung 1. Wichtige Umsetzungen im dissimilatorischen Schwefelkreislauf mariner Sedimente und die Kopplung zum Eisenkreislauf. SO_4^{2-} : Sulfat, SO_3^{2-} : Sulfit, $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$: Tetrathionat, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$: Thiosulfat, S^0 : Elementarschwefel, S^{2-} : Sulfid (Anion des Schwefelwasserstoffs), Fe^{2+} : Eisen(II); FeS : Eisensulfid; FeS_2 : Pyrit; gestrichelte Linie: Reaktionsweg ist noch ungesichert.

Da dieses für die meisten Organismen toxisch ist (z. B. BAGARINAO, 1992), kommt es zu einer sukzessiven Beeinträchtigung des Benthoslebens, die bis zum vollständigen Absterben des gesamten Bodenlebens führen kann (RUMOHR, 1996). Dieser Vorgang wird regelmäßig im Verlauf der Stagnationsperioden in den tiefen Becken der Ostsee beobachtet.

Die Arbeiten von DILLING und CYPIONKA (1990), DANNENBERG *et al.* (1992), FUSELER und CYPIONKA (1995), KREKELER und CYPIONKA (1995) zeigten, daß bestimmte Isolate von Sulfat-reduzierern extrem sauerstofftolerant sind und teilweise auch Sauerstoff und Nitrat als Elektronenakzeptor nutzen können. Damit wurden die schon seit langem vorliegenden Beobachtungen bestätigt, daß sulfatreduzierende Bakterien nicht nur im anaeroben (POSTGATE, 1984), sondern auch im oxischen Milieu aktiv sein und oxidierte Sedimente hohe Sulfatreduktionsraten aufweisen können (CANFIELD und DES MARAIS, 1991; JØRGENSEN und BAK, 1991; FRÜND und COHEN,

1992). Die potentielle Vielfältigkeit des Stoffwechsels der Sulfatreduzierer drückt sich auch darin aus, daß sie Sulfit, Thiosulfat, Elementarschwefel, Eisen und Mangan als Elektronenakzeptoren nutzen (BIEBL und PFENNIG, 1977; COLEMAN *et al.*, 1993; RODEN und LOVLEY, 1993; COATES *et al.*, 1995; FUSELER und CYPIONKA, 1995) oder Schwefelverbindungen disproportionieren können (JØRGENSEN und BAK, 1991; BAK und CYPIONKA, 1987; KRÄMER und CYPIONKA, 1989; THAMDRUP *et al.*, 1993; LOVLEY und PHILLIPS, 1994). Durch diese vielfältigen Stoffwechselleistungen wird in Abhängigkeit von den Redoxbedingungen oder dem Nährstoffangebot nicht nur der reduktive Teil des Schwefelzyklus durch sulfatreduzierende Bakterien gesteuert, sondern auch teilweise der oxidative.

Die Schwefeloxidation wird von Chemosynthese betreibenden Schwefelbakterien (ROBERTSON und KUENEN, 1992) betrieben. Hierzu gehören autotrophe und fakultativ heterotrophe Schwefeloxidierer aus der Gruppe der Thiobacilli (z. B. KUENEN und BEUDEKER, 1982; KATAJAMA-FUJIMURA *et al.*, 1984; Reklassifikationen nach KELLY und WOOD, 2000; KELLY *et al.*, 2000) und obligat heterotrophe Schwefeloxidierer (TUTTLE und JANNASCH, 1972; MASON und KELLY, 1988; SOROKIN *et al.*, 1999), die teilweise auch fakultativ anaerob wachsen können (JØRGENSEN, 1988; ZUMFT, 1992). Das Auftreten und die Funktion des heterotrophen Schwefeloxidierers *Pseudomonas stutzeri* im Sediment der Ostsee wurde von PODGORSEK (1998) und PODGORSEK und IMHOFF (1999) untersucht.

Die auffälligsten, weil an der Sedimentoberfläche als weißliche bis gelbe Matten sichtbaren Schwefeloxidierer sind die miteinander nahe verwandten (TESKE *et al.*, 1995; 1999) filamentösen Bakterien der Gattungen *Beggiatoa* und *Thioploca* (JANNASCH *et al.*, 1989; LARKIN *et al.*, 1994; FENCHEL und BERNARD, 1995; SCHULZ *et al.*, 1996; MCHATTON *et al.*, 1996; DANDO und HOOPER, 1996; GALLARDO *et al.*, 1998). Das Gebiet vor der Küste Chiles zeigt die Besiedlung mit *Thioploca* in eindrucksvollem Maße und wurde intensiv beforscht (SCHULZ *et al.*, 1996; FERDELMANN *et al.*, 1997; THAMDRUP und CANFIELD, 1996; JØRGENSEN und GALLARDO, 1999) und kann daher als Vergleichsstandort dienen.

Von besonderem Interesse sind die Bakterienmatten dort, wo sie den Ausstrom kalter, mit Methan angereicherter Fluide anzeigen (LARKIN *et al.*, 1994; DANDO und HOOPER, 1996). Die Austrittsstellen dieser kalten Fluide werden *Cold seeps* genannt. Sie treten in Subduktionszonen auf, die durch tektonische Bewegungen an konvergierenden Plattengrenzen entstehen. Sedimente werden hier am Akkretionskeil zusammengeschoben und teilweise subduziert, wobei das Porenwasser durch den hohen Druck des Subduktionsprozesses ausgepreßt wird (PRESS und SIEVER, 1995). Neben den bakteriellen Matten tritt insbesondere bei höheren Sauerstoffgehalten oft eine hochspezialisierte Makrobenthos-Seep-Fauna als ein charakteristischer Indikator für aktive Seeps auf, die die Mollusken der Gattung *Calyplogena* sowie Pogonophoren umfaßt (OLU *et al.*, 1997;

SIBUET und OLU, 1998). Die energetische Grundlage dieser Tiefseefaunen bildet nicht die Biomasseproduktion durch die Photosynthese, sondern der chemotrophe Stoffwechsel von freilebenden oder endosymbiontischen schwefeloxidierenden und methanotrophen Bakterien, die den dort lebenden Organismen als Nahrungsquelle dienen (z. B. SCOTT und FISHER, 1995; SCHMALJOHANN, 1993).

Die Forschung an Methangashydraten und Methan-Seeps wurde in den letzten Jahren aufgrund der ökologischen Relevanz (Methan als Treibhausgas) und der möglichen Nutzung als Energiequelle sehr intensiviert (z. B. WALLMANN *et al.*, 1997; SUESS *et al.*, 1998; 1999). Im Bereich des Fluid-Ausstroms an *Cold seeps* gewinnt die anaerobe Methanoxidation, die mit der Sulfatreduktion gekoppelt abläuft (IVERSEN und JØRGENSEN, 1985; HOEHLER *et al.*, 1994; CRAGG *et al.*, 1996; HINRICHS *et al.*, 1999), an Bedeutung (BOETIUS *et al.*, 2000). Sedimente des Makran-Akkretionskeils, die an oder in der Nähe von *Cold seeps* liegen, wurden bisher erst wenig mikrobiologisch und biogeochemisch untersucht (VON MIRBACH, 2000; VON RAD *et al.*, 2000; SCHMALJOHANN *et al.*, 2001). Durch die Teilnahme an der Ausfahrt SONNE 130 im Rahmen des Projektes MAKRAN II ergab sich die Möglichkeit, diese Sedimente näher zu charakterisieren.

Die Sedimente der tiefen Ostseebecken wurden für diese Arbeit über die Jahre 1996–1998 im Rahmen des EU-Projektes BASYS (Baltic Sea System Study) mehrfach beprobt und hinsichtlich der Dynamik der Schwefelumsetzungen verfolgt. Die Untersuchungen im Gotlandtief schließen sich zeitlich an die Arbeiten von PIKER (1995), PIKER *et al.* (1998), SCHMALJOHANN *et al.* (1998), PODGORSEK (1998) und PODGORSEK und IMHOFF (1999) an. Es wurde der Frage nachgegangen, wovon die Struktur der Sedimente geprägt wird und welche Rolle die bisher wenig erforschten Intermediate Elementarschwefel (TROELSEN und JØRGENSEN, 1982; ALLER und RUDE, 1988; CANFIELD und THAMDRUP, 1996; THAMDRUP *et al.*, 1994a), Tetrathionat (PODGORSEK und IMHOFF, 1998) und Sulfit (BOULEGUE *et al.*, 1982; LUTHER *et al.*, 1985; THAMDRUP *et al.*, 1994b) im Schwefelkreislauf der Sedimente spielen und wie es zu deren Akkumulation kommt. Durch die Beprobung dreier Standorte wurde auch die Frage untersucht, ob und in welchem Maße es im Gotlandtief eine Standortheterogenität der Sedimente gibt.

Mit Hilfe der gemessenen Konzentrationstiefenprofile verschiedener löslicher und unlöslicher Schwefelverbindungen sowie der bakteriellen Umsatzraten in Kombination mit verschiedenen Begleitparametern (Sedimentstruktur, Redoxpotential, organischer Gehalt, pH-Wert) wurden mögliche Reaktionswege im Schwefelkreislauf der Sedimente vor Makran und der tiefen Ostseebecken aufgedeckt oder näher charakterisiert. Zur Bedeutung der heterotrophen schwefeloxidierenden Bakterien für die Schwefelumsetzungen im Sediment wurden Kulturversuche durchgeführt.

1 Charakterisierung der Seegebiete

1.1 Das Untersuchungsgebiet im Arabischen Meer

Das Arabische Meer, mit Maximaltiefen bis zu 5500 m, bildet den nordwestlichen Teil des Indischen Ozeans. Im Südwesten wird das Arabische Becken vom Somalia-Becken durch den Karlsberg-Rücken getrennt, im Nordwesten bildet die Arabische Halbinsel, im Norden Pakistan und im Nordosten Indien die natürliche geographische Begrenzung. Das Untersuchungsgebiet der SONNE-Reise SO-130 erstreckte sich über die nordöstliche Arabische See entlang des Kontinentalabhanges südlich von Pakistan (Abbildung 2 und Kapitel 2.1). Die Küstenregion von Pakistan wird Makran genannt und bezeichnet damit auch das Untersuchungsgebiet.

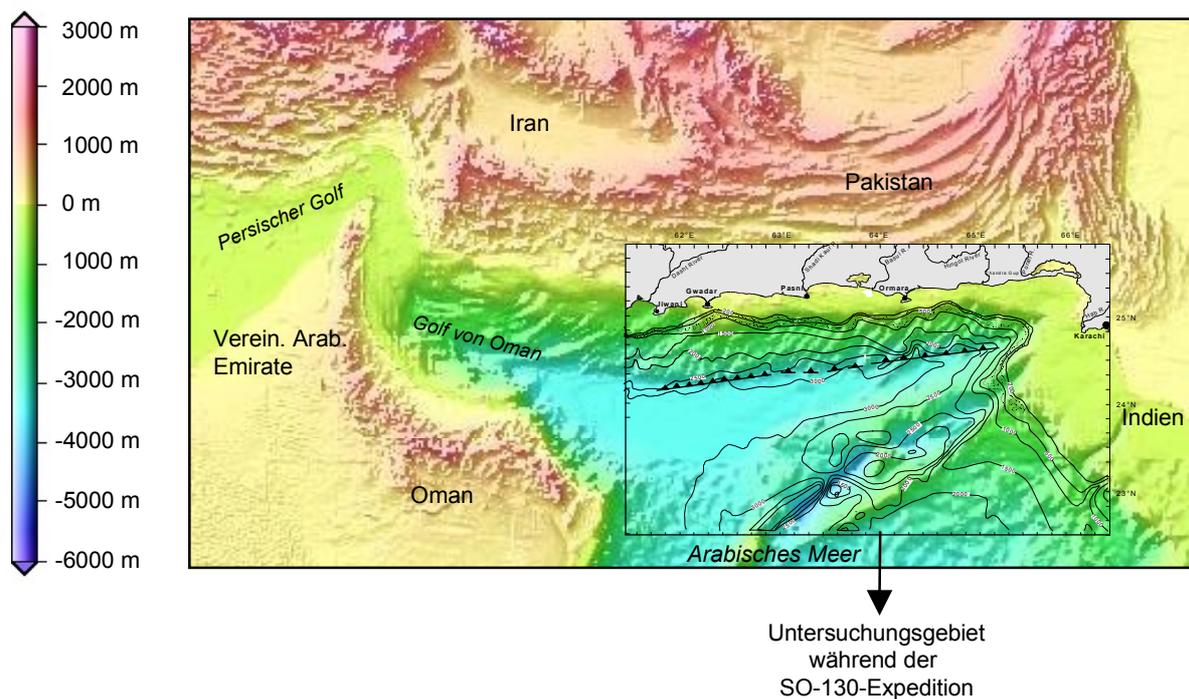


Abbildung 2. Topographische Karte mit dem Untersuchungsgebiet im Arabischen Meer vor der Küste Pakistans (Makran). Die Tiefenskala ist links in der Legende angegeben.

Während die nordwestliche Arabische See durch eine sehr hohe auftriebskontrollierte Phytoplanktonproduktivität im Oberflächenwasser charakterisiert ist, werden in die nordöstliche Arabische See große Mengen organischer Substanzen durch lateralen windgetriebenen Transport eingebracht. Die Phytoplanktonproduktion schwankt saisonal und ist während des Südwest-Sommermonsuns (Juni bis September) und in geringem Maße auch während des Nordost-Monsuns (November bis Februar) besonders hoch. Die hohe Primärproduktion führt zu hohen Sedimentationsraten und starker Sauerstoffzehrung in der Wassersäule (OLSON *et al.*, 1993). Am Makran-Kontinentalrand kommt es daher zur Ausbildung einer stabilen Sauerstoffminimumzone zwischen 150 und 1100 m Wassertiefe (WYRTKI, 1973) mit Sauerstoffkonzentrationswerten von lediglich 0,2–0,8 ml O₂ l⁻¹ (LINKE *et al.*, in Vorbereitung). Vor Pakistan stößt die sauerstoffarme Wasserschicht an den Kontinentalhang und verhindert das Aufkommen von Makrofauna. Es fehlt daher Bioturbation fast vollständig, so daß laminierte, mit organischem Material angereicherte Sedimente entstehen (VON RAD *et al.*, 1995). Im Gegensatz dazu werden unterhalb und über der Sauerstoffminimumzone ein reiches Bodenleben und die Homogenisierung der Sedimente durch Bioturbation beobachtet (VON RAD *et al.*, 1995). Bereits 1993 führte eine SONNE-Reise (SO-90) in das Untersuchungsgebiet. Im Rahmen des PAKOMIN- (Pakistan Oxygen Minimum) Projektes wurden dabei Sedimente der Sauerstoffminimumzone untersucht (VON RAD *et al.*, 1995; 1996). Im Schelfbereich ergaben sich Sedimentationsraten von 1–1,5 mm yr⁻¹ (VON STACKELBERG, 1972; VON RAD, 1999) und im nördlichen Arabischen Meer von durchschnittlich 0,4 mm yr⁻¹ (SUNTHHOF *et al.*, 2000).

Das Seegebiet südlich von Pakistan ist nicht nur wegen der stark ausgeprägten Sauerstoffminimumzone von großem Interesse. Eine weitere Besonderheit stellen die aus tiefen Schichten stammenden und aus dem Sediment austretenden Fluide dar, die durch die Lage in der Subduktionszone verursacht sind; deren plattentektonische Bewegungen (GARRISON, 1993) sind in der Abbildung 3 schematisch dargestellt.

Die Lithosphäre, die die ozeanische und kontinentale Erdkruste und den äußeren kalten Erdmantel mit einer Dicke von ca. 100 km umfaßt, gleitet auf der weichen Asthenosphäre. Innerhalb der etwa 700 km mächtigen Asthenosphäre, der langsam fließenden Schicht des äußeren Erdmantels, bewirken Konvektionsströme die Bewegung der aufgelagerten Lithosphärenschollen. Treffen aufgrund der Konvektionsströme eine ozeanische und kontinentale Platte aufeinander, so kommt es zum Absinken (Subduktion) der ozeanischen unter die kontinentale Platte.

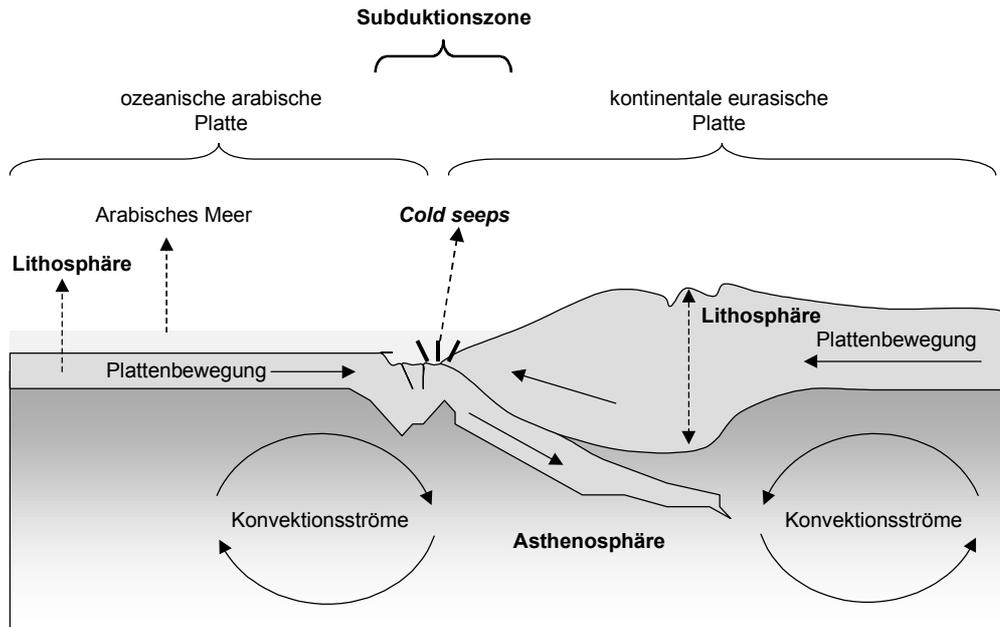


Abbildung 3. Schematische Darstellung der Plattentektonik an der Subduktionszone am Makran-Kontinentalhang im Arabischen Meer (verändert nach GARRISON, 1993).

An der Subduktionszone vor Pakistan schiebt sich die ozeanische arabische Platte mit der Bildung von Bruchzonen, Faltungen und Hebungen in einem flachen Winkel ($< 2^\circ$) unter die mächtigere kontinentale eurasische Platte (VON RAD *et al.*, 2000). Im Verlauf der seit 70–80 Millionen Jahre andauernden Subduktion hat sich ein Akkretionskeil gebildet, in dem sich die Sedimente auf bis zu 9 km Mächtigkeit aufgestapelt und zusammengeschoben haben (VON RAD *et al.*, 2000). Der Akkretionskeil beginnt mit seiner Front ca. 120 km vor der Küste Pakistans und setzt sich als Makran-Gebirge über 300 km weit ins Inland fort. An der aktiven Plattengrenze werden Sedimentschichten der unterschobenen Platte durch tektonische Deformation zusammengedrückt. Hierdurch gelangt Porenwasser, welches mit Methan und anderen reduzierten Verbindungen wie Schwefelwasserstoff angereichert ist, aus tieferen Schichten durch Bruchzonen an die Sedimentoberfläche. Stellen, an denen diese kalten Fluide austreten, werden als *Cold seeps* bezeichnet (SCHMALJOHANN, 1993). Sie zeigen im Gegensatz zu „Vents“, an denen Flüssigkeiten und/oder Gase mit hoher Geschwindigkeit ausströmen, einen weniger heftigen Austritt von Fluiden. Bei ausreichend hohen Sauerstoffkonzentrationen im Bodenwasser tritt im Bereich der *Cold seeps* typischerweise eine charakteristische *Cold-seep*-Makrofauna-Lebensgemeinschaft auf (SIBUET und OLU, 1998).

Schon seit längerem wurden *Cold-seep*-Makrofauna-Lebensgemeinschaften in verschiedenen Seegebieten wie der nordamerikanischen Westküste (vor Oregon, der Monterey Bucht, dem Aleutengraben), der Westküste Südamerikas (vor Chile und Peru) und im Mittelmeer in der Lite-

ratur beschrieben (zusammenfassend bei SIBUET und OLU, 1998 und VON MIRBACH, 2000). Weitere Fundstellen werden für die Nordsee angegeben (z. B. DANDO *et al.*, 1991). Unterhalb der Sauerstoffminimumzone vor Makran dominierten die auffälligen weißen Muscheln oder Schalen der koloniebildenden Bivalviengattung *Calypptogena*. Erst durch die Untersuchung des Sedimentes aus Greiferproben traten die seltener auftretenden Pogonophoren (Bartwürmer) und Muscheln der Gattung *Acharax* zu Tage, da sie, eingegraben im Sediment, der Videoschlitten-Beobachtung nicht zugänglich sind.

Die Ökologie der Vent-Lebensgemeinschaften beruht vorwiegend auf dem chemoautotrophen Stoffwechsel einerseits der endosymbiontischen hauptsächlich schwefeloxidierenden (aber auch methanotrophen) Bakterien der Makrofauna und andererseits der nicht-symbiontischen filamentösen Schwefelbakterien (SCHMALJOHANN, 1993). Die haarartigen, sessilen, in Röhren lebenden *Pogonophora* leben meist in Symbiose mit chemoautotrophen schwefeloxidierenden Bakterien. Die vesicomiden Muscheln der Gattung *Calypptogena* sowie auch die solemyiden Muscheln der Gattung *Acharax* pumpen aktiv sauerstoffhaltiges Bodenwasser zu den Kiemen, in denen endosymbiontische schwefeloxidierenden Bakterien, die in speziellen Bakteriozysten angereichert sind, das Sulfid oxidieren (SCOTT und FISHER, 1995). Die vesicomiden Muscheln nehmen das Sulfid über den weit ins Sediment hineinragenden, ausstreckbaren Fuß auf (ARP *et al.*, 1984).

1.2 Hydrographie und Geologie der Ostsee

Die durchschnittliche Tiefe der Ostsee beträgt nur 55 m (GERLACH, 1994a; Abbildung 4). Die Ostsee als Nebenmeer des Atlantischen Ozeans ist damit ein relativ flaches Becken mit nur punktuellen Tiefen von mehr als 200 m (Landsorttief 459 m, Ålandtief 301 m, Ulvötief 301 m und Gotlandtief 249 m) (KÖSTER und LEMKE, 1996). In ihrer heutigen Form entstand die Ostsee erst nach der letzten Eiszeit und ist somit erdgeschichtlich ein sehr junges Meer (RHEINHEIMER, 1996). Während der Zeit der Vereisung wurde der baltische Schild unter dem Gewicht der Gletscher in die Asthenosphäre des äußeren Erdmantels hinabgedrückt. Seitdem diese abschmelzen, befinden sich die Landmassen in einer isostatischen Ausgleichsbewegung. Zugleich kam es vor 10.000 Jahren durch das Freiwerden des Schmelzwassers zu einem raschen Anstieg des Meeresspiegels. Aufgrund dieser beiden konkurrierenden Prozesse teilt sich die Entwicklungsgeschichte der Ostsee in mehrere Stadien, die nach den jeweiligen Mollusken-Leitformen mit ihren unterschiedlichen Salzpräferenzen bezeichnet werden (KÖSTER, 1996). Im Stadium des Ancyclus-Sees, als die Meeresstraße zwischen Ostsee und Weltmeer unterbrochen wurde, besaß die Ostsee Süßwasser (vor 9250–7100 Jahren, Leitform *Ancyclus fluviatilis*). Mit dem Anstieg des Weltmeerespiegels überflutete die westliche Ostsee wieder, salzhaltiges Nordseewasser drang vor und die Urform der heutigen Ostsee entstand als sogenanntes Littorinameer mit salzig-brackigem Wasser (vor 7100–4000 Jahren, Leitform *Littorina litorea*). Die unterschiedlichen Stadien der Ostsee können anhand der Ablagerungsmuster des sedimentierten Materials verfolgt werden (z.B. im Gotlandtief von SCHMALJOHANN *et al.*, 1998; ENDLER, 1998).

Da die Ostsee heute mit der Nordsee, deren Salzgehalt im Durchschnitt etwa 32–35 ‰ beträgt, nur durch flache Schwellen und Meerengen verbunden ist und eine hohe Süßwasserzufuhr besitzt, fällt der Salzgehalt des Oberflächenwassers von 25–15 ‰ in der Beltsee auf 6–8 ‰ in der zentralen Ostsee und 2 ‰ im Finnischen Meerbusen ab (MATTHÄUS, 1996).

Die Hydrographie der Ostsee wird durch die beträchtliche Flußwasserzufuhr, den Einstrom von Tiefenwasser aus der Nordsee, den Ausstrom von Oberflächenwasser aus der Ostsee, den Niederschlag und die Verdunstung sowie die sporadisch auftretenden Salzwassereinbrüche gekennzeichnet (FENNEL, 1996). Eine thermohaline Sprungschicht trennt die Wassersäule in spezifisch leichteres salzärmeres Oberflächen- und schweres salzreicheres Tiefenwasser. Während salzarmes Oberflächenwasser aus der Ostsee ungehindert ausströmen kann, steht dem Horizontalaustausch des salzreichen Tiefenwassers die kaskadenförmig angeordnete Beckenstruktur der Ostsee (Arkona-becken, Bornholmbecken, Gotlandbecken) entgegen (MATTHÄUS, 1996). Die morphologische Verengung zwischen Nord- und Ostsee und die Schwellen in der Beltsee (Darßer Schwelle, 18 m

und Drogdenschwelle, 7 m), die als ozeanographische Grenzen der Ostsee angesehen werden, bilden ein weiteres Hindernis für das Vordringen von sauerstoffreichem Tiefenwasser aus der Nordsee. Dieses gelangt daher nur in unregelmäßigen Abständen in die zentralen Becken der Ostsee und führt dann zur Umschichtung und Erneuerung des Tiefenwassers. Das Phänomen der unregelmäßig eintretenden Salzwassereinbrüche ist schon seit langem bekannt (WOLF, 1972).

Während es in den flacheren Becken der Ostsee wie dem Arkona- und dem Bornholmbecken durch die Frühjahrs- und Herbststürme regelmäßig zur Aufhebung der Thermohaline und zur Durchmischung des gesamten Wasserkörpers kommt, trifft dies für die tiefen Becken, insbesondere das Gotlandbecken (siehe Abbildung 4), nicht zu (MATTHÄUS, 1996). Das Tiefenwasser im Gotlandbecken wird nur bei großen Salzwassereinbrüchen in die Ostsee erneuert (NEHRING und MATTHÄUS, 1990).

Die Veränderungen sind hier durch den Wechsel von Stagnationsperioden und Umschichtungen durch Salzwassereinbrüche bestimmt (MATTHÄUS, 1996). Das Gotlandbecken gewinnt dadurch für die Untersuchungen anoxischer Stoffkreisläufe im Sediment an Bedeutung. Der Rückgang des Sauerstoffgehaltes wird durch zunehmende Eutrophierung und den anthropogenen Eintrag organischen Materials gefördert (MATTHÄUS *et al.*, 1996). Auch durch die Erosion flacher Küstenbereiche werden zusätzlich organische Substanz und Schlick in die tiefen Becken eingetragen (KÖSTER und LEMKE, 1996). Die damit verbundene Vergrößerung sulfidischer Bereiche in den tieferen Becken der zentralen Ostsee verstärkt die Bedeutung des Schwefelkreislaufs und das Forschungsinteresse an den Umsetzungen von Schwefelverbindungen in diesen Sedimenten.

Die Intensität und Häufigkeit der Salzwassereinbrüche ist seit Mitte der 70er Jahre erheblich zurückgegangen (MATTHÄUS, 1996). Der Salzwassereinbruch mittlerer Stärke im Januar 1993 (NEHRING *et al.*, 1995) unterbrach die längste und in ihren Wirkungen gravierendste Stagnationsperiode in der zentralen Ostsee (1977 bis 1993), die bisher beobachtet wurde. Im Gotlandtief kam es 1992 am Ende der Stagnationsperiode zu einem Rückgang des Salzgehaltes im Tiefenwasser um 2 ‰ (auf ca. 11 ‰) und damit zu dem niedrigsten Wert, der jemals gemessen wurde, sowie mit 7,6 mg l⁻¹ zur höchsten ebenfalls jemals gemessenen Schwefelwasserstoffkonzentration im Tiefenwasser des Gotlandtiefs (MATTHÄUS, 1996; NEHRING *et al.*, 1994). Erst im Mai 1994 war die gesamte Ostsee zum ersten Mal seit 1977 wieder frei von Schwefelwasserstoff und bis auf das Fårötief und eine Zwischenschicht im Gotlandtief gut mit Sauerstoff versorgt (NEHRING *et al.*, 1995). Die Veränderungen der Sauerstoffverhältnisse im östlichen Gotlandbecken während der 16 Jahre andauernden Stagnationsperiode vor dem Einbruch sind ausführlich bei NEHRING (1996) und MATTHÄUS *et al.* (1996) beschrieben. Dem Einstromereignis vorausgegangen war eine Periode starker Winde und orkanartiger Stürme (NEHRING *et al.*, 1994). Die Untersuchungen von SCHINKE (1996; siehe auch SCHINKE und MATTHÄUS, 1998) zu den Ursachen von Salzwasserein-

brüchen erbrachten das Ergebnis, daß eine geringe Flußwasserzufuhr in der Zeit vor den Einbrüchen (begleitet von geringer Niederschlagstätigkeit und erhöhter Verdunstung aufgrund sehr warmer Sommer) zur Absenkung des Wasserstandes der Ostsee führt und damit zur Verstärkung des Tiefeneinstroms über die Darßer Schwelle.

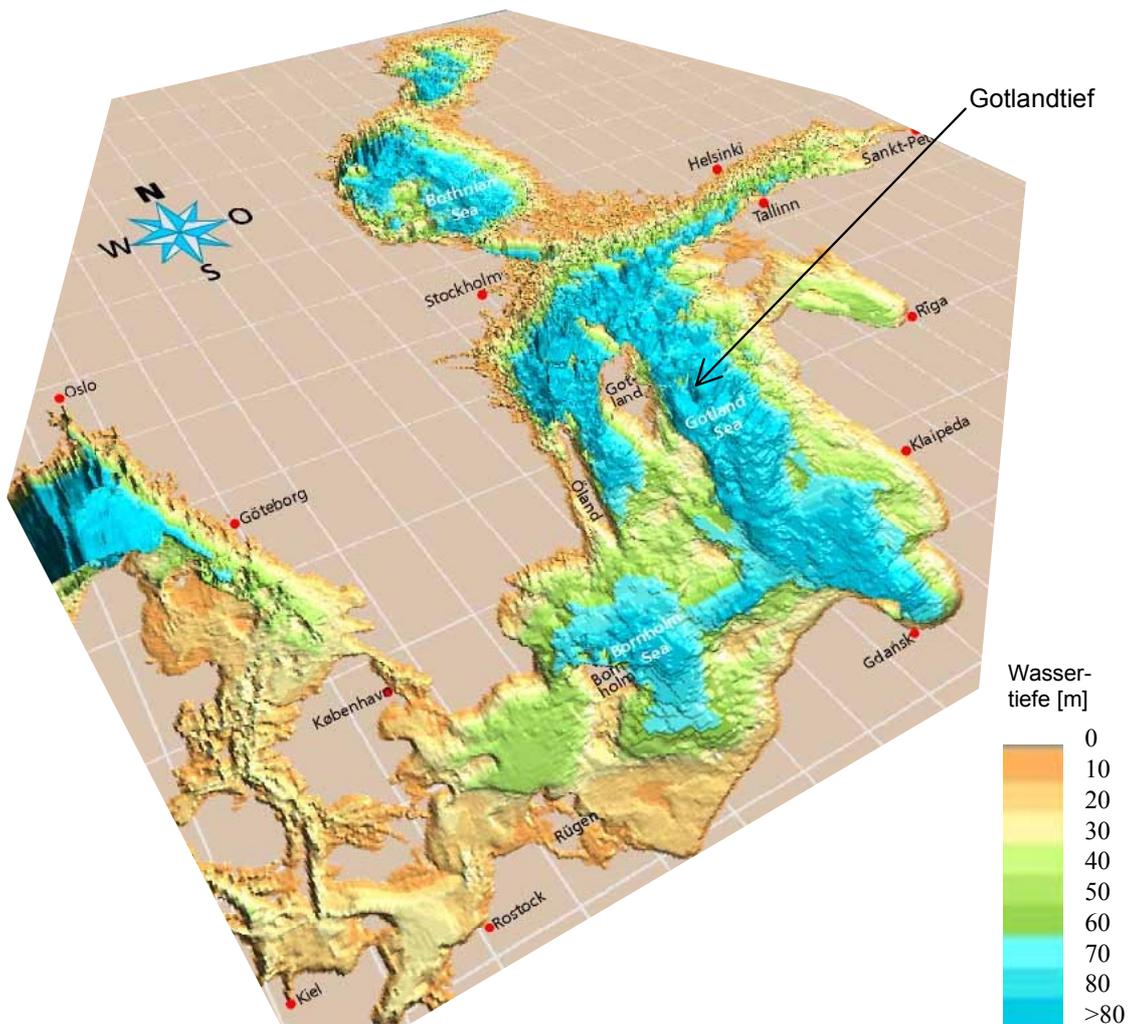


Abbildung 4. Topographische Karte der Ostsee nach F. Tauber, T. Seifert und B. Kayser (Institut für Ostseeforschung Warnemünde, 1995). Die Lage des Gotlandtiefs ist durch den Pfeil markiert. Die Tiefenskala ist rechts in der Legende angegeben.

Aufgrund der langen Dauer der Stagnationsperioden finden sich in den tiefen Bereichen der Gotlandsee größtenteils laminierte Sedimente, denn die Sedimentation des organischen Materials aus der euphotischen Zone erfolgt entsprechend der Phytoplanktonblüten im jahreszeitlichen Zyklus. Andererseits zeichnen sich die Sedimente des Gotlandtiefs durch extrem hohe Wassergehalte (95 bis 80 % in der obersten 15-cm-Sedimentschicht, siehe Kapitel 7.2) aus, so daß schon geringe Bodenströmungen ausreichen, um das Sediment wieder zu erodieren.

Material und Methoden

2 Probenahmestandorte

2.1 Arabisches Meer

Die Ausfahrt SO-130 mit dem Forschungsschiff R.V. SONNE begann am 3. April 1998 in Dubai (Vereinigte Arabische Emirate) und endete am 3. Mai 1998 in Karatschi (Pakistan). Das Untersuchungsareal liegt im nordöstlichen Teil des Arabischen Meeres am Kontinentalhang vor der Küste Pakistans (Makran-Küstengebirge, Abbildung 5).

Die Untersuchungen im Arabischen Meer wurden im Rahmen des BMBF-Projektes MAKRAN II in Kooperation mit der Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR) Hannover und dem GEOMAR in Kiel durchgeführt. Zielsetzungen der Ausfahrt lagen in der Suche nach Fluidaustritten im Makran-Akkretionskeil und deren Beprobung, der Untersuchung von *Cold-seep*-Lebensgemeinschaften sowie der hochauflösenden Paläozeanographie und der Untersuchung des Paläoklimas in den laminierten Sedimentfolgen der Sauerstoffminimumzone.

Die Einteilung der Untersuchungsgebiete in Segmente von A bis F wurde bereits auf der SO-90-Reise verwendet und wird hier übernommen (Abbildung 5). Hauptsächlich wurden die Gebiete B und E beprobt, da es in diesen Hinweise auf Seep-Aktivitäten gab (Abbildung 5). Detaillierte Untersuchungen der Seep-beeinflußten Sedimente wurden im Gebiet B an den Probenahmestandorten 309MC, 301V1K und 304V1K sowie im Gebiet E an den Probenahmestandorten 223MC und 232V1K durchgeführt. Im Gebiet A an den Stationen 320GA und 330GA wurden am Ende der Reise Gas-Seeps in der Nähe eines Tiefsee-Canyons mit typischer *Cold-seep*-Lebensgemeinschaft entdeckt. Biogeochemische Analysen waren zu dem Zeitpunkt leider nicht mehr durchführbar. Im Untersuchungsgebiet G fanden vergleichende Untersuchungen zur Sedimentbeschaffenheit an der tiefen Station 281MC am Hang eines untermeerischen Berges statt. Das Untersuchungsgebiet F liegt an der Deformationsfront und wurde an der Station 205MC im Bereich starker Auffaltungen beprobt. Am Indus-Delta im Gebiet D wurden ebenfalls Proben in der Sauer-

stoffminimumzone untersucht (285MC, 288MC). Die Tabelle 1 gibt die Probenahmegeräte, Wassertiefen und Stationskoordinaten zu den Probenahmezeitpunkten an.

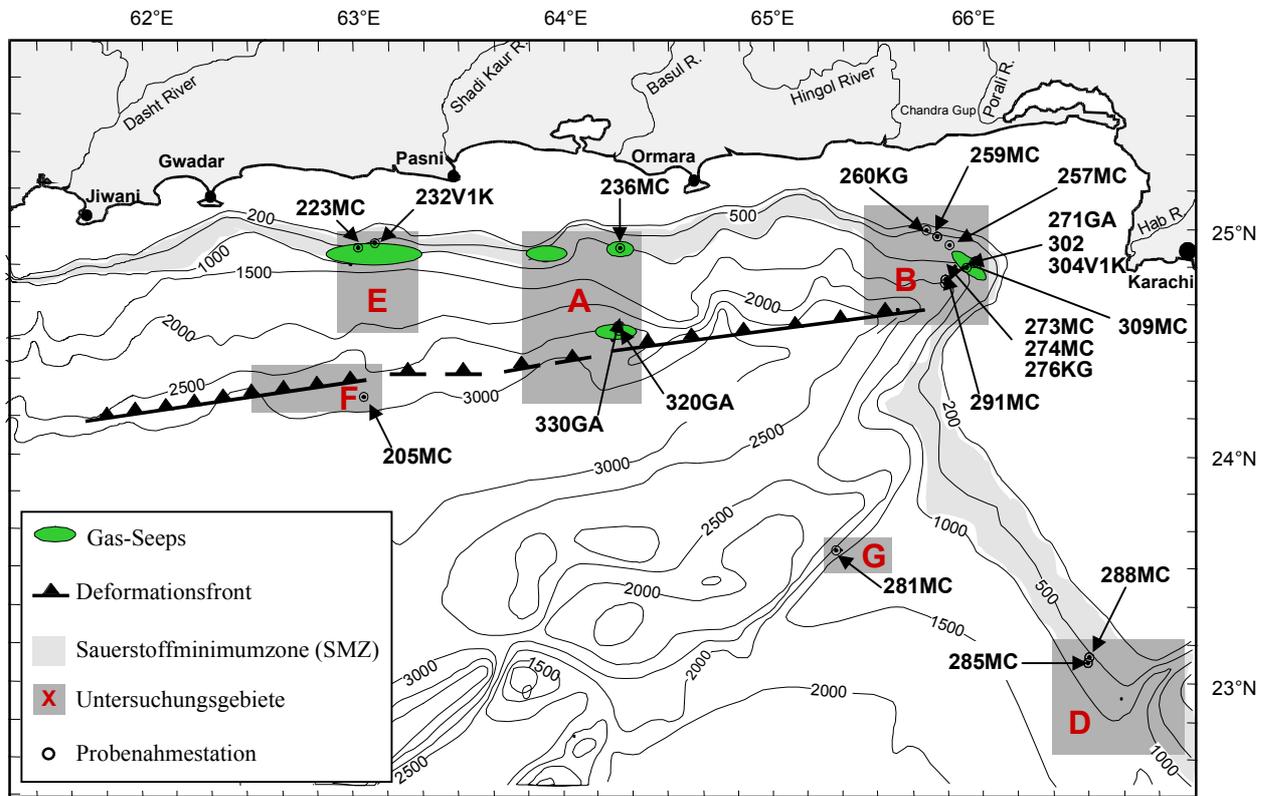


Abbildung 5. Lage der Probenahmestandorte in den Untersuchungsgebieten A, B, D, E, F und G im Arabischen Meer vor der Küste Pakistans (Makran) während der SO-130-Expedition.

Tabelle 1. Probenahmegeräte und Wassertiefen mit Ist-Koordinaten zu den Probenahmezeitpunkten an den untersuchten Stationen während der SO-130-Reise.

Probenahme					Ist-Koordinaten	
Gebiet	Station	Gerät	Wassertiefe	Datum	N	E
F	205MC	Multicorer	2140 m	07.04.98	24°17,80'	63°01,19'
E	223MC	Multicorer	580 m	10.04.98	24°54,03'	63°02,34'
E	232V1K	VESP I	613 m	12.04.98	24°53,98'	63°12,18'
A	236MC	Multicorer	658 m	13.04.98	24°53,96'	64°17,25'
B	257MC	Multicorer	417 m	17.04.98	24°55,71'	65°50,15'
B	259MC	Multicorer	203 m	17.04.98	24°57,67'	65°47,06'
B	260KG	Kastengreifer	95 m	17.04.98	24°58,85'	65°44,89'
B	271GA	TV-Großkastengreifer	838 m	18.04.98	24°49,94'	65°54,05'
B	273MC	Multicorer	1103 m	19.04.98	24°49,55'	65°48,32'
B	274MC	Multicorer	986 m	19.04.98	24°49,60'	65°50,79'
B	276KG	Kastengreifer	780 m	19.04.98	24°49,31'	65°54,60'
G	281MC	Multicorer	1274 m	20.04.98	23°33,71'	65°19,02'
D	285MC	Multicorer	778 m	21.04.98	23°05,80'	66°29,01'
D	288MC	Multicorer	569 m	21.04.98	23°07,37'	66°29,83'
B	291MC	Multicorer	902 m	22.04.98	24°46,69'	65°47,85'
B	302	TV-Großkastengreifer	713 m	24.04.98	24°50,01'	65°54,70'
B	304V1K	VESP I	850 m	24.04.98	24°49,87'	65°54,22'
B	309MC	Multicorer	608 m	25.04.98	24°51,52'	65°57,78'
A	320GA	TV-Großkastengreifer	2186 m	28.04.98	24°33,09'	64°15,81'
A	330GA	TV-Großkastengreifer	2334 m	01.05.98	24°33,00'	64°15,64'

2.2 Ostsee

Mikrobiologische und biogeochemische Untersuchungen zum Schwefelkreislauf in Sedimenten der Ostsee erfolgten im Rahmen des EU-Projektes BASYS (**B**altic **S**ea **S**ystem **S**tudy) im Zeitraum Oktober 1996 bis Oktober 1999. Die Probenahmen erfolgten während vier Ausfahrten mit den Forschungsschiffen F.S. ALKOR, R.V. ARANDA und F.S. HEINCKE (Tabelle 2). Zur Vereinfachung werden die Ausfahrten im folgenden nach dem Probenahmezeitpunkt bezeichnet: ALKOR 104: Oktober 1996, ARANDA: April 1997, ALKOR 115: Juni/Juli 1997, HEINCKE 114: Oktober 1998.

Tabelle 2. Probenahmestationen mit Ist-Koordinaten zu den Probenahmezeitpunkten während Ausfahrten mit den Forschungsschiffen ALKOR, ARANDA und HEINCKE.

Probenahme				Ist-Koordinaten	
Ausfahrt	Station	Wassertiefe	Datum	N	E
ALKOR 104	BY15a	236 m	14.10.96	57°20,14'	20°02,96'
	AL93	240 m	15.10.96	57°18,60'	20°05,95'
ARANDA	BY15a	237 m	16.04.97	57°19,97'	20°02,94'
	AL93	241 m	21.04.97	57°18,48'	20°07,02'
	BY15	232 m	15.04.97	57°19,01'	20°01,92'
	F80	189 m	14.04.97	58°00,00'	19°54,00'
	LL17	174 m	13.04.97	59°02,01'	21°04,84'
	JML	79 m	09.04.97	59°35,01'	23°38,00'
	GF2	82 m	07.04.97	59°50,37'	25°51,38'
	SR5	125 m	23.04.97	61°05,00'	19°35,00'
ALKOR 115	BY15a	236 m	29.06.97	57°20,07'	20°03,09'
	AL93	240m	30.06.97	57°17,94'	20°02,98'
	F80	189 m	01.07.97	58°05,68'	19°49,51'
	LL17	206 m	02.07.97	59°02,11'	21°06,83'
	JML	84 m	03.07.97	59°35,40'	23°38,81'
	GF2	82 m	04.07.97	59°50,49'	25°51,41'
HEINCKE 114	BY15a	239 m	14.10.98	57°19,02'	20°03,12'
	AL93	241 m	08.10.98	57°18,50'	20°07,05'
	BY15	233 m	09.10.98	57°19,00'	20°02,06'
	F80	190 m	09.10.98	58°00,09'	19°53,80'
	LL17	180 m	10.10.98	59°02,01'	21°04,95'
	JML	78 m	12.10.98	59°36,06'	23°38,33'
	GF2	83 m	11.10.98	59°50,29'	25°51,77'
	SR5	131 m	13.10.98	61°84,06'	19°35,32'
	BY4b	90 m	16.10.98	55°22,01'	15°20,15'

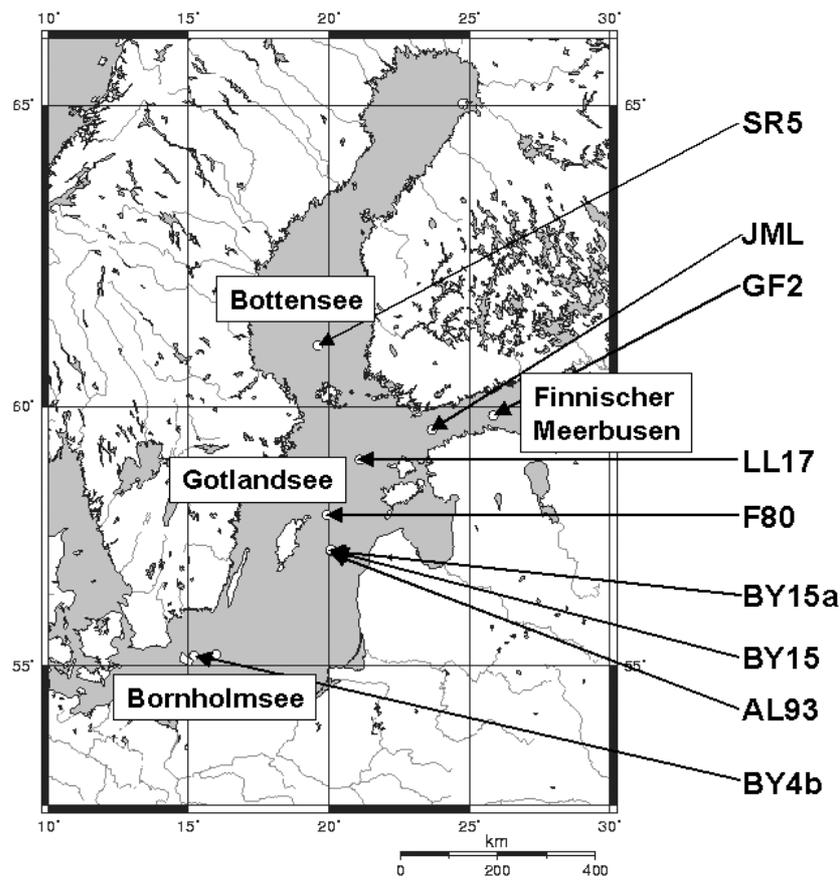


Abbildung 6. Karte der Ostsee mit Probenahmestandorten. Die Gliederung der Seegebiete erfolgte nach WATTENBERG (1949; aus KÖSTER und LEMKE, 1996).

Es wurden Sedimente der Gotlandsee (AL93, BY15a, BY15, F80, LL17; siehe Abbildung 6), der Bornholmsee (BY4b), des Finnischen Meerbusens (JML, GF2) sowie der Bottensee (SR5) beprobt. Innerhalb dieser Seegebiete wurden überwiegend die tiefen, zentralen Becken untersucht (Abbildung 6 und 7), in denen es zur Akkumulation organischer Substanzen kommen kann. Das Hauptuntersuchungsgebiet in der Ostsee war das Gotlandtief (als Becken mit der größten mittleren Wassertiefe) mit den Stationen AL93, BY15a und BY15 (Abbildung 7).

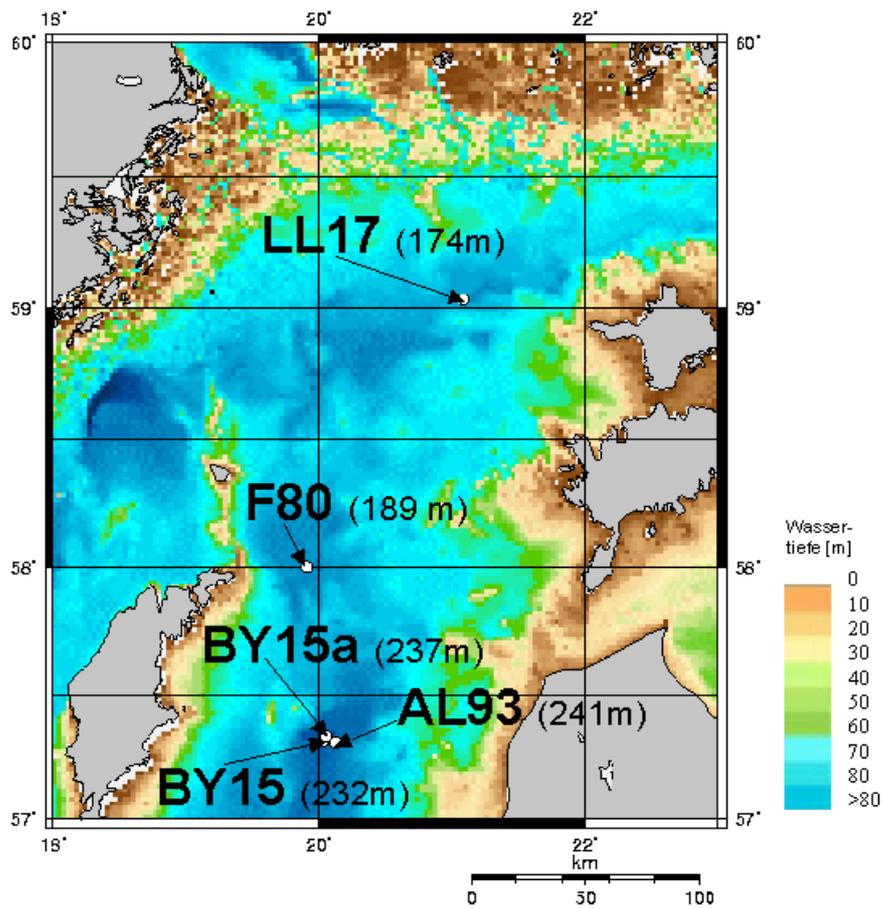


Abbildung 7. Die Gotlandsee mit der Bathymetrie von T. Seifert, B. Kayser und F. Tauber (Institut für Ostseeforschung Warnemünde, 1995; siehe Kartenverzeichnis im Anhang). Die Tiefenbereiche sind durch Farbstufungen (Legende rechts) dargestellt. Die Untersuchungsstationen sind durch weiße Punkte bezeichnet (Koordinaten und Wassertiefen vom April 1997).

3 Probenahme und Aufbereitung der Sedimentkerne

Zur Untersuchung von Sedimenten des Arabischen Meeres wurde vorwiegend der Multicorer mit 12 parallelen Stechrohren eingesetzt. Damit stand eine ausreichende Menge Sedimentmaterial für eine größere Anzahl von parallel zu bestimmenden Parametern zur Verfügung. Die Sedimentoberflächen wurden in der Regel nicht zerstört. Die Länge der Sedimentkerne betrug wenigstens 20 cm und ihr Durchmesser etwa 12 cm. Die Kerne für die mikrobiologischen Untersuchungen wurden sofort nach der Probenahme aufbereitet. Messungen des pH-Wertes und des Redoxpotentials sowie das Abfüllen für die Bestimmungen des Wassergehaltes und des Glühverlustes erfolgten maximal 6 h nach der Probenahme in separaten Sedimentsäulen, die während der Lagerung bei 4 °C im Kühlraum mit einem Gummistopfen verschlossen und mit ca. 5 cm Überstandswasser bedeckt waren. Das Sediment wurde mit einem am Stativ befestigten Stempel stufenlos herausgedrückt, in 2 bzw. 2,5 cm Abständen geschnitten oder es wurden gekappte Spritzen direkt von oben ins Sediment eingeführt, um Sedimentunterkerne zu erhalten. Für die Beprobung der unregelmäßig verteilten Bakterienmatten mit relativ kleinem Durchmesser (weniger als 1 m) in Seep-Nähe wirkte es sich nachteilig aus, daß der Multicorer, ebenso wie der teilweise zum Einsatz gekommene Kastengreifer, nicht mit einer Videokamera ausgestattet werden konnte. Ein kontrolliertes Absetzen auf Seep-Sedimente konnte dagegen mit dem Vent Sampler (VESPI, GEOMAR, Kiel), an dem ein seitlich montiertes Stechrohr angebracht wurde, an zwei Stationen (232V1K und 304V1K) erfolgen. Da jedoch das Sedimentstechrohr keinen Schließmechanismus besaß, ging das Sediment bei vielen Versuchen wieder verloren. Zudem bot die in dem Rohr vorhandene Sedimentmenge nur Material für eine sehr begrenzte Anzahl von Untersuchungen. Die Oberfläche der so gewonnen Sedimentsäulen erschien aber weitgehend ungestört. Andererseits war eine aktive Steuerung des VESP I nicht möglich, da das Gerät über den Grund geschleppt wurde. Das Absetzen auf die kleinen weißen Areale hätte somit nur durch glücklichen Zufall erreicht werden können, und oft verhinderte die Hanglage das Absetzen des Samplers auch ganz. Dagegen lieferte der videogesteuerte Großkastengreifer große Mengen an Sediment unter einer Fläche von etwa 1,8 m², wobei aber die Oberfläche oft zerstört war, so daß nur wenige biogeochemische und mikrobiologische Analysen sinnvoll durchgeführt werden konnten und hauptsächlich Vent-Makrofauna gesammelt wurde. Das seitlich am Großkastengreifer angebrachte Sedimentstechrohr für die Beprobung der Station 302GA erbrachte einen Sedimentkern (302Ref) mit ungestörter Oberfläche.

Die Probenahmen in der Ostsee zum Zeitpunkt Oktober 1996 wurden mittels eines Schwerelotes, dem sog. Rumohr-Lot, durchgeführt. Hiermit konnte eine Probenahme ungestörter Kerne bis 80 cm Länge erfolgen. Die verwendeten Stechrohre hatten einen Innendurchmesser von 10 cm. Während der Ausfahrten April und Juni/Juli 1997 wurde ein Gemini-Twin-Corer (Finish Institute of Marine Research) verwendet, der mit zwei parallel nebeneinander befindlichen Stechrohren (Innendurchmesser 8 cm) versehen war und ungestörte Sedimente bis 40 cm Tiefe lieferte. In Anlehnung an diese Konstruktion wurde ein ebenfalls mit zwei parallel liegenden Plexiglas-Stechrohren versehener Gemini-Corer entwickelt (D. Hofmann, IfM, Kiel). Dieses Gerät kam auf der Ausfahrt im Oktober 1998 erfolgreich zum Einsatz und lieferte ebenfalls Sedimentsäulen mit ungestörter Sedimentoberfläche bis 40 cm Tiefe. Für beide Gemini-Corer wurde ein Stativ verwendet, das mit einem Stempel versehen war, mit dem das Sediment herausgedrückt wurde und bei dem mittels eines Meßrohres Sedimentscheiben von 1–2,5 cm Dicke geschnitten werden konnten. Die Lagerung nicht sofort bearbeiteter, mit Gummistopfen verschlossener Säulen erfolgte bei 4 °C im Kühlraum für maximal 24 h mit etwa 5 cm Überstandswasser. Gelagerte Säulen wurden nur für die Bestimmung des pH-Wertes, des Redoxpotentials, des Wassergehaltes und des Glühverlustes herangezogen.

Bei jeder Probenahme wurde die Sedimentstruktur und -schichtung dokumentiert, fotografiert und mit den parallel am gleichen Standort gewonnenen Sedimentkernen verglichen. Die photographische Dokumentation diente für nachfolgende Ausfahrten neben den Koordinaten als Nachweis, daß für das Gebiet charakteristische Sedimente beprobt wurden.

4 Analyse der physikalisch-chemischen Parameter

Das Aufarbeitungsschema der Sedimentproben beider Seegebiete für die Analyse von physikalisch-chemischen Parametern ist in der folgenden Abbildung 8 dargestellt. Wegen der zeitaufwendigen Analysen konnten nicht bei allen Probenahmen alle Parameter bestimmt werden.

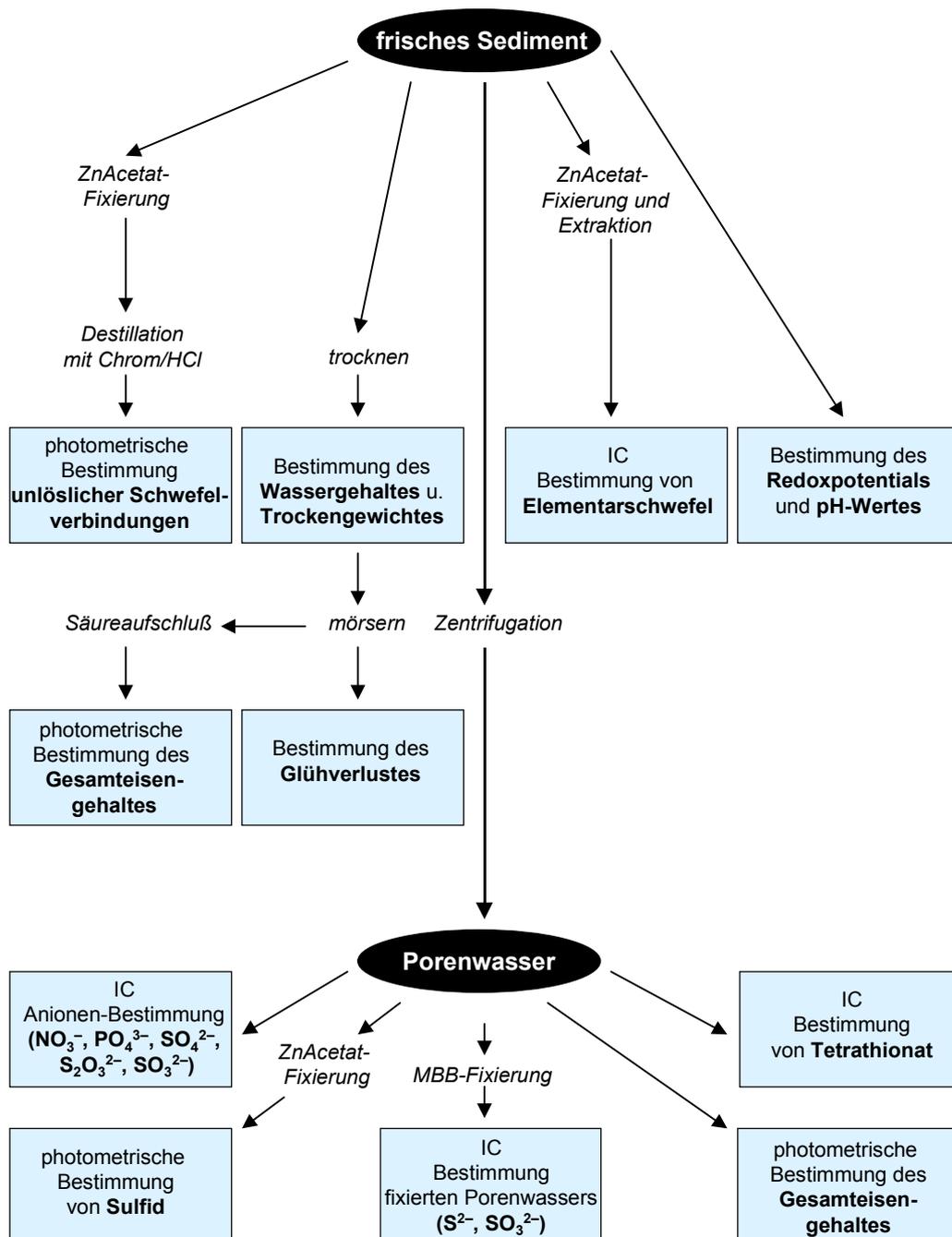


Abbildung 8. Aufarbeitungsschema der Sedimentproben zur Analyse der physikalisch-chemischen Parameter. IC: Ionenchromatographische Analyse, MBB: Monobromobiman-Methode.

4.1 Bestimmung von Schwefelverbindungen und Nährstoffen

Alle verwendeten Lösungen zur chemischen Analytik wurden mit suprareinem Wasser (MILLI-Q, Millipore) hergestellt. Alle Glasgefäße wurden vor dem Gebrauch mit 0,5 N HCl und anschließend mit MILLI-Q-Wasser gespült. Die Gefäße zur Probenlagerung wurden zudem autoklaviert.

Die ionenchromatographischen Analysen löslicher Schwefelverbindungen, von Nitrat, Phosphat sowie Elementarschwefel wurden mit einem Ionenchromatographen (DX 300) der Firma Dionex folgender Gerätekonfiguration durchgeführt:

CHB Basis-Chromatographiemodul

AGP Advanced Gradient Pump (Gradientenpumpe), Serie DX 300

PED Leitfähigkeit/Amperometrie-Kombinationsdetektor

VDM II variabler UV/VIS-Detektor

Fluoreszenzdetektor (GAT-PFD-301, Gamma Analysen Technik GmbH)

Automatischer Probengeber AS 3500 mit Probenkühlung und -vorbereitung

DIONEX Computersoftware AI 450, Release 3.32 und folgende Updates: PeakNet AS 3500 und PeakNet 5.01

Das Prinzip der Ionenchromatographie beruht auf der Trennung von Ionensorten in einer mobilen flüssigen Phase, dem Eluenten, aufgrund deren unterschiedlicher Affinität zur stationären Phase, dem Säulenmaterial. Die Affinitätsdifferenz hat zur Folge, daß die Ionen zu verschiedenen Zeiten (Retentionszeiten) eluieren und durch Leitfähigkeitsmessung, UV-Absorption oder Fluoreszenz bestimmt werden können. Vorteile der Ionenchromatographie gegenüber der colorimetrischen Meßmethoden sind die geringe Probenmenge (maximal 0,5 ml), die für ionenchromatographische Bestimmungen benötigt wird sowie auch die Möglichkeit, Analysen von mehreren Substanzen (hier die Bestimmung von Sulfat, Sulfit, Thiosulfat, Phosphat und Nitrat) in einem Meßvorgang zugleich durchzuführen. Dem entgegen stehen die hohe Wartungsintensität und Störanfälligkeit des hochsensiblen Chromatographiesystems und im vorliegenden Fall die Mängel der mitgelieferten Computersoftware.

Das Detektionslimit entspricht bei ionenchromatographischen Methoden dem vergleichbarer colorimetrischer Bestimmungen (JENSEN und WEISS, 1994).

Die linearen Regressionsgeraden der Eichkurven zur ionenchromatographischen Messung wiesen Korrelationskoeffizienten von $r^2 = 0,96$ bis $0,99$ auf.

Die gemessenen Flächen unter den Peaks sind proportional zu den Konzentrationen der Komponenten. Die Flächenintegration zur Konzentrationsbestimmung wurde durch die DIONEX-Computersoftware ausgeführt.

4.1.1 Bestimmung unlöslicher Schwefelverbindungen

Zur ionenchromatographischen **Bestimmung des Elementarschwefels im Sediment** erfolgte zunächst eine Fixierung von 1 cm³ frischem Sedimentmaterial in Duran-Röhrchen, in denen 2 ml Zinkacetat (20 %) vorgelegt wurden. Nach Mischen auf dem Vortex-Schüttler wurden die Proben bis zur Extraktion und ionenchromatographischen Bestimmung bei 4°C verschlossen gelagert.

Die Extraktion des Elementarschwefels nach TRÖLSEN und JØRGENSEN (1982) wurde modifiziert, indem zu der fixierten Probe 4 ml Petrolether gegeben wurden. Die Proben wurden durchmischt, 24 h auf dem Überkopfschüttler geschüttelt und zur Phasentrennung zentrifugiert (4600 U/min, Raumtemperatur). Von der oberen Etherphase wurden 3,5 ml in Glas-Reagenzgefäße überführt und bis zur Trocknung evaporiert. Im trockenen Zustand ist der extrahierte Elementarschwefel über mehrere Monate stabil und konnte daher bei Raumtemperatur gelagert werden. Mit einem Gemisch aus Chloroform und Methanol (1:5) ließ er sich gut resuspendieren. Die Quantifizierung des Elementarschwefels wurde anhand einer Eichreihe mit pulverisiertem, fein verteiltem Schwefel (Merck) im Konzentrationsbereich von 5–1000 µM mit einem Korrelationskoeffizienten von $r^2 = 0,98$ durchgeführt. Das Detektionslimit lag bei einer Schwefelkonzentration von 3 µM. Die Verdünnung der Proben erfolgte mit dem Chloroform/Methanol-Gemisch (1:5). Als Säule kam die LiChroSper 100 RP 18 125/4 mm, 4 µm (Merck) zur Verwendung. Der Eluent wurde aufgrund der Gasblasenbildung in zwei getrennten Eluentenflaschen angesetzt (1. Eluent: 100 % MILLI-Q-Wasser, 2. Eluent: 100 % durch Ultraschall entgastes Methanol, gradient grade). Mit folgendem Eluentengradienten wurde Elementarschwefel mit einer Retentionszeit von 5,5 min und mittels UV-Detektion bei 263 nm eluiert:

Minute	1. Eluent	2. Eluent
0	5 %	95 %
9	0 %	100 %
20	5 %	95 %

Zur Überprüfung, ob die erste Extraktion vollständig war, wurden auf die bereits extrahierten Sedimentproben erneut 4 ml Petrolether gegeben, extrahiert und separat gemessen. Lag die Elementarschwefelkonzentration der zweiten Extraktion über 5 % der ersten Extraktion, wurde dieser Betrag hinzuaddiert. Eine Überprüfung der zweiten Extraktion wurde durch eine dritte durchgeführt, die bei keiner Probe mehr als 0,5 % der Elementarschwefelkonzentration der zweiten Extraktion ergab. Es bleibt zu berücksichtigen, daß aus den im Sediment befindlichen Schwefelbakterien, die Schwefel intrazellulär speichern können (wie *Beggiatoa*, *Thioploca*, *Chromatium*, *Thiothrix*), der Schwefel herausgelöst und teilweise mitbestimmt wurde.

Die Methode zur **Bestimmung des gesamten Sulfides** ($S_{\text{red.tot}}$) im Sediment (im Anschluß an die Chrom-Salzsäure-Destillation zur Messung von Sulfatreduktionsraten) wird im Kapitel 5.1.1 dargestellt.

4.1.2 Bestimmung löslicher Komponenten im Porenwasser

Zur **Gewinnung des Porenwassers** wurde das frische Sediment mit einem Spatel (bei stark wäßrigen Sedimenten mit einer Spritze) randvoll in mindestens 2 Polypropylenröhrchen eingefüllt, die mit einem Vitonstopfen gasdicht verschlossen wurden. Direkt anschließend erfolgte eine Zentrifugation bei 3500g und 4°C für 20 min. Nach Meinung von JØRGENSEN (1997; persönliche Mitteilung) ist die Zentrifugationsmethode zur Porenwassergewinnung einer Porenwasserpresse vorzuziehen, da durch den hohen Druck der Presse ein größerer Anteil der Bakterienzellen im Sediment zerquetscht wird und deren Zellinhalt ins Porenwasser gelangt.

Das im Überstand befindliche Porenwasser wurde wie folgt verwendet:

Direkt nach der Zentrifugation wurde ein Aliquot des Porenwassers aus dem ersten Polypropylenröhrchen entnommen und für die **colorimetrische Sulfidbestimmung** (nach CLINE, 1969) mit Methylenblau als Farbreagenz eingesetzt. Dafür wurden in Serumröhrchen mit fest verschließbaren Gummistopfen 2,5 ml 2%ige Zinkacetatlösung, die mit 2 M Essigsäure (1 ml/Liter) gepuffert wurde, vorgelegt und ein Aliquot von 0,5 ml Porenwasser zugegeben und vermischt. Das so fixierte Porenwasser wurde bis zur photometrischen Sulfidbestimmung im Kühlschrank bei 4°C aufbewahrt. Die Bestimmung erfolgte in jeweils zwei Parallelen und einer Eichreihe im Konzentrationsbereich bis 600 µM Sulfid. Die Messungen wurden im Photometer (Perkin Elmer, Lambda 2; Norwalk, Connecticut, USA) bei 668 nm durchgeführt.

LUTHER *et al.* (1985) berichteten, daß Elementarschwefel, der während der Prozedur gebildet wird, bei der colorimetrischen Methode nach CLINE (1969) die methylenblaue Farbentwicklung

inhibiert. CLINE (1969) zeigte zudem, daß Thiosulfat die Reaktion verzögert, also eine Unterbestimmung verursachen kann. Bei Untersuchungen von L. Podgorsek (persönliche Mitteilung) zeigte sich ein störender Einfluß von Thiosulfat auf die Sulfidbestimmung erst ab einer Konzentration im Porenwasser von mehr als 500 µM. Mit der colorimetrischen Methode kann aber die Gesamtmenge an Sulfid unterschätzt werden, wenn Polysulfide anwesend sind.

Schwefelwasserstoff (H₂S) liegt je nach pH-Bedingungen dissoziiert vor, das heißt bei hohem pH-Wert (> pH 13) dominiert S²⁻, bei mittlerem (pH 8) HS⁻ und bei niedrigem (pH 6) liegt vorwiegend die undissoziierte Form H₂S vor (MILLERO *et al.*, 1988). Im folgenden werden die Bezeichnungen Schwefelwasserstoff und Sulfid gleichbedeutend verwendet.

Ebenfalls direkt nach der Zentrifugation wurde das Porenwasser aus dem ersten Polypropylenröhrchen für die **Fixierung von löslichen Schwefelverbindungen mittels Monobromobiman** („Thiolyt Reagent, Fluorescent Labelling Compound“, Fa. Calbiochem) bereitgestellt. Diese Methode nach NEWTON *et al.* (1981) und FAHEY und NEWTON (1987) wurde zur Analyse von Sulfit und Sulfid im Porenwasser angewendet. Hierbei können diese beiden Schwefelverbindungen mit einer einzigen Probenbehandlung und in einem sehr geringen Probenvolumen von 50 µM erfaßt werden. Die Methode beruht auf der selektiven Reaktion mit der Thiolgruppe (-SH-) unter Bildung eines fluoreszierenden Derivates.

Für jede Probe wurden zwei Parallelen hergestellt. Dazu wurden in ein 1,5 ml Eppendorf Reaktionsgefäß jeweils 50 µl Puffer vorgelegt, welcher aus 160 mM HEPES und 16 mM EDTA (Titriplex III) bestand und mit konzentrierter NaOH auf pH 8,0 eingestellt wurde. Es wurde 50 µl Acetonitril (gradient grade) zugegeben und verwirbelt. Dann erfolgte die Zugabe von 10 µl einer Monobromobiman-Lösung (96 mM Monobromobiman in Acetonitril). Sofort danach wurden 50 µl des Porenwassers hinzugegeben, vermischt und die Reaktion damit gestartet. Die Inkubation erfolgte im Dunkeln für 30 min bei Raumtemperatur. Durch die Zugabe von 100 µl 130 mM Methanmonosulfonsäure und anschließendes Mischen wurde die Reaktion abgestoppt. Die Proben wurden unmittelbar danach im Dunkeln bei -20°C bis zur ionenchromatographischen Analyse tiefgefroren. Die Detektion erfolgte bei einer Absorption von 380 nm durch Bestimmung der Fluoreszenz (Emission bei 480 nm) unter Verwendung einer LiChrospher RP 60 select B (125/4 mm, 5 µm)-Säule (Merck).

Folgende Eluenten wurden eingesetzt:

1. Eluent: 0,25 % Essigsäure, auf pH 4,0 eingestellt mit 2,5 N NaOH (Merck, suprapur)
2. Eluent: 100 % Methanol (Merck, gradient grade)

Die Mischung der Eluenten erfolgte nach:

Minute	1. Eluent	2. Eluent
0	94 %	6 %
9	85 %	15 %
15	62 %	38 %
19	62 %	38 %
22,5	60 %	40 %
24	60 %	40 %
24,5	45 %	55 %
25,5	0 %	100 %
28,5	0 %	100 %
30	94 %	6 %
34	94 %	6 %

Die Proben wurden maximal 6 Wochen gelagert, wobei ein Nachlassen der Fluoreszenz durch die Verwendung von Eichreihen, die etwa zeitgleich gelagert wurden, ausgeglichen wurde und die Proben nach einmaligem Auftauen zum Messen verworfen wurden.

Das Porenwasser des zweiten Polypropylenröhrchens wurde für die Tetrathionat- und Anionenbestimmung verwendet und dazu zunächst nach der Zentrifugation bis zur Weiterverarbeitung gasdicht verschlossen gehalten und bei 4°C maximal 2 h gelagert. Das Absaugen des Porenwassers erfolgte möglichst partikelfrei mit sterilen Spritzen und Kanülen. Die Kanüle wurde durch ein Filter (0,2 µm Celluloseacetatfilter, Sartorius) ersetzt und das Porenwasser in mindestens zwei Cryoröhrchen (2 ml Multi-Schraubgefäße, ROTH) sterilfiltriert. Die Proben wurden sofort bis zur ionenchromatographischen Analyse von Tetrathionat und Anionen tiefgefroren.

Die **Bestimmung von Tetrathionat** erfolgte ionenpaarchromatographisch (Dionex Ionpac-NS1, 250/4 mm, Vorsäule: IonPac NG1 Guard) modifiziert nach PODGORSEK (1998). Der Eluent wurde aus drei heliumbegasteten Eluentenflaschen mit der Gradientenpumpe vermischt, wobei die Eluenten aus folgenden Komponenten bestanden:

1. Eluent: 4 mM TBAOH (Tetrabutylammoniumhydroxid) und 1,76 mM Na₂CO₃
2. Eluent: 60 % Acetonitril (gradient grade)
3. Eluent: 42 % Acetonitril (gradient grade)

Das Mischungsverhältnis der Eluenten wurde für eine bestmögliche Trennung optimiert und durch die Gradientenpumpe mit folgenden Zeitschritten hergestellt:

Minute	1. Eluent	2. Eluent	3. Eluent
0	50 %	0 %	50 %
10	50 %	50 %	0 %
23	5 %	0 %	95 %

Bei einer Gesamtlauzeit von 28 min konnte Tetrathionat mittels UV-Detektion bei 254 nm nach einer Retentionszeit von 19,6 min quantifiziert werden.

Mit dieser Methode wurde auch Thiosulfat detektiert, aber nicht für die Auswertung herangezogen, da die Meßempfindlichkeit unter der im folgenden beschriebenen Methode zur Anionenbestimmung liegt.

Zur **Analyse der Anionen Sulfat, Sulfit, Thiosulfat, Phosphat und Nitrat** wurde das Porenwasser vor der Messung mit suprareinem Wasser (MILLI-Q) verdünnt (1:10 bis 1:20). Zur Trennung der Anionen mit einer Flußrate von 2 ml min^{-1} wurde eine Anionenaustauschsäule (Dionex Ionpack-AS4ASC, 250/4 mm, Vorsäule: AG4A-SC) verwendet und der Eluent über zwei Eluentenflaschen mit Hilfe der Gradientenpumpe gemischt. Der erste Eluent bestand aus 1,7 mM NaHCO_3 und 1,8 mM Na_2CO_3 , während der zweite die zehnfache Ionenstärke (17 mM NaHCO_3 und 18 mM Na_2CO_3) in MILLI-Q-Wasser enthielt. Eine optimale Trennung wurde mit folgendem Eluentengradienten erreicht:

Minute	1. Eluent	2. Eluent
0	100 %	0 %
6	85 %	15 %
16	100 %	0 %

Die Detektion von Phosphat und Sulfat erfolgte durch suppressive Leitfähigkeitsmessung, während für die Bestimmung von Nitrat, Bromid und Thiosulfat die Absorption im UV-Bereich bei 215 nm ermittelt wurde. Bromid als biologisch inaktive Komponente im Porenwasser, die eine weitgehend gleichbleibende Konzentration im Sedimentprofil der Standorte aufwies, wurde zur Kontrolle der Verdünnungen von Ostseeproben verwendet.

4.2 Bestimmung des Eisengehaltes

Die **Bestimmung der Gesamteisenkonzentration im Sediment** erfolgte nach SØRENSEN und JØRGENSEN (1987). 50 mg des bei 105 °C getrockneten Sedimentes wurde mit 10 ml 10 N HNO₃ versetzt und 1 h bei 120°C autoklaviert. 250 µl des Überstandes wurde mit 750 µl 5 N NaOH, 1 ml MILLI-Q-Wasser und 8 ml 1,5 M Hydroxylammoniumchlorid für 1 h bei Raumtemperatur inkubiert. Da durch Ferrozin nur die Fe²⁺-Konzentration bestimmt werden kann, wurde das gesamte Fe³⁺ durch Zugabe von Hydroxylammoniumchlorid reduziert.

Da die Konzentration von Eisen im getrockneten Sediment bestimmt wurde, schließt sie alle Eisenfraktionen (lösliche Eisenionen, Eisen aus Eisenschwefelverbindungen wie Eisensulfid und Pyrit, Eisenoxide, -hydroxide, -phosphate und -sulfate sowie komplexiertes Eisen) mit ein.

Zur **Bestimmung der Gesamteisenkonzentration im Porenwasser** wurde 800 µl filtriertes Porenwasser (0,2 µm Celluloseacetatfilter, Satorius) mit 80 µl 0,125 M HCl / 0,375 M Hydroxylammoniumchloridlösung fixiert und bis zur Analyse bei 4°C im Kühlschrank aufbewahrt. Die Ansäuerung des Porenwassers mit HCl bewirkte, daß alle Fe³⁺- und Fe²⁺-Ionen in Lösung gehalten wurden, wohingegen Hydroxylammoniumchlorid die Reduktion von Fe³⁺-Ionen zu Fe²⁺-Ionen katalysierte.

Die **colorimetrische Bestimmung** der Gesamteisengehalte wurde nach STOOKEY (1970) mit Ferrozin als Farbreagenz durchgeführt, welches mit zweiwertigem Eisen einen Farbkomplex bildet. Das Farbreagenz enthielt 1 g Ferrozin und 11,915 g HEPES-Puffer auf 1 Liter MILLI-Q-Wasser (LOVLEY und PHILLIPS, 1986). Der pH-Wert dieser Lösung wurde auf 7,0 eingestellt. Bei der Eisenbestimmung des Porenwassers und bei der Gesamteisenbestimmung im Sediment wurden 400 µl Probe zu 800 µl Farbreagenz gegeben und 5 min bei Raumtemperatur inkubiert. Die Messung der Extinktion des roten Farbkomplexes erfolgte bei 562 nm mit dem UV/VIS Spektrometer (Lambda 2, Perkin Elmer). Bei diesen Bestimmungen wurden säuregespülte 1,5-ml-Quarzküvetten verwendet. Eine Eichreihe mit FeSO₄ · 7 H₂O wurde im Konzentrationsbereich zwischen 5 µM und 150 µM mit einem Korrelationskoeffizienten von r² = 0,99 hergestellt.

Die Methode der Fraktionierung in eine lösliche und unlösliche (partikuläre) Eisenfraktion muß als eine pragmatische Annäherung betrachtet werden, da die Porengröße des verwendeten Filters (0,2 µm) über die Trennung beider Fraktionen bestimmte. Dieses Problem stellt sich ebenso bei der Analytik der löslichen Kohlenstoff-Fraktion, die im 0,1–0,45-µm-Filtrat noch feine Partikel und Kolloide enthalten kann (SOMMER, 1998). Danach könnten bei der hier durchgeführten

Analyse der Gehalte von löslichem Eisen im Porenwasser neben den Fe(II)- und Fe(III)-Ionen auch Eisenpräzipitate mit einem Durchmesser von weniger als 0,2 μm aus oxidierten Eisenverbindungen (Eisenhydroxide, -oxide, -phosphate oder -sulfate) oder reduzierte Verbindungen wie Eisensulfid (FeS) oder Pyrit (FeS₂) mitbestimmt worden sein. SCHEFFER und SCHACHTSCHABEL (1998) beschreiben die Bildung von schwerlöslichen Fe(III)oxiden in Form kleiner (0,1 μm) Partikel in Bodenlösungen.

Da ein klares, farbloses Filtrat für die Messungen eingesetzt wurde, ist der Anteil von mitgemessenen Eisenpräzipitaten vermutlich sehr gering.

4.3 Bestimmung des Wassergehaltes und des Glühverlustes

In parallelen Sedimentkernen wurden für jede festgelegte Sedimenttiefe 20–40 ml Sediment mit einer abgeschnittenen 50-ml-Spritze aufgenommen und in vorgewogene wasserdicht verschließbare Glasgefäße abgefüllt. Das Naßgewicht wurde durch Wiegen der Gefäße im Heimatlabor bestimmt. Die anschließende Trocknung erfolgte für 24 h bei 105 °C im Trockenschrank. Die Differenz zwischen Naßgewicht (100 %) und **Trockengewicht** ergibt den **Wassergehalt** in Prozent.

Für die Berechnungen zu Sulfatreduktionsraten mit Hilfe der Diffusionsmodelle (siehe Abschnitt 5.1.2) wurde die **Porosität** (ϕ , dimensionslos) des Sedimentes ermittelt aus dem Naßgewicht [g] multipliziert mit dem Wassergehalt dividiert durch das eingesetzte Volumen [ml].

Etwa 1 g des trockenen Sedimentmaterials wurde zur Bestimmung des **Glühverlustes**, der bei karbonatarmen Sedimenten eine Annäherung an den Gehalt an organischer Substanz darstellt (JONSSON, 1992), im Porzellantiegel eingewogen und für 6 h bei 550°C verascht. Nach dem Abkühlen im Exsikkator erfolgte erneutes Wiegen. Der Glühverlust des Sedimentes wird als Anteil des Trockengewichtes [%] angegeben.

Um festzustellen, welchen Anteil im Sediment vorhandene Muschelschalen am Glühverlust besitzen, wurden jeweils zwei Schalen von *Calyptogena* sp. (Arabisches Meer, Station 302) und zwei Schalen von *Arctica islandica* (Ostsee, Kieler Bucht) nach Trocknung wie oben beschrieben verglüht.

Für die Schalen von *Calyptogena* sp. wurde ein Glühverlust von 2,2–2,4 % und für *Arctica islandica* ein Glühverlust von 4,2–4,4 % festgestellt. Der Differenz zwischen den beiden Muschelarten liegt vermutlich zugrunde, daß die *Calyptogena*-Schalen bereits längere Zeit im

Sediment lagen und somit das Periostracum schon größtenteils abgebaut war. Dagegen wurden frische Muschelschalen von *Arctica islandica* eingesetzt.

Die Glühverluste zeigen, daß nur ein sehr geringer Anteil des Karbonates aus den Muschelschalen verglüht und daher bei den folgenden Betrachtungen über den Glühverlust vernachlässigt werden kann.

4.4 Bestimmung des Redoxpotentials und des pH-Wertes

Das Redoxpotential und der pH-Wert im Sediment wurden in frischen Sedimentkernen, die maximal 24 h Stunden mit überstehendem Wasser bei 4°C gelagert waren, in Profilen bis 40 cm gemessen. Die Messungen erfolgten am Stativ schrittweise durch Einstechen in 0,5–1-cm-Abständen, bis sich nach maximal 2 Minuten ein annähernd konstanter Wert eingestellt hatte.

Das Redoxpotential (Eh) wurde mit einem kombinierten mV/pH-Meßgerät (WTW pH 325) und einer 22 cm langen Redoxnadelelektrode (entwickelt 1996 von N. Brencke und S. Zimmermann, IfM Kiel, Abteilung Meereszoologie) gemessen. Als Referenzelektrode diente eine Mettler Toledo InLab 301, die auf die Sedimentoberfläche gesetzt wurde, über der sich ca. 5 cm Überstandswasser befanden. Die etwa 1 mm dünne Redoxnadelelektrode läuft am Ende auf einen minimalen Durchmesser von 400 µm spitz zu, so daß Vermischungen und Störungen zwischen den Sedimenthorizonten gering gehalten werden können. Das Eigenpotential der Redoxelektrode beträgt nach den Angaben von N. Brencke 210 mV bei Raumtemperatur. Die Potentialwerte wurden deshalb um +210 mV gegen die Normalwasserstoffelektrode unter Berücksichtigung der *in-situ*-Temperatur korrigiert.

Die **pH-Wert**-Messungen wurden auf den Ausfahrten Oktober 1996 und April 1997 mit einer Silberionen-geschützten pH-Elektrode (InLab 412, Mettler Toledo), die mit einem Gel-Elektrolyten angefüllt ist (Friscolyte B, Mettler Toledo), durchgeführt. Die pH-Messungen während der folgenden Ausfahrten (Juni/Juli 1997, April 1998, Oktober 1998) erfolgten mit einer 20 cm langen ebenfalls Silberionen-geschützten pH-Elektrode (InLab 431, Mettler Toledo). Auch hohe Sulfidkonzentrationen im Sediment konnten somit nicht zu einer Ablagerung von dunklem Silbersulfid an der Meßmembran führen, was eine Meßbeeinträchtigung zur Folge gehabt hätte. Es konnte das gleiche Meßgerät wie zur Redoxpotentialmessung (WTW pH 325) verwendet werden.

5 Analyse der bakteriellen Parameter

Das Aufarbeitungsschema zur Analyse der bakteriellen Parameter in den Sedimentproben ist in der folgenden Abbildung 9 dargestellt. Die Anzahl der Analysen am jeweiligen Standort war durch Material und zur Verfügung stehende Zeit begrenzt, so daß jeweils nur eine Auswahl der Parameter bestimmt wurde.

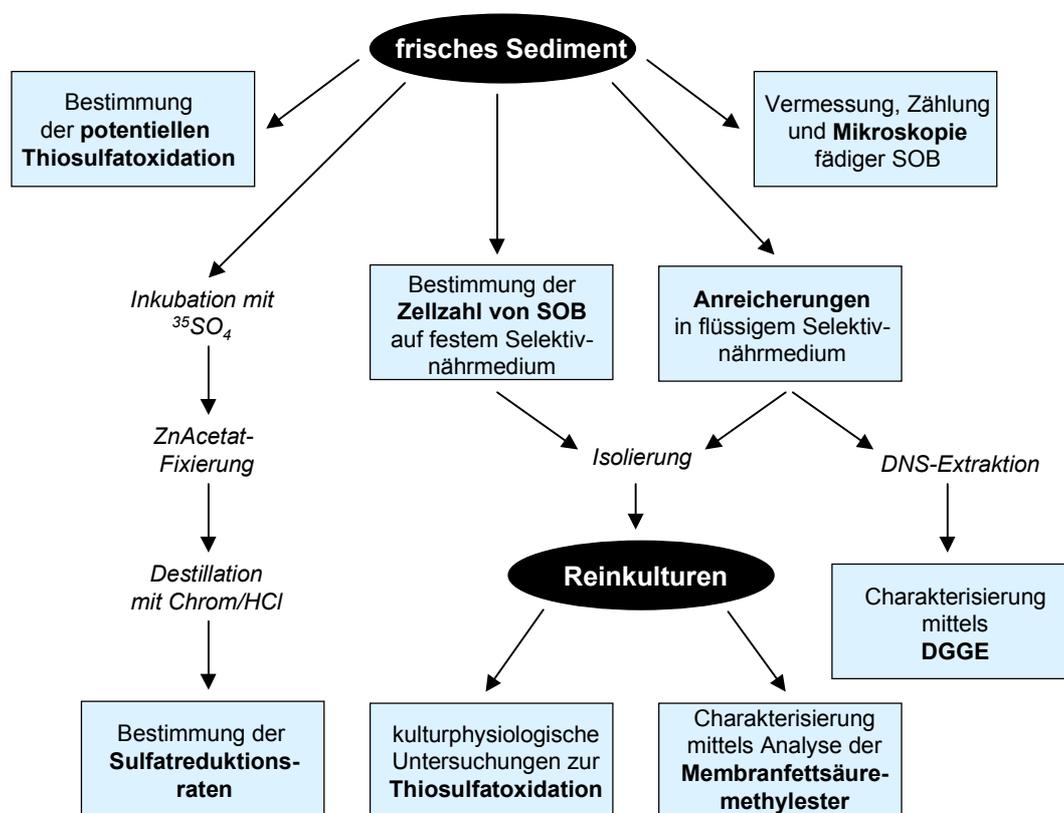


Abbildung 9. Aufarbeitungsschema der Sedimentproben zur Analyse von bakteriellen Parametern. SOB: schwefeloxidierende Bakterien; DGGE: denaturierende-Gradienten-Gel-Elektrophorese.

5.1 Bestimmung von Sulfatreduktionsraten

5.1.1 Messung von *in-situ*-Sulfatreduktionsraten

In-situ-Raten der dissimilatorischen Sulfatreduktion wurden in Sedimenten des Gotlandtiefs und des Arabischen Meeres ermittelt. Das Prinzip dieser Methode besteht in der Inkubation des Sedimentes mit Tracer-Mengen von $^{35}\text{SO}_4^{2-}$, Fixierung der gebildeten festen ^{35}S -Sulfide nach Ablauf der gewählten Inkubationszeit und deren anschließender Rückdestillation zum gasförmigen H_2^{35}S , welches dann gemessen wird. In Anlehnung an JØRGENSEN und FENCHEL (1974) wurde das markierte Sulfat durch eine Mehrfachinjektion in Sedimentunterkerne eingebracht. Hierzu wurden an frisch gewonnenen Sedimentkernen zwei Unterkerne mit einer Länge von 5 cm mit Hilfe einer ebenso langen abgeschnittenen Einmalspritze entnommen. In jeden Unterkern konnte mit Hilfe eines Mikromanipulators an einer Stativvorrichtung eine dreimalige vertikale Injektion von insgesamt 185 kBq stattfinden. Das entspricht einer Injektion von 5,4 μl einer mit MILLI-Q-Wasser verdünnten $\text{Na}^{35}\text{SO}_4$ -Lösung (Du Pont, trägerfrei) pro Zentimeter Sedimenthorizont und einer Aktivität von 37 kBq cm^{-3} . Nach einer Inkubationszeit von 6 h unter *in-situ*-Bedingungen (4 °C, im Dunkeln) wurden 1- cm^3 -Segmente bis zu einer Sedimenttiefe von 20 cm und 2,5 cm^3 -Segmente ab 20 cm Sedimenttiefe in jeweils der doppelten Menge einer 20%igen Zinkacetatlösung in Polypropylenröhrchen fixiert. Eine Fixierung von 2 bis 8 Wochen bewirkte die Überführung von Pyrit und anderen nichtflüchtigen Sulfiden zu ZnS. Das Sediment wurde abzentrifugiert und im Überstand die Aktivität des nicht umgesetzten Sulfates bestimmt.

Die bei der Sulfatreduktion gebildeten Schwefelverbindungen setzen sich je nach Standortbedingungen und Art der Sulfatreduktionsaktivität zu unterschiedlichen Anteilen aus säurelöslichen Sulfiden (AVS, „acid volatile sulfide“), wie den Eisensulfiden FeS (Mackinawit) und Fe_3S_4 (Greigit), sowie andererseits chromreduzierbaren Sulfiden (CRS, „chromium reducible sulfide“), wie FeS_2 (Pyrit), S^0 (Elementarschwefel) und HS_n^- (Polysulfide) zusammen.

Diese säurelöslichen und durch Cr^{2+} reduzierbaren Schwefelverbindungen wurden in einem Schritt mit kochender Chromsäure zu H_2^{35}S reduziert und als Zn^{35}S fixiert (FOSSING und JØRGENSEN, 1989). Sulfat und organische Schwefelverbindungen werden durch diese Prozedur nicht reduziert (THODE-ANDERSEN und JØRGENSEN, 1989). Die Durchführung der Destillation fand wie bei PIKER (1995) beschrieben statt, wobei vier parallele Reaktionskolben mit Rückflußkühlern verwendet wurden. Die Messung der Radioaktivität wurde in einem Flüssigkeits-Szintillationszähler (1900CA Tri-Carb, Packard) in einem Szintillationscocktail für wäßrige Lösungen

gemessen (Lumagel, Fa. Baker). Die Sulfatreduktionsraten (SRR) wurden, wie bei FOSSING und JØRGENSEN (1989) beschrieben, nach folgender Gleichung berechnet:

$$\text{SRR} = \frac{[\text{SO}_4^{2-}] \cdot a \cdot 1,06}{(A + a) \cdot t}$$

SRR:	Sulfatreduktionsrate [$\text{nmol cm}^{-3} \text{ d}^{-1}$]
a :	Gesamtradioaktivität des Zn^{35}S
A :	Gesamtradioaktivität des $^{35}\text{SO}_4^{2-}$ im Überstand
t :	Inkubationsdauer, hier 0,25 Tage (entsprechend 6 h) [d]
$[\text{SO}_4^{2-}]$:	Sulfatkonzentration im Porenwasser [nmol cm^{-3}]
1,06:	dimensionsloser Isotopenkorrekturfaktor (JØRGENSEN und FENCHEL, 1974)

Da für die Bestimmung der Sulfatreduktionsraten das Sediment an Bord gebracht und im Labor bearbeitet wurde, kann ein Einfluß der Druck- und Temperaturunterschiede zu den *in-situ*-Bedingungen auf die Bakterien und ihre Aktivität und damit auf die gemessenen Raten nicht ausgeschlossen werden (JØRGENSEN, 1978). Eine anaerobe Reoxidation der gebildeten ^{35}S -Sulfide (CRS und AVS) während der nur 6 h andauernden Inkubation ist möglich, jedoch wurde von JØRGENSEN (1978) erst nach 24 h eine signifikante Auswirkung auf die gemessenen Sulfatreduktionsraten in Ostseesedimenten festgestellt. Diese Reoxidation hätte eine Unterschätzung der *in-situ*-Raten zur Folge. Für oxisches Oberflächensediment (Küstensediment, Kattegat, Dänemark) vermuten JØRGENSEN und BAK (1991) dagegen eine schnelle Reoxidation, die zur Unterschätzung der gemessenen Sulfatreduktionsraten führt.

GREEFF *et al.* (1998) beschreiben den Einsatz eines neuen benthischen Landers, mit dem es möglich ist, die Sulfatreduktionsraten durch *in-situ*-Inkubation am Meeresboden zu bestimmen, um so mögliche Meßfehler zu verringern. Es zeigten sich nur wenig geringere Raten im Sediment nach der *in-situ*-Inkubation im Vergleich zur Laborinkubation an Küstenstandorten (Kysing Fjord, Århus Bucht) und im Gotlandtief-Randbereich (155 m Wassertiefe) (GREEFF *et al.*, 1998). Untersuchungen mit Hilfe des benthischen Landers, der am Hydrat-Rücken der Cascadia-Subduktionszone vor Oregon zum Einsatz kam, erbrachten mittels *in-situ*-Inkubation gemessene Sulfatreduktionsraten, die um zwei Größenordnungen kleiner waren als die entsprechenden im Labor ermittelten (WITTE *et al.*, 2000). Andere Untersuchungen, die die Messungen am Meeresboden mit denen im Labor vergleichen, liegen bisher nicht vor.

Eine **Bestimmung des gesamten Sulfides** ($S_{\text{red.tot}}$) im Sediment konnte im Anschluß an die Chrom-Salzsäure-Destillation zur Messung der Sulfatreduktionsraten (siehe Abschnitt 5.1.1) erfolgen. Das Ergebnis dieser Messung ($S_{\text{red.tot}}$) ist die Summe der unlöslichen Sulfide, die säurelöslich und chromreduzierbar sind. Die im Porenwasser befindlichen löslichen Schwefelverbindungen wurden nicht erfaßt, da das Sediment vor der Destillation gewaschen wurde (siehe Abschnitt 5.1.1).

Das in Zinkacetatlösung fixierte Sulfid wurde entsprechend der Methode von CLINE (1969; siehe Kapitel 4.1.2) quantifiziert. Für die Eichreihe bis 600 μM Sulfid wurde die Sulfidlösung der jeweiligen Konzentration ebenfalls in 20%iger Zinkacetatlösung fixiert. Die Proben wurden mit 20%iger Zinkacetatlösung vor der Messung verdünnt, bis sie im Konzentrationsbereich der Eichreihe lagen.

5.1.2 Berechnung von Sulfatreduktionsraten mit Hilfe von Diffusionsmodellen

Die Bestimmung von *in-situ*-Sulfatreduktionsraten im Sediment mit Hilfe radioaktiv markierten Sulfats ist sehr zeitaufwendig (siehe Kapitel 5.1.1) und wurde daher nur an einer begrenzten Anzahl von Standorten durchgeführt. Um eine quantitative Aussage über die Aktivität der Sulfatreduzierer an weiteren Standorten geben zu können, wurde geprüft, ob Rechenmodelle herangezogen werden können, die anhand von Größen aus eigenen Messungen (Sulfatkonzentrationen im Sedimenttiefenprofil) und Literaturdaten (Sedimentationsrate, Diffusionskoeffizient von Sulfat im Porenwasser) die Berechnung des Tiefenprofils der Sulfatreduktionsrate sowie der integrierten Sulfatreduktionsrate zulassen. Die gemessenen *in-situ*-Raten bilden Vergleichsdaten zur Abschätzung der Brauchbarkeit der Modelle.

Das eindimensionale Diffusionsmodell von BERNER (1964) beschreibt den Verlauf der Sulfatreduktionsrate im Sediment in Abhängigkeit vom Tiefenprofil der Sulfatkonzentration und von der Sedimentationsrate.

Es wird dabei vorausgesetzt, daß:

- laterale Austauschprozesse im Sediment vernachlässigt werden können
- bakterielle Sulfatreduktion die einzige chemische oder mikrobiologische Reaktion ist, die auf die Sulfatkonzentration einwirkt
- außer Sedimentation und molekularer Diffusion keine weiteren Massenflüsse vorkommen (Bioturbation also ausgeschlossen ist)
- der Diffusionskoeffizient und die Porosität des Sedimentes über die Tiefe konstant sind
- sich das System im Gleichgewicht befindet ($dC/dt = 0$)

Das Modell gibt die Änderung der Sulfatkonzentration in der Zeit als Summe der drei Terme Diffusion (zweites Ficksches Diffusionsgesetz mit konstantem Diffusionskoeffizienten, Term 1), Sedimentation und Kompaktion (Term 2) und bakterielle Sulfatreduktion (Term 3) an (BERNER, 1964). Term 2 kann nach BERNER (1964) als Abwärtskonvektion des Sedimentes aufgefaßt werden. Term 3 ist die gesuchte Größe.

$$dC/dt = \underbrace{D_s \cdot (d^2C/dx^2)}_1 - \underbrace{\omega \cdot (dC/dx)}_2 - \underbrace{SRR_x}_3 \quad (1)$$

Hierin sind:

- C : Sulfatkonzentration
- t : Zeit
- D_s : Diffusionskoeffizient von Sulfat im Sediment
- x : Sedimenttiefe
- ω : Sedimentationsrate
- SRR_x : Sulfatreduktionsrate in der Sedimenttiefe x

Berechnung von Sulfatreduktionsraten anhand des Diffusionsmodells von BERNER (1964)

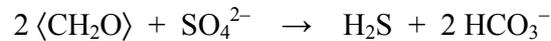
Im Gleichgewichtszustand ($dC/dt = 0$) ergibt sich aus Gleichung (1):

$$SRR_x = \text{Diffusionsterm} - \text{Sedimentationsterm}$$

oder

$$SRR_x = D_s \cdot C_x'' - \omega \cdot C_x' \quad (2)$$

Unter der Voraussetzung, daß die organische Substanz aus einer einheitlichen Fraktion besteht (diese Annahme wird von BERNER (1980) als „1-G-Modell“ bezeichnet) und in Form einer Exponentialfunktion nach der hypothetischen Nettoformel:



abgebaut wird, folgt das Profil der Sulfatkonzentration ebenfalls einer Exponentialfunktion:

$$C_x = a \cdot \exp(b \cdot x) \quad (3)$$

Deren Parameter a und b können über eine Kurvenanpassung aus den empirisch ermittelten Sulfatkonzentrationswerten rechnerisch bestimmt werden. Die Kurvenanpassung erfolgte hier nach der Methode der linearen Regression der logarithmierten Meßwerte.

Die erste und zweite Ableitung von Gleichung (3) ergeben sich zu:

$$C_x' = a \cdot b \cdot \exp(b \cdot x) \quad (4)$$

$$C_x'' = a \cdot b^2 \cdot \exp(b \cdot x) \quad (5)$$

Werden diese Ausdrücke in Gleichung (2) eingesetzt, erhält man:

$$\begin{aligned} \text{SRR}_x &= (D_s \cdot a \cdot b^2 \cdot \exp(b \cdot x)) - (\omega \cdot a \cdot b \cdot \exp(b \cdot x)) \\ &= a \cdot b \cdot (D_s \cdot b - \omega) \cdot \exp(b \cdot x) \end{aligned}$$

und wenn zur besseren Übersichtlichkeit $a \cdot b \cdot (D_s \cdot b - \omega)$ als r geschrieben wird:

$$\text{SRR}_x = r \cdot \exp(b \cdot x) \quad (6)$$

Berechnung der integrierten Sulfatreduktionsraten

Die über die Sedimenttiefe integrierte Sulfatreduktionsrate (iSRR) wird von vielen Autoren zur Charakterisierung der Sulfatreduktionsaktivität eines Standortes herangezogen.

Die integrierte Sulfatreduktionsrate ergibt sich durch Integration von Gleichung (6):

$$\begin{aligned} \text{iSRR}_x &= \int_0^{\infty} r \cdot \exp(b \cdot x) \, dx \\ &= r/b \cdot \exp(b \cdot x) + C_0 \end{aligned} \quad (7)$$

Hierbei ist C_0 eine Integrationskonstante. Da offenbar die integrierte Sulfatreduktionsrate iSSR an der Sedimentoberfläche gleich null ist, gilt:

$$\begin{aligned} \text{iSRR}_0 &= 0 \\ &= r/b \cdot \exp(b \cdot 0) + C_0 \\ &= r/b + C_0 \end{aligned}$$

und somit

$$C_0 = -r/b$$

Gleichung (7) kann dann geschrieben werden als:

$$\begin{aligned} \text{iSRR}_x &= r/b \cdot \exp(b \cdot x) + C_0 \\ &= r/b \cdot (\exp(b \cdot x) - 1) \end{aligned}$$

oder nach Wiedereinsetzen von $r = a \cdot b \cdot (D_s \cdot b - \omega)$:

$$\boxed{\text{iSRR}_x = a \cdot (D_s \cdot b - \omega) \cdot (\exp(b \cdot x) - 1)} \quad (8)$$

Die integrierte Sulfatreduktionsrate in unendlicher Sedimenttiefe ist (wegen $b < 0$):

$$\begin{aligned} \text{iSRR}_{\infty} &= r/b \cdot \exp(b \cdot \infty) + C_0 \\ \text{iSRR}_{\infty} &= C_0 \end{aligned}$$

Für die einzelnen Terme ergeben sich folgende Einheiten:

a :	nmol cm^{-3}
b :	cm^{-1}
r :	$\text{nmol cm}^{-3} \text{ sec}^{-1}$
$\exp(b \cdot x)$:	dimensionslos
D_s :	$\text{cm}^2 \text{ sec}^{-1}$
ω :	cm yr^{-1}
SRR_x :	$\text{nmol cm}^{-3} \text{ d}^{-1}$
iSRR_x :	$\text{nmol cm}^{-2} \text{ d}^{-1}$

Der Diffusionskoeffizient für Sulfat im Porenwasser wurde von IVERSEN und JØRGENSEN (1985) mit Hilfe radioaktiven Sulfats in Sedimenten des Kattegat empirisch ermittelt. Die Sedimente waren durch hohe Sedimentationsraten (zwischen $0,05$ und $0,29 \text{ cm yr}^{-1}$) und eine Porosität von $0,9$ – $0,7$ gekennzeichnet und waren in dieser Hinsicht den untersuchten Ostseesedimenten ähnlich. Es wurde daher der von IVERSEN und JØRGENSEN (1985) ermittelte Diffusionskoeffizient (D_s) von $0,45 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$ verwendet.

Die Angaben in der Literatur zu den Sedimentationsraten im Gotlandtief unterscheiden sich stark. Sie liegen zwischen $0,1 \text{ cm yr}^{-1}$ (NIEMESTÖ und VOIPIO, 1974; SALONEN *et al.*, 1992), etwa $0,2 \text{ cm yr}^{-1}$ im zentralen Gotlandtief nahe der Station AL93 (CHRISTIANSEN und KUNZENDORF, 1998) und 4 mm yr^{-1} (KUNZENDORF *et al.*, 1999). Für die Berechnungen der modellierten Sulfatreduktionsraten wurde ein mittlerer Wert von $0,2 \text{ cm yr}^{-1}$ für die Stationen des Gotlandtiefs sowie auch für alle anderen Ostseestationen verwendet. Nach JØRGENSEN (1978) hat der gemessene Betrag der Sedimentationsrate im Bereich von etwa 0 – 1 cm yr^{-1} wenig Einfluß auf die Höhe der berechneten Sulfatreduktionsraten und deren Profile.

VON RAD *et al.* (1994) gibt für küstennahe Sedimente in Hanglage im Arabischen Meer Sedimentationsraten im Bereich von $> 0,1$ bis $0,5 \text{ cm yr}^{-1}$ und für einige Kerne (im Untersuchungsgebiet A und E) Raten von $0,12$ – $0,15 \text{ cm yr}^{-1}$ an (VON RAD *et al.*, 1999). Es wurde daher für die Stationen 309MC und 223MC eine mittlere Sedimentationsrate von $0,2 \text{ cm yr}^{-1}$ für die Berechnungen verwendet.

Berechnung von Sulfatreduktionsraten anhand eines Zwei-Schicht-Diffusionsmodells in Anlehnung an JØRGENSEN (1978) und BERNER (1980)

Wird angenommen, daß das organische Material, welches den sulfatreduzierenden Bakterien als Substrat dient, im Tiefenprofil in Fraktionen unterschiedlicher Verwertbarkeit vorliegt, kann die Anpassung einer theoretischen Kurve an die empirische Sulfatkonzentration mit einer Summenformel oder der Einfachheit halber schichtweise erfolgen. Diese Überlegung führte zur Erweiterung des Diffusionsmodells von BERNER (1964) durch JØRGENSEN (1978) und BERNER (1980). JØRGENSEN (1978) und BERNER (1980) schlugen ein mehrschichtiges Modell vor („multi-G-model“; *G* steht für Organik-Fraktion), das die verschiedenen Sedimentschichten separat betrachtet. Die Berechnung der integrierten Sulfatreduktionsraten erfolgte durch Addition der Raten aus den einzelnen Schichten, für die jeweils ein eigener Kurvenabschnitt an die Sulfatkonzentrationskurve angepaßt wurde.

Da bei der Modellierung der eigenen Sulfatprofile mit dem „Ein-Schicht-Modell“ von BERNER (1964) im allgemeinen die Meßwerte des oberen 10-cm-Sedimenthorizontes nur schlecht erfaßt wurden (Abbildung A1, Anhang), wurde für diese Schicht eine schnell abbaubare, den Sulfatreduzierern leicht verfügbare Organik-Fraktion angenommen und die Berechnung alternativ nach einem Zwei-Schicht-Modell durchgeführt. Die integrierten Sulfatreduktionsraten wurden für die zwei Schichten einzeln berechnet und anschließend addiert.

5.2 Bestimmung der potentiellen Thiosulfatoxidation

Im Gegensatz zu der Bestimmung von *in-situ*-Umsätzen mit Hilfe von radioaktiven Substanzen, wie sie für die Ermittlung von Sulfatreduktionsraten (siehe Abschnitt 5.1.1) eingesetzt wurden, wurde bei der Messung der Thiosulfatoxidation ein potentieller Umsatz bestimmt, mit welchem Raten der Umsetzung von Thiosulfat unter oxidischen Bedingungen ermittelt werden. Um die Vergleichbarkeit der untersuchten Standorte zu gewährleisten, wurden in folgender Weise Standardbedingungen gewählt. Es wurde sulfatfreies, künstliches Meerwasser („MSM“, PODGORSEK, 1998) eingesetzt, damit die eingetragene Sulfatmenge aus dem Inokulum die als Produkt gebildete Sulfatkonzentration nicht überlagert. Die Salzkonzentration wurde an die jeweilige Standortkonzentration angepaßt (15 % für Ostseewasser, 30 % für Meerwasser des Arabischen Meeres).

Künstliches Meerwasser „MSM“ (PODGORSEK, 1998):

NaCl	8,20 g für Untersuchungen im Gotlandtief 19,0 g für Untersuchungen im Arabischen Meer
MgCl ₂ · 6H ₂ O	0,75 g
KCl	0,23 g
CaCl ₂ · 2H ₂ O	0,20 g
KBr	0,03 g
MILLI-Q-Wasser	ad 1000 ml, eingestellt auf pH 7,2

Jeweils 50 ml des künstlichen Meerwassers „MSM“ wurden in 100-ml-Erlenmeyer-Kolben gefüllt, und bei 120 °C für 20 min bei 1,0 bar Überdruck autoklaviert. Ohne Substratzugabe wurden 1 cm³ Sediment für 12 Stunden auf einem Schüttler (100 U/min) unter oxischen Bedingungen standardmäßig bei 22 °C Raumtemperatur im Dunkeln vorinkubiert. Diese Vorinkubation diente der Aufzehrung der durch die Probe eingetragenen Schwefelverbindungen und der leicht abbaubaren organischen Substrate. Nach der Vorinkubation wurde die Hauptinkubation mit Substrat (auto- oder heterotroph) unter den gleichen Bedingungen wie die Vorinkubation durchgeführt. Für jeden Ansatz wurden zwei Parallelen hergestellt und für die Auswertung gemittelt. Eine heterotrophe Inkubation erfolgte nach der sterilen Zugabe von Thiosulfat (Endkonzentration 1 mM) und Acetat (Endkonzentration 0,25 mM), während für die autotrophe Inkubation nur Thiosulfat (Endkonzentration 1 mM) verwendet wurde.

Der Start- oder Nullwert wurde direkt nach der Substratzugabe mit Hilfe einer Einmalspritze mit einer 6 cm langen Kanüle aus der Suspension entnommen, durch 0,2 µm Filter sterilfiltriert und bis zur ionenchromatographischen Analytik der löslichen Schwefelverbindungen (Thiosulfat, Sulfat, Tetrathionat, Sulfit) tiefgefroren. Eine Probenahme von 2–4 ml Suspension erfolgte bei allen Ansätzen nach 24stündiger Hauptinkubation. Ansätze der Station BY15a aus dem Gotlandtief wurden zusätzlich noch nach 36 h und 77 h beprobt.

Die Inhibition der gesamten mikrobiologischen Aktivität wurde zur Kontrolle durch Zugabe von Glutaraldehyd (100 µl einer 25 %igen Glutaraldehydlösung) und Thiosulfat (Endkonzentration 1mM) bei ausgewählten Sedimenthorizonten durchgeführt (VISSCHER *et al.*, 1992a). Glutaraldehyd wirkt in der zugesetzten Konzentration toxisch auf Pro- und Eukaryonten.

Die Berechnung der Thiosulfatoxidationsraten erfolgte nach folgender Formel:

$$\text{TSOxRate} = \frac{\Delta [\text{TS}] \cdot V}{\Delta [t] \cdot 1000}$$

TSOxRate:	Thiosulfatoxidationsrate [$\mu\text{mol cm}^{-3} \text{h}^{-1}$]
$\Delta [\text{TS}]$:	Thiosulatverbrauch [μM], $[\text{TS}]_{t_1} - [\text{TS}]_{t_0}$
$[\text{TS}]_{t_0}$:	Thiosulfatkonzentration [μM] zum Zeitpunkt t_0
$[\text{TS}]_{t_1}$:	Thiosulfatkonzentration [μM] zum Probenahmezeitpunkt t_1
$\Delta [t]$:	$(t_1 - t_0)$
t_0 :	Probenahmezeitpunkt direkt nach der Substratzugabe [h]
t_1 :	Probenahmezeitpunkt nach der Inkubation (24 h, 36 h oder 77 h) [h]
V:	Volumen des Versuchsansatzes [ml]

5.3 Quantifizierung schwefeloxidierender Bakterien

Schwefeloxidierende Bakterien konnten aufgrund ihrer besonderen Morphologie (z.B. *Thioploca*, *Beggiatoa*) durch mikroskopische Verfahren nachgewiesen und durch Kulturmethoden mit Hilfe selektiver Nährmedien quantifiziert werden.

5.3.1 Mikroskopie

Frisches Probenmaterial der Bakterienmatten wurde innerhalb weniger Stunden direkt an Bord oder im Heimatlabor lichtmikroskopisch mit einem ZEISS Photomikroskop III untersucht und fotografiert. Die Länge der *Thioploca*-Scheiden wurde nach dem Suspendieren von 1 cm^3 Sediment in Seewasser unter einem Binokular ausgemessen.

Für rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen wurde frisches Probenmaterial mit 2 % Formaldehyd an Bord fixiert. Im Heimatlabor wurden die Proben mit einer Ethanolreihe entwässert und nach anschließender „Critical-Point“-Trocknung mit Gold besputtert. Betrachtet und fotografiert wurden die Proben mittels des Rasterelektronenmikroskopes ZEISS DSM 940.

5.3.2 Bestimmung von Lebendzellzahlen

Zur Verwendung kam ein marines Mineralmedium, das einerseits nur mit Thiosulfat als reduzierter Schwefelquelle (THSTa) und andererseits mit Thiosulfat und Acetat als Kohlenstoffquelle (THSTh) bereitet wurde. Das Medium setzte sich wie bei PODGORSEK (1998) beschrieben zusammen, wurde aber für die Untersuchungen im Arabischen Meer dem Salzgehalt dieses Meeres (35 ‰) angepaßt.

Das THSTa-Medium diente der Anreicherung koloniebildender vorwiegend autotropher schwefeloxidierender Bakterien (SOB_{TS}) in Sedimenten. Mit dem THSTh-Medium werden bevorzugt (fakultativ) heterotrophe schwefeloxidierende Bakterien angereichert (SOB_{TS+Ac}), die in der Lage sind, Thiosulfat umzusetzen (PODGORSEK, 1998; PODGORSEK und IMHOFF, 1999). Zur Bestimmung der Zellzahl wurde dem Medium zweimal mit Aqua dest. gewaschener Agar hinzugefügt. Die Bezeichnung „Zellzahl“ steht dabei im folgenden gleichbedeutend zur Anzahl von Kolonien, die auf dem Agar zum Wachstum kamen, was der Anzahl vermehrungsfähiger Einheiten („colony-forming-units“) entspricht. Die Aufbereitung und Verdünnung des Sedimentes wurde wie bei PODGORSEK (1998) beschrieben durchgeführt. Die aerobe Inkubation erfolgte drei Wochen bei Raumtemperatur im Dunkeln. Aufgrund der Verdünnung lag die Nachweisgrenze bei 100 Zellen cm⁻³ Sediment.

Thiosulfat gilt als wichtiges Intermediat im Schwefelkreislauf der Sedimente (JØRGENSEN, 1990a; ZANG und MILLERO, 1993, THAMDRUP *et al.*, 1994) und wird dort regelmäßig in hohen Konzentrationen nachgewiesen (LUTHER *et al.*, 1985; VISSCHER *et al.*, 1992a; PODGORSEK und IMHOFF, 1999). Die meisten bekannten marinen schwefeloxidierenden Bakterien können Thiosulfat neben Sulfid oxidieren (KUENEN *et al.*, 1982; 1996), so daß Thiosulfat als ein dem Sulfid gleichwertiges Modellsubstrat betrachtet werden kann.

5.4 Isolierung, Anreicherung und Charakterisierung schwefeloxidierender Bakterien

Die Isolierung und Herstellung von Reinkulturen erfolgte durch mehrmaligen Transfer und Ausstreichen einzelner Kolonien auf Agar-Platten des THSTh-Mediums. Die Fähigkeit zur Thiosulfatoxidation wurde durch Messung der Thiosulfatabnahme in 100-ml-Kolben mit 50 ml THSTh-Medium im Dunkeln bei Raumtemperatur und bei 100 U/min geschüttelt durchgeführt. Eine Abnahme der Thiosulfatmenge von 10 % im Vergleich zum Startwert wurde als positiver Ver-

suchsausgang gewertet. Die so überprüften Isolate wurden chemotaxonomisch charakterisiert durch Analyse ihrer Membranfettsäuremethylester (Kapitel 5.4.2).

Das THSTh-Medium für Anreicherungskulturen wurde ohne Agar hergestellt und in 100-ml-Schraubdeckelflaschen, die mit 50 ml Medium gefüllt waren, verwendet. Das Inokulum betrug 0,5 ml Sediment oder eine Spatelspitze Schleimmaterial der Station 271GA. Die Inkubation erfolgte bei Raumtemperatur im Dunkeln. Isolate aus dem Schleimmaterial von 271GA wurden nach dem Ausstreichen eines Aliquots der Anreicherungskulturen auf entsprechenden Agar-Platten gewonnen. Reinheitsprüfungen wurden regelmäßig durch mikroskopische Kontrollen zur Detektion von Verunreinigern durchgeführt.

Anreicherungskulturen der schleimartigen Bakterienmatte wurde nach einer Woche, zwei Wochen und nach zwei Monaten beprobt, um die Entwicklung der dominierenden Bakterien mittels DGGE zu verfolgen. Anreicherungskulturen aus Ostseesedimenten wurden im Oktober 1998 aus drei verschiedenen Sedimenttiefen (0–2 cm, 4–6 cm, 8–10 cm) an den Stationen BY15 und SR5 hergestellt. Hier erfolgte die Beprobung zur DNS-Extraktion und anschließender Auftrennung durch DGGE nach jeweils einer Woche Wachstum.

Aus den Anreicherungskulturen wurde jeweils 1 ml Kulturlösung entnommen und in 1,5-ml-Eppendorf-Reaktionsgefäße überführt. Diese wurden bei 6000 U/min zentrifugiert und der Überstand abpipettiert. Das meist erkennbare Pellet wurde mit 100 µl Lysis-Puffer (Lysis Puffer B1, Biozym, Oldendorf) versetzt und tiefgefroren.

5.4.1 Charakterisierung der Anreicherungskulturen mittels DGGE

Die Methode der denaturierenden Gradienten-Gel-Elektrophorese (DGGE) geht auf MUYZER *et al.* (1993) zurück und ermöglicht eine auf Sequenzunterschieden beruhende Trennung von DNS-Fragmenten gleicher Länge. Sequenzunterschiede bedingen ein unterschiedliches Schmelzverhalten in Abhängigkeit von den Denaturierungsbedingungen (Temperatur, Denaturierungsgradient).

Eine Extraktion von DNS aus den Proben der Anreicherungskulturen erfolgte nach PETRI (2000) mit Hilfe von QIAmp spin columns (QIAGEN, Hilden) zur Aufreinigung der gewonnenen DNS. Erfolgreiche Präparationen zeigten auf einem 1%igen Agarosegel eine Bande.

Zur Durchführung der nachfolgende PCR wurden die eubakteriellen „Muyzer-Primer“ (MUYZER *et al.*, 1993) 5'–372 + GC-Klammer und 3'–534 verwendet. Die DNS-Amplifikation erfolgte mit „Ready-To-Go“ PCR Beads (Amersham Pharmacia Biotech) nach dem beiliegenden Verwendungshinweis. Eine Touchdown-PCR wurde nach Schritten wie bei NISSEN (1999) beschrieben

durchgeführt. Das Ergebnis wurde wieder auf einem Agarosegel überprüft. Die PCR-Produkte konnten auf einem denaturierenden Polyacrylamidgel mit einem Denaturierungsgradienten von 40–64 % aufgetrennt werden. Die Durchführung der DGGE und Herstellung der Gele erfolgte nach dem bei PETRI (2000) angegebenen Verfahren. Die Gele wurden nach der Ethidiumbromidfärbung auf einem UV-Leuchttisch photographiert und dokumentiert.

5.4.2 Charakterisierung der Isolate durch Analyse der Membranfettsäuremethylester

Die Charakterisierung von Bakterien anhand ihrer Membranfettsäurezusammensetzung ist ein sehr schnelles, relativ einfaches und im Vergleich zu den genetischen Methoden sehr kostengünstiges Verfahren zur chemotaxonomischen Einordnung. Mittels der kommerziell erhältlichen Computersoftware „Sherlock“ der Firma MIDI (Newark, USA) können die Fettsäuremuster mit denen aus der mitgelieferten MIS-Datenbank (MIS = „Microbial Identification Systems“) verglichen und ein Similaritätsindex ermittelt werden. Der Similaritätsindex ist eine numerische Größe, die die Ähnlichkeit (Verwandschaft) zu den Referenzstämmen aus der Datenbank beschreibt.

Die verwendete MIS-Datenbank enthält Vergleichschromatogramme der Fettsäuremethylester von überwiegend terrestrischen und klinischen Referenzstämmen, die in der Arbeitsgruppe um einige marine Stämme ergänzt wurden. Zur Anzucht der eigenen Isolate wurde nach den hierbei etablierten Einheitsbedingungen verfahren und als Standardmedium TSB30-Medium verwendet, um möglichst hohe Übereinstimmungen mit den Datenbankeinträgen zu erhalten. Dem Medium wurde lediglich Salz zugesetzt, da die untersuchten marinen Stämme an hohe Salzkonzentrationen angepaßt waren. Mit Hilfe der MIS-Datenbank können Dendrogramme erstellt werden, die auf der Clusterung der Isolate mit der Similarität der Fettsäuremuster als Abstandsmaß beruhen.

Das Einhalten der Kulturbedingungen spielt für die Identifizierung eine entscheidende Rolle, da abweichende Kulturbedingungen (z. B. Temperatur, Kultivierungsdauer, Zusammensetzung des Mediums) zu einer qualitativen und quantitativen Änderung der Zusammensetzung der Membranfettsäuren führt. Unter Beachtung einheitlicher Kultivierungs- und Analysebedingungen können dagegen gut reproduzierbare Fettsäureprofile erstellt werden (HAACK *et al.*, 1994).

Das TSB30-Medium zur Anzucht setzte sich wie folgt zusammen:

Anzuchtmedium TSB30 für die Membranfettsäureanalyse:

Trypton-Soy-Broth	30 g
Agar	15 g
NaCl	3 g
	ad 1000 ml Aqua demin.
	pH 7,2

Die Isolate wurden über zwei Passagen an das TSB30-Medium adaptiert, um dann für exakt 24 h bei 28 °C inkubiert zu werden, bis die Zellernte erfolgen konnte. Es wurden 25–30 mg Zellmaterial mit einem sterilen Spatel von den Agarplatten abgeerntet und in mit Aceton gespülte Schott-Röhrchen überführt. Bis zur Aufarbeitung wurden die Proben für ein bis zwei Wochen tiefgefroren. Dies hatte keinen nachweisbaren Effekt auf die Similaritätsindizes im Vergleich zur sofortigen Aufarbeitung zur Folge. Proben, bei denen zunächst weniger als 97 % der Fettsäuren erkannt wurden, wurden erneut aufgearbeitet und gemessen.

Folgende Reagenzien wurden verwendet:

- A: 40,5 g NaOH in 135 ml Methanol / 135 ml MILLI-Q-Wasser
- B: 146,25 ml 6 N HCl und 123,75 ml Methanol
- C: Hexan / tert. Butylether (1:2)
- D: 6,48 g NaOH in 540 ml MILLI-Q-Wasser
- E: 30 g NaCl in 100 ml MILLI-Q-Wasser (0,2 µm filtriert)

Zur Verseifung der Fettsäuren wurde zum aufgetauten Zellmaterial 1 ml des Reagenzes A gegeben, für 5–10 sec gemischt, bis sich das Zellmaterial vom Reagenzglasrand löste und dann für 5 min bei 100 °C im Wasserbad gekocht. Die Suspension wurde erneut gemischt und weitere 25 min gekocht. Nach dem Abkühlen erfolgte durch Zugabe des Reagenzes B die Methylierung der Fettsäuren. Dazu wurden die Proben wieder 5–10 sec gemischt und 10 min bei 80 °C im Wasserbad inkubiert. Zur Extraktion der methylierten Fettsäuren wurde nach dem Abkühlen 1,5 ml des Reagenzes C hinzugegeben und 10 min auf dem Über-Kopf-Schüttler ausgeschüttelt. Eine anschließende zweiminütige Zentrifugation führte zur deutlichen Phasentrennung. Die wäßrige untere Phase wurde mit Hilfe von Pasteurpipetten abgezogen und verworfen. Die organische

Oberphase wurde nach Zugabe von 3 ml Reagenz D und 0,4 ml Reagenz E durch fünfminütiges Ausschütteln auf dem Über-Kopf-Schüttler gewaschen. Nach einer Zentrifugation von 5 min wurde die obere Phase abgezogen, in Vials überführt und gegebenenfalls auf ca. 200 bis 300 µl im Stickstoffstrom aufkonzentriert.

Mittels Kapillargaschromatographie (GC, Hewlett Packard 5890m Serie II, 25 m 5 % Phenyl-Methylsiliconkapillarsäule) erfolgte die Trennung der Fettsäuremethylester. Zur Detektion wurde ein Flammenionisationsdetektor verwendet.

Als Referenzstamm heterotropher schwefeloxidierender mariner Bakterien diente *Pseudomonas stutzeri* DSM 5190 (Deutsche Sammlung von Mikroorganismen und Zellkulturen DSMZ, Braunschweig), der schon häufig aus Sedimenten der Ostsee isoliert wurde (PODGORSEK und IMHOFF, 1999; A. Schneider, unpublizierte Daten). Der Stamm wurde auf THSTh-Medium kultiviert.

Als weiterer Referenzstamm wurde von L. Podgorsek der Stamm BS8 übernommen, welcher bereits in PODGORSEK (1998) und PODGORSEK und IMHOFF (1999) beschrieben wurde. BS8 wurde aus dem Ostseesediment vom Bottsand isoliert. Die Membranfettsäureanalyse ergab eine Identifikation als *Pseudomonas stutzeri*, was durch die Sequenzierung der 16S rDNS bestätigt wurde (R. Petri, IfM Kiel, persönliche Mitteilung).

5.5 Kulturphysiologische Untersuchungen zur Thiosulfatoxidation

Der Wachstumsverlauf und das Wachstumsverhalten der Kulturen BS8 (Ostsee, Küstensediment Bottsand) und S3 (Arabisches Meer, Material aus der schleimartigen Bakterienmatte an der Station 271GA,) auf Thiosulfat (5 mM) und Acetat (2 mM) wurde mit denen des Referenzstammes *Pseudomonas stutzeri* DSM 5190 verglichen. Es sollte dabei auch die Frage geklärt werden, ob dieses Wachstumsverhalten als typisch für Stämme der Art *Pseudomonas stutzeri* gelten kann.

Um die Versuche mit den marinen Stämmen BS8 und S3 auf dem gleichen Medium wie beim nicht-marinen Typenstamm durchführen zu können, war es erforderlich, deren Toleranz gegen geringe Salzkonzentrationen zu ermitteln. Zu diesem Zweck wurden die beiden Kulturen auf dem unten beschriebenen NaCl- und Sulfat-freien Kulturmedium zur heterotrophen Thiosulfatoxidation kultiviert und der Wachstumsverlauf durch die Messung der optischen Dichte (580 nm) beobachtet.

Kulturmedium zur heterotrophen Thiosulfatoxidation

Die nachfolgend aufgeführten Lösungen ergeben zusammen einen Liter Medium.

Lösung A

MgCl ₂ · 6 H ₂ O	0,4 g
KCl	0,23 g
CaCl ₂	0,2 g
KBr	0,03g
NaAcetat, wasserfrei	0,164 g
	ad 100 ml MILLI-Q-Wasser

Lösung B

K ₂ HPO ₄	0,8 g
KH ₂ PO ₄	0,15 g
NH ₄ Cl	0,1 g
	ad 888 ml MILLI-Q-Wasser

Lösung C

1 ml VA- und B₁₂ Vitaminlösung (PODGORSEK und IMHOFF, 1999), 0,2 µm sterilfiltriert

Lösung D

1 ml TET2 Spurenelementelösung (PODGORSEK und IMHOFF, 1999), 0,2 µm sterilfiltriert

Lösung E

Na ₂ S ₂ O ₃ · 5 H ₂ O	1,24 g
	Ad 10 ml MILLI-Q-Wasser
	direkt vor Versuchsbeginn 0,2 µm sterilfiltriert

Die Lösungen A und B wurden 20 min bei 120 °C und 1,0 bar Überdruck autoklaviert. Nach dem Abkühlen wurden alle Lösungen zusammengegeben und vermischt. Der pH-Wert wurde vor der Verwendung des Mediums unter sterilen Bedingungen auf 7,2–7,3 eingestellt.

Die Stämme BS8 und S3 zeigten nach zweimaligem Transfer für jeweils 24 h in diesem Medium optische Dichten von über 1,5. Dies läßt auf ein sehr gutes Wachstum ohne Salz schließen und auf die Fähigkeit der Anpassung an unterschiedliche Salzgehalte.

Die kulturphysiologischen Untersuchungen wurden in einem 5-Liter-Fermenter durchgeführt, der mit 3 Liter Kulturmedium zur Thiosulfatoxidation mit Acetat als zusätzlicher Energiequelle angefüllt war. Der Fermenter konnte mit synthetischer Luft steril über eine Fritte begast werden und war mit einer Öffnung zur Entgasung sowie einer verschließbaren Probenahmeverrichtung versehen. Durch Verschließen der Entgasungsleitung entstand ein Überdruck, der die sterile Probenahme ermöglichte. Das Medium wurde zusätzlich mittels eines Rührfisches langsam kontinuierlich gemischt, um ein Absetzen der Bakterien zu verhindern. Die Inkubationstemperatur wurde durch permanent gekühltes Wasser im Kühlmantel des Fermenters konstant auf 20 °C gehalten.

Zur Herstellung von Vorkulturen wurden jeweils zwei Kolonien von THSTh-Agarplatten in 100 ml Kulturmedium zur Thiosulfatoxidation mit Acetat für 24 h angezogen. Die optische Dichte lag bei allen drei Stämmen zwischen 0,15 und 0,18. Für die Wachstumsversuche wurden 10 ml der Vorkulturen verwendet, was einem Inokulum von 3,3 % entspricht.

Bei den Probenahmen wurde die Kulturlösung steril entnommen und sofort die optische Dichte bei 580 nm sowie der pH-Wert bestimmt. Es wurde ein Aliquot zur Bestimmung löslicher Schwefelverbindungen (Thiosulfat, Sulfat, Sulfit, Tetrathionat) abgeteilt, sterilfiltriert (0,2 µm) und tiefgefroren. Zur Ermittlung des Elementarschwefelgehaltes wurden zwei parallele Ansätze mit jeweils 1 ml Kulturlösung zu 1,5 ml Petrolether gegeben und für 12 h auf dem Überkopfschüttler geschüttelt. Nach der Phasentrennung durch Zentrifugieren wurde jeweils 1 ml der Petroletherphase in Vials überführt und eingedampft. Die Messungen der Schwefelverbindungen erfolgte wie bereits in Kapitel 4.1 beschrieben.

Ergebnisse

Untersuchungen zu biogeochemischen und mikrobiellen Umsetzungen im Schwefelkreislauf wurden in Sedimenten des Arabischen Meeres und der Ostsee durchgeführt. Bei Sauerstoffmangel kommt es in beiden Gebieten im Sediment zu einem verstärkten Abbau von organischer Substanz durch Sulfatreduktion und die damit verbundene Produktion von Schwefelwasserstoff. Dies beeinflusst nicht nur die Besiedelung mit Benthosorganismen und die Bakteriengemeinschaften, sondern auch die Nährstoff- und Metallchemie der Sedimente.

Die Ergebnisse zu den beiden Arbeitsgebieten Arabisches Meer (Projekt MAKRAN II) und Ostsee (Projekt BASYS) werden im folgenden in zwei getrennten Abschnitten dargestellt.

Eine Übersicht sämtlicher Stationen und Probenahmen mit den jeweils durchgeführten Analysen wird in Tabelle 3 gegeben.

Tabelle 3. Tabelle sämtlicher Stationen und Probenahmen mit den jeweils durchgeführten Analysen (Kreuze). MBB: Fixierung mittels Monobromobiman; SOB: koloniebildende schwefeloxidierende Bakterien; SRR: Sulfatreduktionsraten.

Seegebiet	Station	Probenahmezeitpunkt	Wassergehalt	Glühverlust	Eh	pH	Sulfat und Thiosulfat	Sulfid	Sulfid MBB	Sulfit MBB	Tetraäthionat	Schwefel	Fe löslich	Fe gesamt	Nitrat und Phosphat	Zellzahl SOB	SRR	Thiosulfatoxidation	Mikroskopie		
Ostsee Gotlandsee	AL93	15.10.96	-	-	-	-	x	x	x	x	x	x	x	-	x	-	x	-	-		
		21.04.97	-	-	x	x	x	x	x	x	x	x	x	-	-	x	-	x	-	-	
		30.06.97	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	-	-	x	-	-	-	-	
	BY15a	08.10.98	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	-	-
		14.10.96	-	-	-	-	-	x	x	x	x	x	x	x	-	x	-	-	-	-	-
		16.04.97	-	-	-	x	x	x	x	-	-	x	x	-	-	x	-	-	-	-	-
	BY15	29.06.97	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	-	-	x	-	-	-	-	-
		14.10.98	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	-	-
		15.04.97	-	-	x	x	x	x	x	x	x	x	x	-	-	x	-	x	-	-	-
	F80	09.10.98	-	-	x	x	x	x	x	x	x	x	-	x	-	x	-	-	-	-	-
		14.04.97	-	-	x	x	x	x	x	-	-	x	-	-	-	x	-	-	-	-	-
	LL17	01.07.97	-	-	x	x	-	x	x	-	-	x	-	-	-	x	x	-	-	-	-
		09.10.98	-	-	x	x	x	x	x	x	x	x	-	x	-	x	-	-	-	-	-
		13.04.97	-	-	x	x	x	x	x	-	-	x	x	-	-	x	-	-	-	-	-
		02.07.97	-	-	x	x	x	x	x	-	-	x	-	-	-	x	x	-	-	-	-
		10.10.98	-	-	x	x	x	x	x	x	x	x	x	-	x	-	-	x	-	-	
Bornholmsee	BY4b	16.10.98	-	-	x	x	x	x	x	x	x	-	x	-	x	-	-	-	-		
Finnischer Meerbusen	JML	09.04.97	-	-	x	x	x	x	-	-	x	-	-	-	x	-	-	-	-		
		03.07.97	-	-	x	x	x	x	-	-	x	-	-	-	x	x	-	-	-	-	
		12.10.98	-	-	x	x	x	x	x	x	x	x	-	x	-	x	-	-	-	-	-
	GF2	07.04.97	-	-	x	x	x	x	-	-	x	-	-	-	x	-	-	-	-	-	
		04.07.97	-	-	x	x	x	x	-	-	x	-	-	-	x	x	-	-	-	-	
		11.10.98	-	-	x	x	x	x	x	x	x	-	x	-	x	-	-	-	-		
Bottensee	SR5	23.04.97	-	-	x	x	x	x	-	-	x	-	-	-	x	-	-	-	-		
		13.10.98	-	-	x	x	x	x	x	x	x	x	-	x	-	x	x	-	-	-	
Arabisches Meer	205MC	07.04.98	-	-	x	x	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	x		
	223MC	10.04.98	x	x	x	x	x	x	-	-	x	x	-	x	x	x	x	x	x		
	232V1K	12.04.98	-	-	x	x	x	x	-	-	x	x	-	-	x	x	-	x	x		
	236MC	13.04.98	-	-	x	x	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	x		
	257MC	17.04.98	-	-	x	x	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	x		
	259MC	17.04.98	-	-	x	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	x		
	260KG	17.04.98	-	-	x	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	x		
	271GA	18.04.98	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	x		
	273MC	19.04.98	-	-	x	x	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	x		
	274MC	19.04.98	-	-	x	x	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	x		
	276KG	19.04.98	-	-	x	x	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	x		
	281MC	19.04.98	-	-	x	x	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	x		
	285MC	20.04.98	-	-	x	x	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	x		
	288MC	21.04.98	-	-	x	x	x	x	-	-	x	-	-	-	x	-	-	-	x		
	291MC	21.04.98	-	-	x	x	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	x		
	302GA	22.04.98	x	-	x	x	x	x	-	-	x	x	-	-	x	x	x	x	x		
	304V1K	24.04.98	-	-	x	-	x	x	-	-	x	x	-	-	x	x	x	-	-		
	309MC	24.04.98	x	x	x	x	x	x	-	-	x	x	-	x	x	x	x	x	x		
	312MC	25.04.98	-	-	x	x	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	x		
	321V1	26.04.98	-	-	-	x	x	x	-	-	x	-	-	-	x	-	-	-	x		
320GA	28.04.98	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	x			
330GA	01.05.98	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-			

6 Sedimente des Arabischen Meeres

Die marinen Sedimente des Arabischen Meeres sind durch die Nähe zum Schelf, starken Monsun-abhängigen Eintrag organischer Substanzen und dadurch bedingt eine permanente Sauerstoff-mangelsituation (Sauerstoffminimumzone) geprägt. Zudem liegt der Makran-Kontinentalhang im Bereich der Subduktionszone, bei der sich die arabische unter die eurasische Platte schiebt (siehe Kapitel 1.1). Bedingt durch diese tektonischen Bewegungen steht das Untersuchungsgebiet unter dem Einfluß von sogenannten *Cold seeps*. Der Austritt methan- und sulfidhaltiger Porenwässer führt zu reduktiven Bedingungen und zur Ausbildung speziell angepaßter Lebensgemeinschaften, deren Lebensgrundlage die reduzierten Verbindungen aus den Fluiden darstellen. Von besonderem Interesse für die Untersuchungen waren Matten schwefeloxidierender fädiger Bakterien der Gattungen *Beggiatoa* und *Thioploca*. Diese waren nicht nur im Bereich der *Cold seeps*, sondern auch abseits von Seeps innerhalb der Sauerstoffminimumzone anzutreffen. Sedimente, auf denen Bakterienmatten auftraten, wurden mit Hauptaugenmerk auf die Umsetzungen von Schwefelverbindungen untersucht. Die Analysen umfaßten Ratenmessungen zur Sulfatreduktion und Thio-sulfatoxidation sowie die Bestimmung verschiedener physikalisch-chemischer Parameter, insbesondere die Erfassung der Konzentrationen von Schwefelkomponenten im Tiefenprofil. Die angetroffenen Bakteriengemeinschaften werden zusammen mit den Sedimentcharakterisierungen dargestellt und teilweise im Kapitel 8 detailliert beschrieben. Die Stratifizierung der Kerne wird einführend für jedes Sediment dargestellt, wobei zur Kennzeichnung der wasserreichen, weichen, feinkörnigen, mit hohem Anteil organischer Substanz angereicherten und sehr lockeren Sedimentauflage der Ausdruck „fluffy“ verwendet wird.

Bei den untersuchten Sedimenten wird unterschieden zwischen **Cold-seep-unbeeinflußten** Sedimenten und **Cold-seep-beeinflußten** Sedimenten. Bei den *Cold-seep*-beeinflußten Sedimenten kommt noch zur Berücksichtigung, ob sie im näheren oder weiteren Einflußbereich der Seeps liegen. An allen *Cold-seep*-unbeeinflußten Standorten mit Ausnahme der Station 288MC wurden lediglich die Parameter Redoxpotential und pH-Wert ermittelt. Diese Ergebnisse wurden im Abschnitt 6.1 zusammengefaßt und in der Abbildung 10 dargestellt.

Eine Derivatisierung des Porenwassers mit Monobromobiman zur Fixierung von Sulfid und Sulfit konnte während der Ausfahrt SO-130 aus Zeitmangel nicht durchgeführt werden. Die Konzentration von Tetrathionat und Sulfit bei direkter Bestimmung aus dem Porenwasser blieb bei allen Stationen unter der Nachweisgrenze.

6.1 Cold-seep-unbeeinflusste Standorte

6.1.1 Redoxpotentiale und pH-Werte an den *Cold-seep*-unbeeinflussten Stationen 260KG, 291MC, 274MC, 273MC, 288MC, 285MC, 281MC und 205MC

Als Parameter zur Charakterisierung der Sedimente wurde der pH-Wert und das Redoxpotential herangezogen. Die wesentlichen Einflußgrößen des pH-Wertes sind die chemischen und biologischen Reaktionen der untersuchten Sedimente (mikrobieller Abbau organischer Substanz zu organischen Säuren, Sulfidoxidation, CO₂-Fixierung), wobei die jeweiligen quantitativen Anteile jedoch unbestimmt bleiben. In der folgenden Abbildung 10 sind das Redoxpotential und der pH-Wert verschiedener Seep-unbeeinflusster Untersuchungsstandorte mit ihrer Lage in der Sauerstoffminimumzone und mit der Wassertiefe aufgetragen. Die pH-Werte schwankten im Tiefenprofil zwischen 7,1 und 7,6. Im Bereich der Redoxsprungschicht fand sich (mit Ausnahme der Station 273MC) ein pH-Minimum in unterschiedlicher Ausprägung, das meist in etwa 5 cm Tiefe auftrat (291MC, 274MC, 273MC, 288MC, 285MC, 281MC). In größerer Tiefe war das Bild uneinheitlich. Lediglich an der in großer Wassertiefe gelegenen Station 205MC (2140 m) wies das pH-Profil keine deutlichen Schwankungen auf.

Die Redoxpotentiale der Seep-unbeeinflussten Sedimente waren durch stark positive Werte bis +496 mV im obersten Sedimenthorizont gekennzeichnet und wiesen damit oxidierte Sedimentoberflächen auf. An allen Stationen nahm das Redoxpotential mit der Tiefe ab. In 20 cm Tiefe reichten die gemessenen Werte von +131 bis +216 mV; die tiefste beprobte Station 205MC zeigte in 20 cm Tiefe immer noch ein stark positives Redoxpotential von +184 mV.

Ein gesetzmäßiger Zusammenhang zwischen pH-Wert und Redoxpotential oder der Wassertiefe konnte bei der gegebenen Standortauswahl nicht gefunden werden. Jedoch zeigte sich im Bereich der Redoxsprungschicht im allgemeinen auch eine Diskontinuität des pH-Wertes.

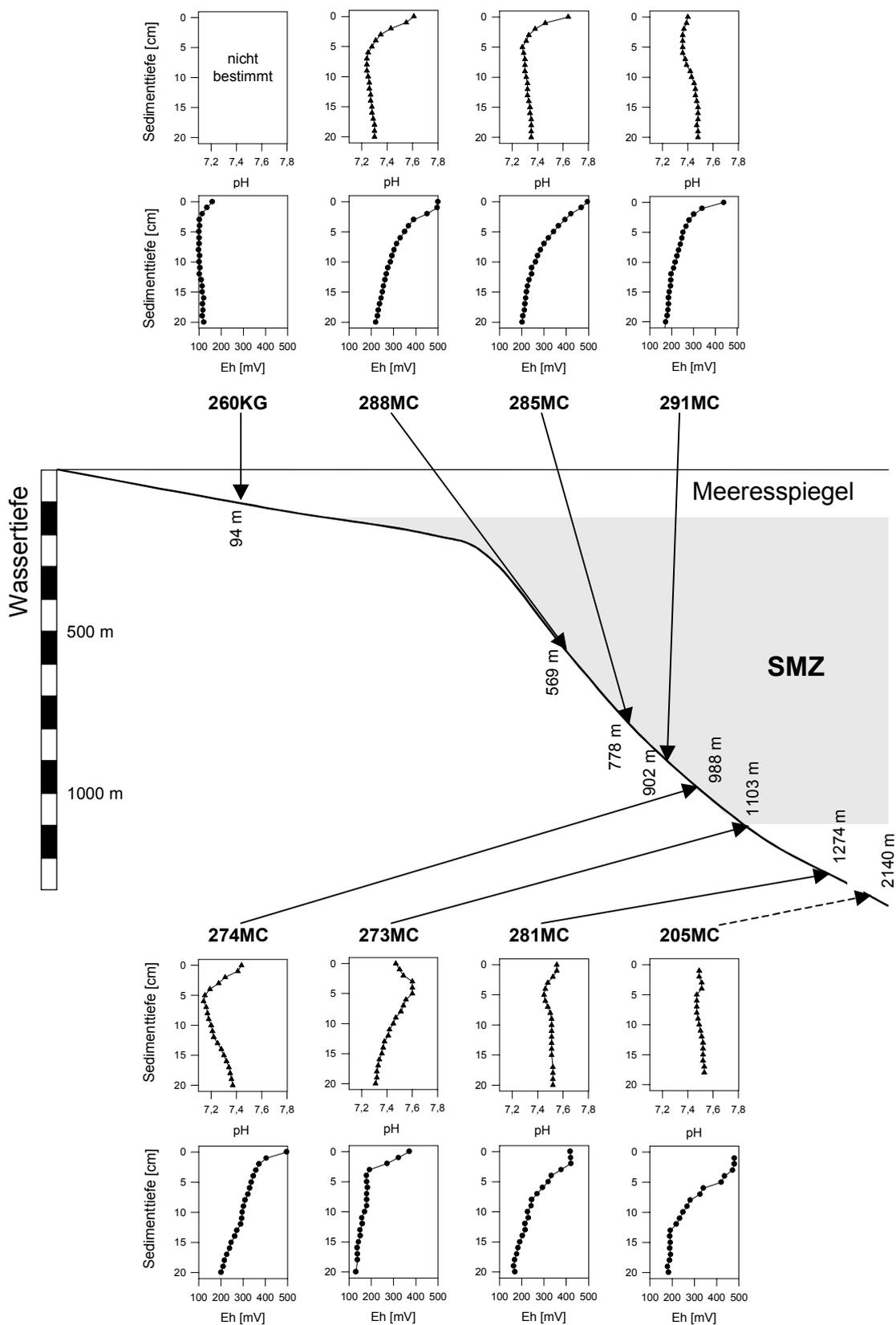


Abbildung 10. Redoxpotentiale und pH-Werte im Sedimentprofil von Probenahmestandorten am Makran-Kontinentalhang mit der Lage zur Sauerstoffminimumzone (SMZ zwischen 150 und 1100 m Wassertiefe, O₂-Konzentrationen im Bodenwasser zwischen 12 und 44 µM).

6.1.2 Station 288MC

Als repräsentativer Standort eines in der Sauerstoffminimumzone gelegenen und Seep-unbeeinflussten Sedimentes konnte die Station 288MC in 569 m Tiefe (Untersuchungsgebiet D) beprobt und ihr Sediment analysiert werden (Abbildung 11). Seep-Tätigkeit wurde in diesem Untersuchungsgebiet nicht entdeckt (VON RAD *et al.*, 1995, 1996).

FARBSCHICHTUNG UND STRUKTUR. Das hellgraue Sediment war durch Bioturbation durchmischt und wies daher keine Laminierung auf. Die Oberfläche war mit Foraminiferen besiedelt.

REDOXPOTENTIAL UND pH-WERT. Die helle Sedimentfärbung sowie das durchgehend positive Redoxpotential kennzeichneten den Standort als oxisch. Der pH-Wert nahm von der Oberfläche (pH 7,6) bis 4 cm Tiefe (pH 7,3) ab und verblieb darunter bei diesem Wert.

SULFAT. Das Sulfatprofil zeigte eine etwa konstante Konzentration von 31 mM. Das Fehlen eines Gradienten läßt vermuten, daß die Sulfatreduktionsaktivität gering war.

SULFID UND THIOSULFAT. Sulfid und Thiosulfat blieben im Porenwasser unter der Nachweisgrenze.

NITRAT. Nitrat zeigte nur im obersten Sedimenthorizont geringe Konzentrationen (2,1 μM) und war in größerer Tiefe nicht nachweisbar.

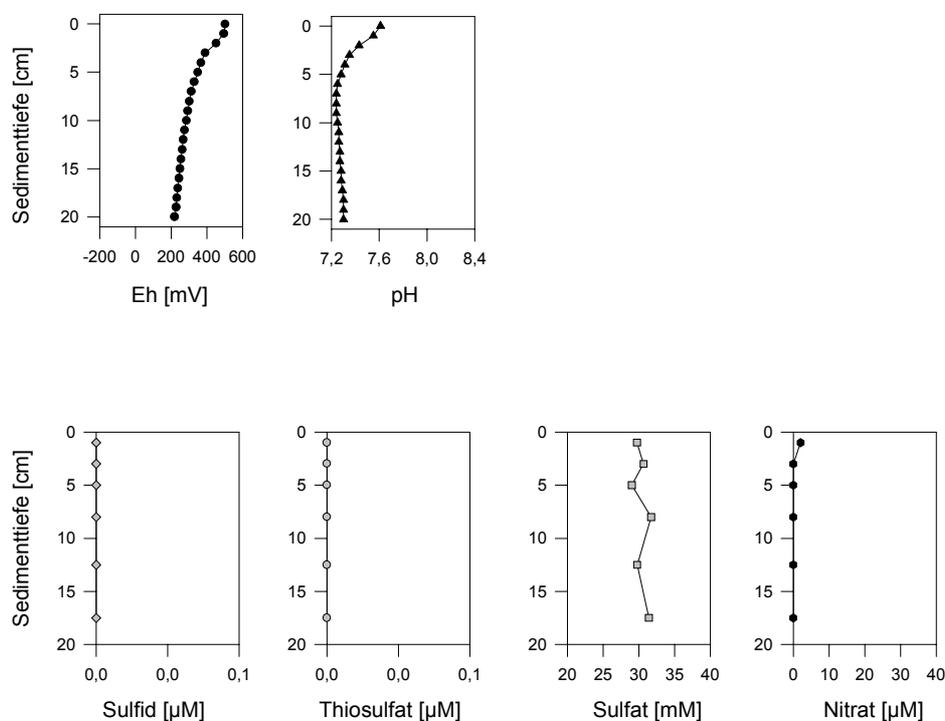


Abbildung 11. Tiefenprofile der untersuchten Parameter an der Station **288MC** im Sediment des Seep-unbeeinflussten Untersuchungsgebietes D am Indusdelta.

6.2 Standorte im Einflußbereich von Seeps

Die Suche nach *Cold seeps* wurde mit Hilfe eines Video- und Photoschlittens (OFOS) durchgeführt, denn neben *Pockmarks* auf der Sedimentoberfläche, Karbonatkrusten im Sediment und Methanplumes in der Wassersäule gelten weißlich-gelbe Bakterienmatten auf der Sedimentoberfläche als Hinweis auf das Vorhandensein von *Cold seeps* (VON RAD *et al.*, 1995; 1996; 1998).

Mit Hilfe des Video-Photoschlittens wurden Transekte über den Meeresboden gefahren und fleckenhaft weiße Flächen in den Untersuchungsgebieten A (zwischen 355 und 828 m, keine in über 2000 m), B (zwischen 532 und 537 m, 606 und 680 m) und E (zwischen 405 und 545 m, 570 und 656 m, 720 und 816 m) entdeckt (VON RAD *et al.*, 1998). In den Gebieten F (unterhalb der Sauerstoffminimumzone in über 2100 m Tiefe), D (innerhalb der Sauerstoffminimumzone am Indusdelta) und G (unterhalb der Sauerstoffminimumzone in über 1200 m Tiefe) fanden sich an den untersuchten Transekten keine weißen Flächen oder Seep-Strukturen auf der Sedimentoberfläche (VON RAD *et al.*, 1998).

Durch die videogesteuerte Probenahme an den Stationen 302, 271GA, 232V1K und 304V1K, die hier als *Standorte im direkten Einflußbereich* von Seeps bezeichnet werden, gelang es, Sedimentkerne aus dem Rand-Bereich der Bakterienmatten zu erhalten. Die übrigen Stationen werden im folgenden als *Standorte im weiteren Einflußbereich* von Seeps bezeichnet. Hier wurde eine nicht-TV-kontrollierte Probenahme mit dem Multicorer vorgenommen. Damit wurden hauptsächlich außerhalb der Bakterienmatten liegende Bereiche beprobt.

Erst zum Ende der SO-130-Reise wurden Fluidaustrittstellen in über 2000 m Wassertiefe entdeckt und an den in unmittelbarer Nähe zueinander befindlichen Stationen 320GA und 330GA beprobt. An diesen beiden Stationen konnten aber aus Zeitmangel nur noch mikroskopische Untersuchungen zu den bakteriellen Lebensgemeinschaften durchgeführt und Makrofauna gesammelt werden.

6.2.1 Standorte im weiteren Einflußbereich von Seeps

Durch die Verwendung des Multicorers ergab sich die Möglichkeit, dicht nebeneinanderliegende Sedimentkerne zur Analyse einer Vielzahl von Parametern zu erhalten. Jedoch war das Absetzen dieses Gerätes nicht durch eine Videokamera zu überwachen, so daß die Probenahme im Bereich kleinflächiger Bakterienmatten mit einem Ausmaß von teilweise unter 1 m² nicht gezielt erfolgen konnte. Ungeachtet dieser Schwierigkeit gelang an den in der Sauerstoffminimumzone liegenden Stationen 236MC (Gebiet A), 257MC (Gebiet B), 309MC (Gebiet B) und 223MC (Gebiet E) mit

Hilfe des vorweg eingesetzten Videoschlittens (OFOS) und etwas Glück die Beprobung von Bereichen innerhalb eines Seep-Feldes.

Von besonderem Interesse waren die Konzentrationsverläufe der Schwefelverbindungen und von Nitrat, die mit dem Auftreten von bakteriellen Matten im Zusammenhang stehen.

6.2.1.1 Station 236MC

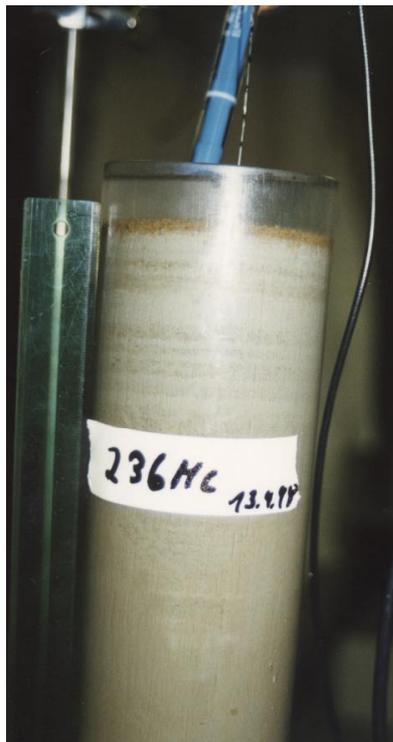


Abbildung 12. Sedimentkern von der Station 236MC in 658 m Wassertiefe. Die Länge des abgebildeten Sedimentbereiches beträgt ca. 18 cm.

Am Standort 236MC im Gebiet A traten Methanplumes in der Wassersäule auf (VON RAD *et al.*, 1998).

FARBSCHICHTUNG UND STRUKTUR. Die Kerne besaßen eine ca. 0,5 cm dicke rostbraune flockige Auflage, die vom darunterliegenden hellgrauen bis olivgrauen und wegen des Fehlens von Bioturbation deutlich laminierten Sediment abgesetzt war (Abbildung 12).

REDOXPOTENTIAL UND pH-WERT. Es erfolgten Messungen des Redoxpotentials und des pH-Wertes (Abbildung 25). Der pH-Wert zeigte im Sedimentprofil ein deutliches Minimum von 7,07 in 5 cm Tiefe, während darunter und darüber Werte um 7,6 gemessen wurden. Das Redoxpotential nahm von der Oberfläche (+491 mV) zur Tiefe hin ab, zeigte aber in 20 cm Tiefe mit +170 mV immer noch einen oxidierten Zustand des Sedimentes an.

SCHWEFELOXIDIERENDE BAKTERIEN. Auf der lockeren Sedimentoberfläche waren wenige Büschel von fädigen Schwefelbakterien der Gattung *Beggiatoa* zu sehen. Durch schichtweises Spülen durch ein 500- μ m-Sieb wurde nachgewiesen, daß Scheiden von *Thioploca* im Sediment dagegen nicht vorhanden waren.

6.2.1.2 Station 257MC

Der Standort 257MC in 417 m Wassertiefe stellt den im Verlauf der Reise ersten beprobten Standort im Untersuchungsgebiet B (westlich von Karatschi innerhalb der Sauerstoffminimumzone) dar, an dem erhöhte Methankonzentrationen in bestimmten Wasserschichten Fluidaustritte aus dem Sediment anzeigten.

FARBSCHICHTUNG UND STRUKTUR. Das Sediment besaß eine sehr weiche Konsistenz und war mit einer flockigen Sedimentauflage bedeckt.

REDOXPOTENTIAL UND pH-WERT. Das Redoxpotential fiel von +403 mV an der Oberfläche gleichmäßig auf +189 mV in 20 cm und war damit über den gesamten Tiefenbereich stark positiv (Abbildung 13). Der pH-Wert stieg von 7,7 an der Oberfläche auf 7,8 in 1 cm und fiel in größerer Tiefe auf wenig schwankende Werte um 7,6 (Abbildung 13).

SCHWEFELOXIDIERENDE BAKTERIEN. In der lockeren Sedimentauflage fanden sich vereinzelt Büschel von Filamenten (vermutlich überwiegend *Beggiatoa*) und *Thioploca*-Filamente in Scheiden. Unter dieser Oberflächenschicht waren deutlich mehr *Thioploca*-Scheiden anzutreffen. *Thioploca* ragte auch teilweise vertikal aus dem Sediment und war dadurch mit dem bloßen Auge erkennbar.

6.2.1.3 Station 309MC

Der Probenahmestandort 309MC befand sich wie 257MC ebenfalls im Untersuchungsgebiet B in einer Wassertiefe von 608 m. Mit Hilfe von Unterwasser-Video-Untersuchungen wurden in der Umgebung der Probenahmestellen weiße Bakterienmatten auf der Sedimentoberfläche entdeckt. Die geringen Methankonzentrationen im Sediment von unter $10 \mu\text{mol cm}^{-3}$ deuteten aber darauf hin, daß der Probenahmestandort nicht im eigentlichen Zentrum einer Fluidaustrittsstelle lag (SCHMALJOHANN *et al.*, 2001). Auf der Sedimentoberfläche der Kerne waren als Netz mit dem bloßen Auge *Beggiatoa*-Büschel und *Thioploca*-Filamente zu erkennen. Das Sediment dieser Station konnte ausführlich untersucht werden, da der Multicorer eine ausreichend große Menge an Material an Bord brachte.

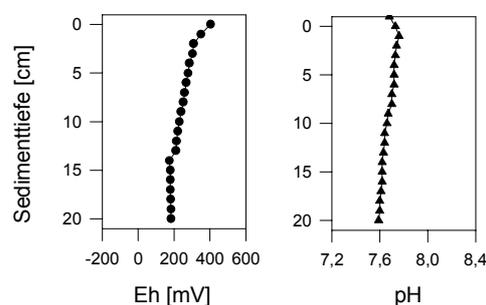


Abbildung 13. Tiefenprofile des Redoxpotentials (Eh) und pH-Wertes an der Station **257MC** im Sediment des Seepbeeinflussten Untersuchungsgebietes B.



Abbildung 14. Sedimentkern von der Station 309MC in 608 m Wassertiefe. Die Länge des abgebildeten Sedimentbereiches beträgt ca. 13 cm.

Physikalisch-chemische Parameter

FARBSCHICHTUNG UND STRUKTUR. Das Sediment zeigte unter der flockigen Auflage eine Laminierung, während tiefere Schichten homogen waren (Abbildung 14 und 15).

WASSERGEHALT UND GLÜHVERLUST. Der höchste Wert des Wassergehaltes lag mit 73 % in der oberen lockeren Schicht. Mit der Tiefe nahm der Gehalt allmählich ab, wobei im Horizont zwischen 8 und 10 cm ein zweites lokales Maximum von 69 % festzustellen war. Der Glühverlust zeigte sich mit Werten um 14 % weitgehend konstant über den gesamten beprobten Sedimentbereich.

REDOXPOTENTIAL. Das Redoxpotential wies stark positive Werte von etwa +430 mV an der Sedimentoberfläche auf, und ging in 6 cm Sedimenttiefe auf +240 mV zurück. An der Schichtgrenze von D zu E unter 10 cm Tiefe (Abbildung 15)

war wieder ein leichter Anstieg auf +270 mV zu verzeichnen.

PH-WERT. Der pH-Wert lag an der Oberfläche und bis in 3 cm Tiefe bei 7,4, stieg bis 9 cm auf 7,8 und verblieb dann bis 20 cm weitgehend in diesem Bereich.

SULFAT. Bis zu einer Tiefe von 11 cm fiel der Sulfatgehalt von 34 mM auf 23 mM und erreichte darunter noch einmal 27 mM in 15 cm. Das Profil zeigt aber insgesamt eine Abnahme der Konzentration von der Oberfläche bis 20 cm Tiefe um fast 13 mM, was auf aktive Sulfatreduktion hindeutet. Im untersten beprobten Horizontbereich war die Sulfatkonzentration mit 22 mM am geringsten.

SULFID UND THIOSULFAT. Sulfid und Thiosulfat waren im Porenwasser nicht nachzuweisen.

UNLÖSLICHE SCHWEFELVERBINDUNGEN. Elementarschwefel akkumulierte auf maximal $8 \mu\text{mol cm}^{-3}$ in 9 cm Tiefe (Bereich der geringen Sulfatkonzentrationen). Unterhalb von 10 cm, wo auch das Sediment dunkler und fester wurde (Schichtgrenze von D zu E, Abbildung 15), blieb die Konzentration mit zunehmender Tiefe weitgehend gleich (etwa $3 \mu\text{mol cm}^{-3}$).

Die Konzentration der gesamten reduzierten unlöslichen Schwefelverbindungen war bis etwa 10 cm Tiefe gleich der Elementarschwefelkonzentration, was anzeigt, dass Elementarschwefel den Hauptanteil der unlöslichen Schwefelfraktion darstellte. In größerer Tiefe erreichte die gesamte unlösliche Schwefelfraktion mit $18 \mu\text{mol cm}^{-3}$ dagegen etwa dreimal so hohe Werte wie die Elementarschwefelkonzentration. Die höchste Konzentration war aber etwa nur ein viertel so hoch wie die an 223MC.

EISEN. Die Konzentrationen des Gesamteisens stiegen von der Oberfläche bis in 20 cm Tiefe kontinuierlich an und erreichten Werte von etwa $0,35 \text{ mmol cm}^{-3}$. Unter Berücksichtigung des Wassergehaltes errechnet sich eine Konzentration von etwa $660 \text{ } \mu\text{mol g}^{-1}$ Trockengewicht. Dies entspricht einem Gewichtsanteil von 3,7 % des Trockengewichtes.

NITRAT. Nitrat wurde im Überstandswasser nicht bestimmt. Im Sediment schwankten die Werte zwischen 4 und $13 \text{ } \mu\text{M}$, wobei in den Tiefen 11 und 17 cm die Nachweisgrenze nicht erreicht wurde, bei 15 cm korrespondierend zu den hier erhöhten Sulfatwerten aber ein Peak von $10 \text{ } \mu\text{M}$ auftrat.

Mikrobiologische Parameter

SCHWEFELOXIDIERENDE BAKTERIEN. Da ausreichend Sedimentmaterial zur Verfügung stand, war es möglich, an dieser Station die Gesamtlänge der *Thioploca*-Scheiden zu bestimmen, die als Näherungsmaß für die Biomasse herangezogen werden kann. Die Addition der Länge aller Scheiden ergab die höchsten Werte im Bereich zwischen 1 und 3 cm Sedimenttiefe. Bis 13 cm Tiefe waren lebende Filamente nachzuweisen; darunter wurden nur noch tote Filamente und leere Scheiden gefunden, die, vermutlich durch Sulfid-Inkrustation (Eisensulfid), schwarz gefärbt waren. Die größte Individuendichte lag im Bereich zwischen 1 und 9 cm Tiefe.

Die schwefeloxidierenden Bakterien der Gattungen *Beggiatoa* und *Thioploca* sind durch die intrazelluläre Speicherung von Schwefel in den unter dem Lichtmikroskop stark lichtbrechenden Schwefelglobuli (Abbildung 16) für die weiße bis gelbliche Färbung der Matten verantwortlich. An der Sedimentoberfläche waren ausnahmslos freie (nicht von Scheiden umgebene) Filamente vertreten, entweder als kaum mit dem bloßen Auge wahrnehmbares Netzwerk oder als bis zu 2 mm große, lockere Bällchen. Unterhalb der Sedimentoberfläche dominierten die charakteristischen, von Scheiden umgebenen *Thioploca*-Stränge.

Da *Thioploca*- und *Beggiatoa*-Filamente morphologisch nicht zu unterscheiden sind, ist es mit mikroskopischen Methoden nicht möglich, zwischen beiden Gattungen zu differenzieren. *Thioploca* kann Scheiden bilden und *Beggiatoa* nicht; die *Thioploca*-Filamente sind aber in der Lage, aus ihren Scheiden herauszuwandern. Deshalb konnten im Rahmen dieser Arbeit nur die von Scheiden umgebenen Filamente eindeutig als *Thioploca* identifiziert und benannt werden; alle anderen werden nicht differenzierend mit der Bezeichnung „freie Filamente“ belegt. Die maximale Länge der *Thioploca*-Scheiden betrug an allen untersuchten Stationen 2 cm. In ihnen wurden höchstens 20 Filamente gefunden. Die einzelnen *Thioploca*-Filamente variierten in ihren Durchmessern zwischen 3 und $75 \text{ } \mu\text{m}$ und zeigten generell die gleiche Morphologie wie die freien Filamente.

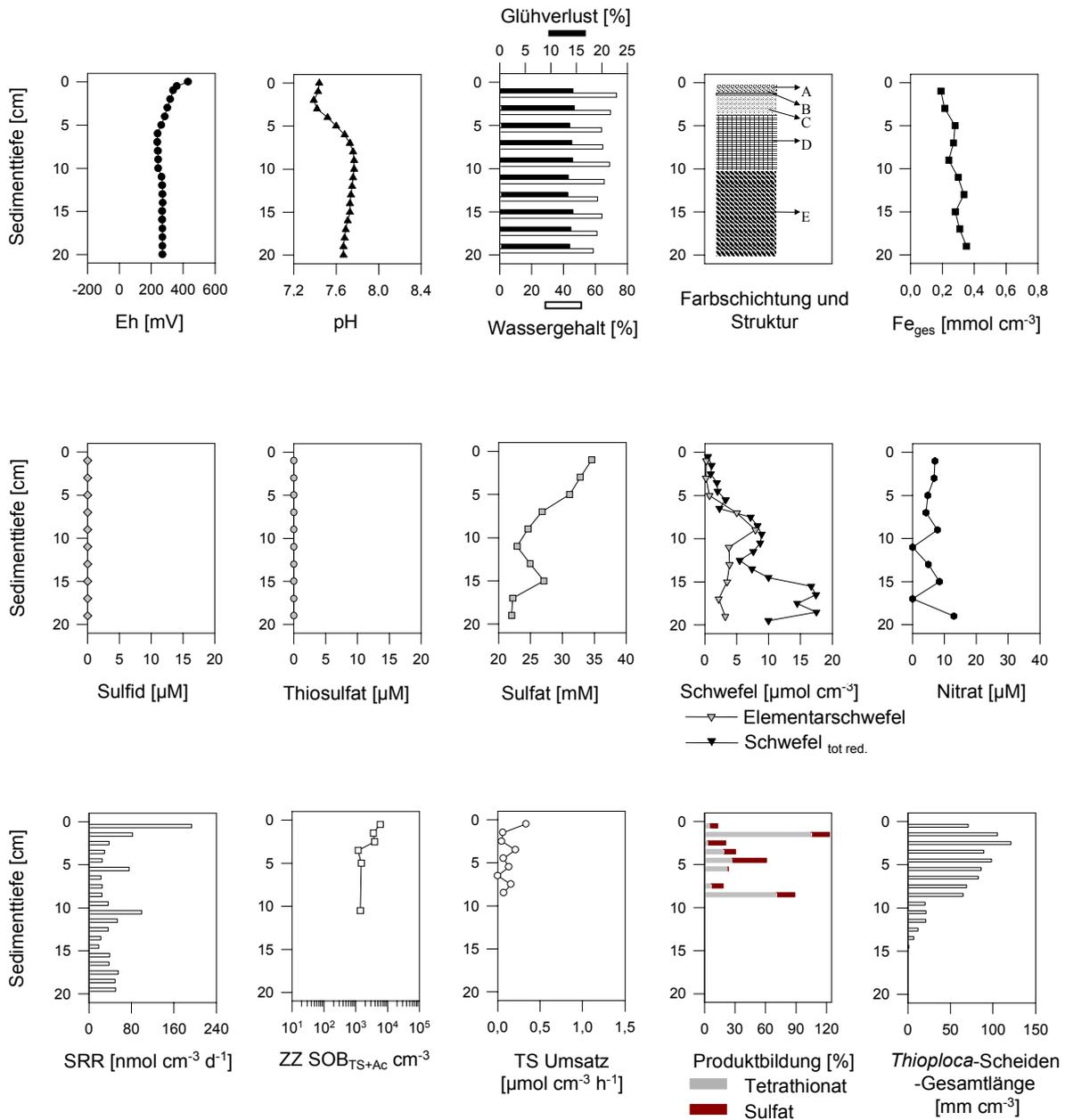


Abbildung 15. Tiefenprofile der physikalisch-chemischen und mikrobiologischen Parameter an der Station **309MC** (Untersuchungsgebiet B im Einflußbereich von *Cold seeps*). Legende zur *Farbschichtung und Struktur*: A: 0–1 cm: *fluffy*-Schicht, hellbraun; B: 1–1,2 cm: weiße Schicht; C: 1,2–3,5 cm: schwarz laminierte, tonige, teilweise grobkörnige Schicht; D: 3,5–10 cm: dichtere olivgraue bis braune Schicht mit schwarzen Einsprenkelungen; E: 10–20 cm: feste, einheitlich dunklere olivgraue Schicht. Schwefel_{tot red}: Konzentration von unlöslichem Schwefel; Fe_{ges}: Gesamteisenkonzentration; SRR: Sulfatreduktionsraten; ZZ SOB_{TS+Ac}: Zellzahlen koloniebildender vorwiegend (fakultativ) heterotropher schwefeloxidierender Bakterien; TS-Umsatz: potentielle Thiosulfatoxidationsraten.

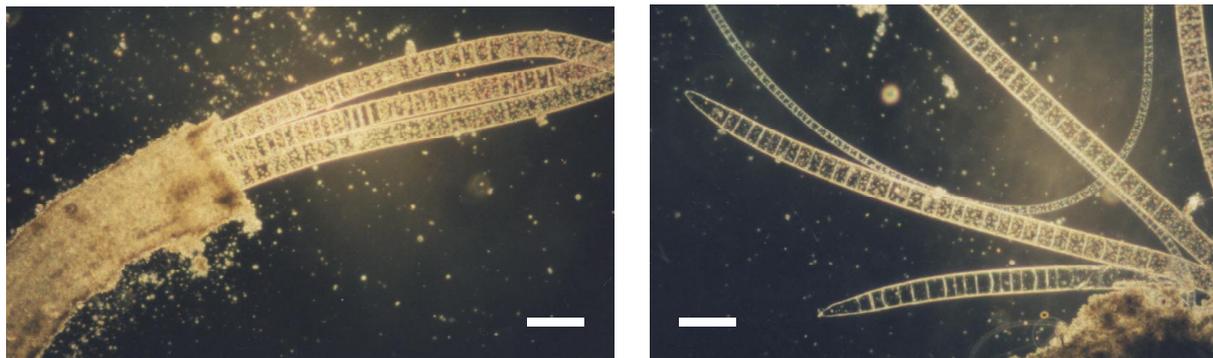


Abbildung 16. Links: Lichtmikroskopische Aufnahme einer inkrustierten *Thioploca*-Scheide der Station 309MC, die drei Filamente (Durchmesser jeweils 40 µm) mit charakteristischen lichtbrechenden Schwefelglobuli enthält (links). Rechts: Die lichtmikroskopische Aufnahme zeigt freie *Thioploca*- und/oder *Beggiatoa*-Filamente, die in diesem Fall spitz zulaufende Enden aufweisen. Balken: 100 µm.

Detaillierte Beschreibungen, einschließlich der Größenverteilung der Filamente der *Thioploca*-Gemeinschaften vor Makran, sind bei SCHMALJOHANN *et al.* (2001) zu finden.

Die höchsten Lebendzellzahlen koloniebildender, vorwiegend (fakultativ) heterotropher, schwefeloxidierender Bakterien (Nährmedium THSTh mit Thiosulfat und Acetat, SOB_{TS+Ac}) fanden sich an der Sedimentoberfläche ($6 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-3}$). Die Zellzahlen gingen bis in 4 cm zurück und blieben darunter gleich ($1 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-3}$). Das Zusammengehen von maximalen Zellzahlen mit einem stark positiven Redoxpotential deutet auf die Abhängigkeit dieser schwefeloxidierenden Bakterien von Sauerstoff hin.

SULFATREDUKTION. Auch die höchsten Sulfatreduktionsraten ($194 \text{ nmol cm}^{-3} \text{ d}^{-1}$) wurden an der Sedimentoberfläche gemessen. Zwei lokale Maxima wurden in 5,5 cm ($76 \text{ nmol cm}^{-3} \text{ d}^{-1}$) sowie in 10,5 cm ($100 \text{ nmol cm}^{-3} \text{ d}^{-1}$) angetroffen, wobei der letztere Wert im Sedimentbereich erhöhter Elementarschwefelakkumulation lag.

THIOSULFATOXIDATION. Die höchsten Thiosulfatoxidationsraten ($0,33 \text{ µmol cm}^{-3} \text{ h}^{-1}$) wurden an der Sedimentoberfläche gemessen. Das Hauptprodukt der Thiosulfatoxidation war in 1,5 und in 8,5 cm Tiefe Tetrathionat (105 % bzw. 71 %), während Sulfat geringere Anteile bis 18 % stellte.

6.2.1.4 Station 223MC

Die Station 223MC befand sich im Untersuchungsgebiet E innerhalb der Sauerstoffminimumzone südwestlich von Pasni in 576 m Wassertiefe. Bereits während der SONNE-Ausfahrt SO-90 konnten in diesem Untersuchungsgebiet Hinweise auf Seep-Aktivitäten in Form von Methanplumes erbracht werden (VON RAD *et al.*, 1995). Ähnlich wie an der Station 309MC waren die

Methankonzentrationen in den Sedimentkernen mit weniger als $10 \mu\text{mol dm}^{-3}$ nur gering (SCHMALJOHANN *et al.*, 2001), was anzeigt, daß auch hier die Fluidaustrittsstelle nicht direkt getroffen wurde. Der Umstand, daß sich im obersten Sedimenthorizont *Thioploca*-Filamente fanden, führte zur detaillierten Untersuchung weiterer Parameter.

Physikalisch-chemische Parameter

FARBSCHICHTUNG UND STRUKTUR. Die Schichtung des Sedimentes war sehr heterogen, jedoch ohne ersichtliche Laminierung. Der Schichtwechsel von graubraun zu dunkel-olivgrau (E zu F) ging einher mit Änderungen anderer Parameter, insbesondere der Konzentrationen von reduzierten Schwefelverbindungen, des Redoxpotentials und des pH-Wertes (Abbildung 17).

WASSERGEHALT UND GLÜHVERLUST. Die flockige Sedimentoberfläche wies Wassergehalte von maximal 67 % auf. Diese nahmen mit der Tiefe ab (36 % in 19 cm; Abbildung 17). Die Menge an organischem Kohlenstoff war an der Oberfläche mit Werten um 13 % des Trockengewichtes nur wenig höher als in der Tiefe (in 20 cm gleichbleibende Gehalte von 11 bis 12 %).

REDOXPOTENTIAL. Das Redoxpotential wies an der Oberfläche mit +340 mV die höchsten Werte auf und ging in 16 cm auf +180 mV und in 20 cm Tiefe auf -23 mV zurück.

PH-WERT. An der Sedimentoberfläche lag der pH-Wert bei 7,5, fiel in 2 cm Tiefe unterhalb der Schicht B auf 7,35, stieg bis 16 cm Tiefe kontinuierlich auf maximal 8,07, und ging in 20 cm Tiefe wieder auf 7,87 zurück. Mit dem Umschlag des pH-Verlaufes in 16 cm Tiefe gingen eine Farb- und Konsistenzänderung und ein steiler Abfall des Redoxpotentials einher.

SULFAT. Die Werte fielen von 34 mM an der Oberfläche kontinuierlich bis 27,8 mM in 18 cm Tiefe.

SULFID UND THIOSULFAT. Unter 15 cm (im Bereich des stark abfallenden Redoxpotentials) stieg die Sulfidkonzentration steil an (18,6 μM in 18 cm). Das Tiefenprofil der Thiosulfatkonzentration ähnelt sehr diesem Verlauf, was darauf hindeutet, daß Thiosulfat als Oxidationsprodukt oder Intermediat der Sulfidoxidation entstanden ist.

UNLÖSLICHE SCHWEFELVERBINDUNGEN. Der Verlauf des Profils von Elementarschwefel zeigte ein Maximum in 2,5 cm Tiefe ($5,7 \mu\text{mol cm}^{-3}$), das mit der sprunghaften Änderung des Redoxpotentials und des pH-Wertes in diesem Horizont korrespondierte sowie ein lokales Minimum bei etwa 5 cm, wo die Sulfid- und Sulfatkonzentrationen etwas erhöhte Werte zeigten. Die vor Makran gefundenen Elementarschwefelkonzentrationen lagen im gleichen Bereich wie die von FERDELMAN *et al.* (1997) vor Chile in *Thioploca*-Sedimenten bestimmten Werte. Sie waren damit zwar nicht so hoch wie in anoxischen Sedimenten des Gotlandtiefs (siehe Kapitel 7.2), jedoch höher als an Küstenstandorten (THODE-ANDERSEN und JØRGENSEN, 1989; PODGORSEK, 1998).

Das Profil der gesamten unlöslichen reduzierbaren Schwefelverbindungen ($S_{\text{tot red}}$) verläuft bis in 5 cm Tiefe gleich dem des Elementarschwefels und zeigt damit, daß hier Elementarschwefel die

Hauptkomponente der reduzierbaren unlöslichen Schwefelverbindungen ist. Bis in 12 cm Tiefe wurden geringfügig mehr unlösliche reduzierbare Schwefelverbindungen als Elementarschwefel nachgewiesen; dagegen zeigte sich darunter ein starker Anstieg der Konzentration von reduzierbaren Schwefelverbindungen auf bis zu $80 \mu\text{mol cm}^{-3}$. In dieser Tiefe nahm die Elementarschwefelkonzentration wieder ab.

EISEN. Die Konzentration von Gesamteisen zeigte von der Sedimentoberfläche beginnend mit $0,2 \text{ mmol cm}^{-3}$ bis in eine Tiefe von 20 cm einen kontinuierlichen Anstieg bis auf $0,7 \text{ mmol cm}^{-3}$. Unter Berücksichtigung des Wassergehaltes errechnet sich hieraus eine Konzentration von $690 \mu\text{mol g}^{-1}$ Trockengewicht (entsprechend einem Gewichtsanteil von 3,8 % des Trockengewichtes) mit nur geringen Schwankungen über den gesamten Tiefenbereich. Dieser Wert ist etwa gleich hoch wie der an 309MC gemessene. Dies spricht für einen zeitlich und räumlich gleichmäßigen Eintrag von Partikeln, an die Eisen gebunden ist, in die Untersuchungsgebiete E (223MC) und B (309MC).

Der Anteil des Gesamteisens am Trockengewicht an den Stationen 309MC und 223MC liegt damit genau im Bereich der von LÜCKGE (1997) gemessenen Werte (3,8–3,9 %) in vergleichbaren Tiefenstufen im Sediment der Sauerstoffminimumzone vor Makran.

NITRAT. Die Nitratkonzentration zeigte mit $23 \mu\text{M}$ den größten Wert an der Sedimentoberfläche; im überstehenden Wasser wurde der gleiche Wert gemessen. Bereits in 1,5 cm Tiefe fiel die Konzentration auf $4,5 \mu\text{M}$ und schwankte zwischen $3,8$ und $1,2 \mu\text{M}$ im gesamten darunterliegenden Sedimentbereich.

Mikrobiologische Parameter

SCHWEFELOXIDIERENDE BAKTERIEN. Im Sediment waren vergleichsweise weniger *Thioploca*-Filamente vorhanden als an 309MC und die Tiefenverteilung der Filamentdichte zeigte eine leichte Verschiebung in tiefere Schichten (größte Filamentdichte zwischen 2 und 12 cm).

Die höchsten Zellzahlen koloniebildender, vorwiegend (fakultativ) heterotropher SOB ($\text{SOB}_{\text{TS+Ac}}$) zeigten sich an der Sedimentoberfläche ($4 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-3}$). Ab 6 cm Tiefe konnten bei einer Nachweisgrenze von $100 \text{ Zellen cm}^{-3}$ auf dem Anzuchtmedium THSTh keine Bakterien mehr nachgewiesen werden.

SULFATREDUKTION. Die Sulfatreduktionsraten schwankten über den untersuchten Tiefenbereich zwischen $18 \text{ nmol cm}^{-3} \text{ d}^{-1}$ (bei 4,5 cm) und $90 \text{ nmol cm}^{-3} \text{ d}^{-1}$ (bei 14,5 cm). Die höchsten Raten der dissimilatorischen Sulfatreduktion lagen an der Redoxpotentialsprungschicht, wo der pH-Wert abfiel und die Sulfidkonzentration anstieg.

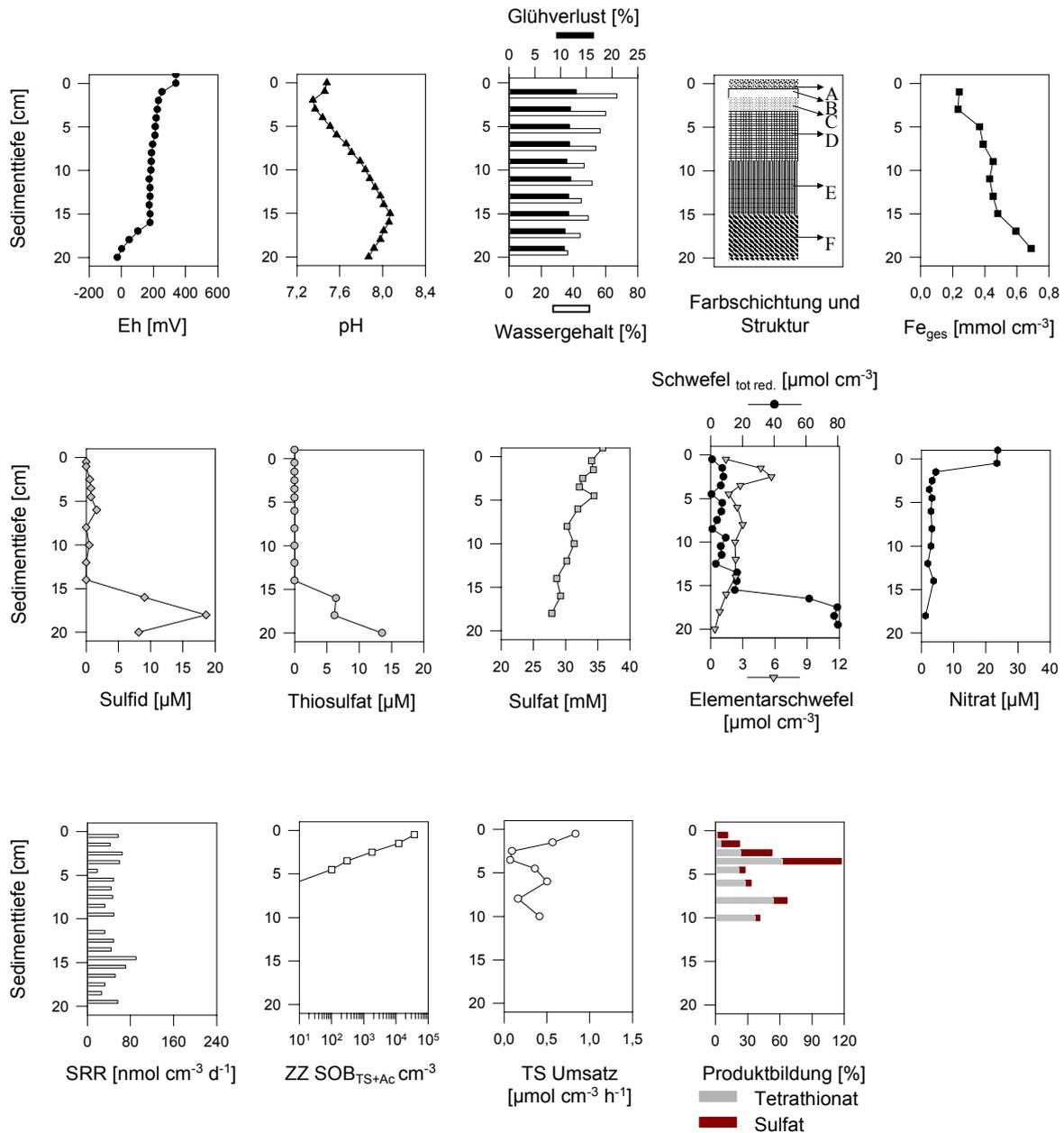


Abbildung 17. Tiefenprofile der untersuchten Parameter an der Station **223MC** im Sediment des Untersuchungsgebietes E im Einflußbereich von *Cold seeps*. Legende zur *Farbschichtung und Struktur*: A: 0–1 cm: *fluffy*-Auflage, hellbraun; B: 1–2 cm: schwarze Schicht mit kleinen weißen Einsprenkelungen; C: 2–3,5 cm: grauschwarze kiesige Schicht; D: 3,5–9 cm: dichtere graubraune Schicht mit schwarzen Einsprenkelungen; E: 9–15 cm: dunkel-olivgraue Schicht; F: 15–20 cm: feste dunkel-olivgraue Schicht. $S_{\text{tot red}}$: Konzentration von unlöslichem Schwefel Fe_{ges} : Gesamteisenkonzentration; SRR: Sulfatreduktionsraten; ZZ SOB_{TS+Ac} : Zellzahlen koloniebildender, vorwiegend (fakultativ) heterotropher schwefeloxidierender Bakterien; TS-Umsatz: potentielle Thiosulfat-oxidationsraten.

THIOSULFATOXIDATION. Die höchsten Thiosulfatoxidationsraten ($0,8 \mu\text{mol cm}^{-3} \text{h}^{-1}$) fanden sich ebenso wie die höchsten Zellzahlen an der Sedimentoberfläche. Ein zweites Maximum zeigte sich in 6 cm Tiefe ($0,5 \mu\text{mol cm}^{-3} \text{h}^{-1}$) und läßt in dieser Schicht auf eine andere, nicht auf dem Medium angereicherte Bakterienpopulation schließen, die als Hauptprodukt der Thiosulfatoxidation offenbar Tetrathionat bildet.

6.2.2 Standorte im direkten Einflußbereich von Fluidaustrittsstellen

Sedimente in unmittelbarer Nähe von Fluidaustrittsstellen wurden sowohl mit Hilfe des am videogesteuerten VESP I angebrachten Stechrohres als auch mit dem videogesteuerten Großkastengreifer beprobt. Durch die Videosteuerung war es möglich, die Geräte wenigstens an den Rand von Bakterienmatten abzusetzen. Die durchzuführenden Analysen waren jedoch durch die geringe Materialmenge begrenzt, denn es stand nur ein einziges Sedimentstechrohr am VESP I für alle Untersuchungen zur Verfügung.

6.2.2.1 Station 302

Mit Hilfe der Videoausstattung des Großkastengreifers gelang hier ein Absetzen auf eine kleinflächige Bakterienmatte in einem aktiven Seep-Bereich. Aufgrund der sehr weichen Sedimentbeschaffenheit drang der Großkastengreifer durch sein eigenes Gewicht jedoch zu tief in den Boden ein, so daß die Sedimentoberfläche teilweise über den Rand des Greifers hinausgedrückt und zerstört wurde. Es wurde eine Probe der obersten Schicht entnommen, die vermutlich einer ursprünglichen Sedimenttiefe von 5–10 cm entsprach (Probe **302GA**). Ein in das Sediment des Greifers eingeführtes Stechrohr lieferte einen Kern ohne Überstandswasser für die Bestimmung des Redoxpotentials und pH-Wertes. In dem stark nach Sulfid riechenden Sediment des Greifers wurden eine *Thioploca*-Scheide mit einem lebenden Filament und einige freie Filamente gefunden. Hinweise auf Seep-Aktivitäten gaben verstreute leere Muschelschalen der Gattung *Calyplogena* (VON MIRBACH, 2000; LINKE *et al.*, in Vorbereitung), sowie vereinzelte authigene Karbonatkrusten mit einer Größe von 1 bis etwa 2 cm². Die Annahme, daß es sich um Kalk handelte, wurde durch auf Säurezugabe folgende Aufschäumung mit CO₂-Freisetzung bestätigt. Methankonzentrationen zwischen 0,5 und 2,0 mmol dm⁻³ (R. Schmaljohann, persönliche Mitteilung; Abschlußbericht SO-130-MAKRAN II) wiesen diesen Standort eindeutig als einen *Cold-seep*-Standort aus.

Das an der Seite des Greifers befestigte Sedimentstechrohr wurde zur Gewinnung eines Referenzkernes am Rande der Bakterienmatte verwendet (Probe **302Ref.**). In diesem Referenzkern wurden bis zu einer Tiefe von 5 cm Sulfatreduktionsraten gemessen. Für weitere Untersuchungen wurde je eine Probe aus zwei Tiefenhorizonten entnommen (0–2 cm und 5 bis 10 cm Tiefe). Im folgenden werden die Untersuchungsergebnisse der Kastengreiferprobe (302GA) der Referenzkernprobe (302Ref) gegenübergestellt (siehe Abbildung 18).

Physikalisch-chemische Parameter

FARBSCHICHTUNG UND STRUKTUR. Das Sediment war einheitlich dunkel olivgrau gefärbt und besaß eine weiche tonige Konsistenz.

REDOXPOTENTIAL. Das Redoxpotential im obersten Sedimenthorizont des Großkastengreifers (302GA) war positiv (+246 mV) und zeigte dann einen Abfall auf gleichbleibend negative Werte im Bereich um –130 mV. Die positiven Werte der Sedimentoberfläche sind vermutlich auf sekundäre Oxidationsprozesse nach der Probenahme zurückzuführen, da durch die Probenahme bedingt kein Überstandswasser vorhanden war und damit der Luftsauerstoff an die Oberfläche gelangte.

PH-WERT. Der pH-Wert lag an der Oberfläche bei 8,3 und in der Tiefe gleichbleibend bei 7,7, was dem Verlauf des Redoxpotentials entsprach.

SULFAT. Die Probe 302GA wies mit 15 mM nur etwa halb so viel Sulfat auf wie die beiden Proben des Referenzkerns, die zudem auch nur wenig voneinander abwichen.

SULFID UND THIOSULFAT. Die Sulfidkonzentration nahm mit der Tiefe zu und erreichte höchste Werte von 1,6 mM in 18 cm Tiefe. Die hohen Thiosulfat- (193 μM) und Schwefelkonzentrationen (14,9 $\mu\text{mol cm}^{-3}$) im Sediment von 302GA weisen auf hohe Schwefelumsätze hin.

SCHWEFEL. Dabei ist der Anteil des Elementarschwefels an den gesamten unlöslichen Schwefelverbindungen im Referenzkern (302Ref) erheblich niedriger als in der Greiferprobe (302GA). Im Referenzkern war die Gesamtkonzentration der unlöslichen Schwefelverbindungen (einschließlich Elementarschwefel) mit etwa 80 $\mu\text{mol cm}^{-3}$ aber gleich hoch wie im Greiferkern.

NÄHRSTOFFE. Die Phosphatkonzentration war im Greiferkern höher als im Referenzkern, was auf eine Freisetzung von Phosphat aus Eisenphosphaten bei hohen Sulfidkonzentrationen hindeutet (EHRlich, 1990). Nitrat fand sich an der Sedimentoberfläche des Referenzkerns in Konzentrationen über 26 μM ; im tieferen Sedimenthorizont lag die Konzentration unter der Nachweisgrenze. Eine Erklärung der extrem hohen Nitratkonzentration im Greiferkern könnte in der Anreicherung durch filamentöse schwefeloxidierende Bakterien der Gattungen *Beggiatoa* und *Thioploca* liegen, in deren Vakuolen Nitrat (bis zu 160 bzw. bis zu 500 μM) akkumuliert sein kann (MCHATTON *et al.*, 1996).

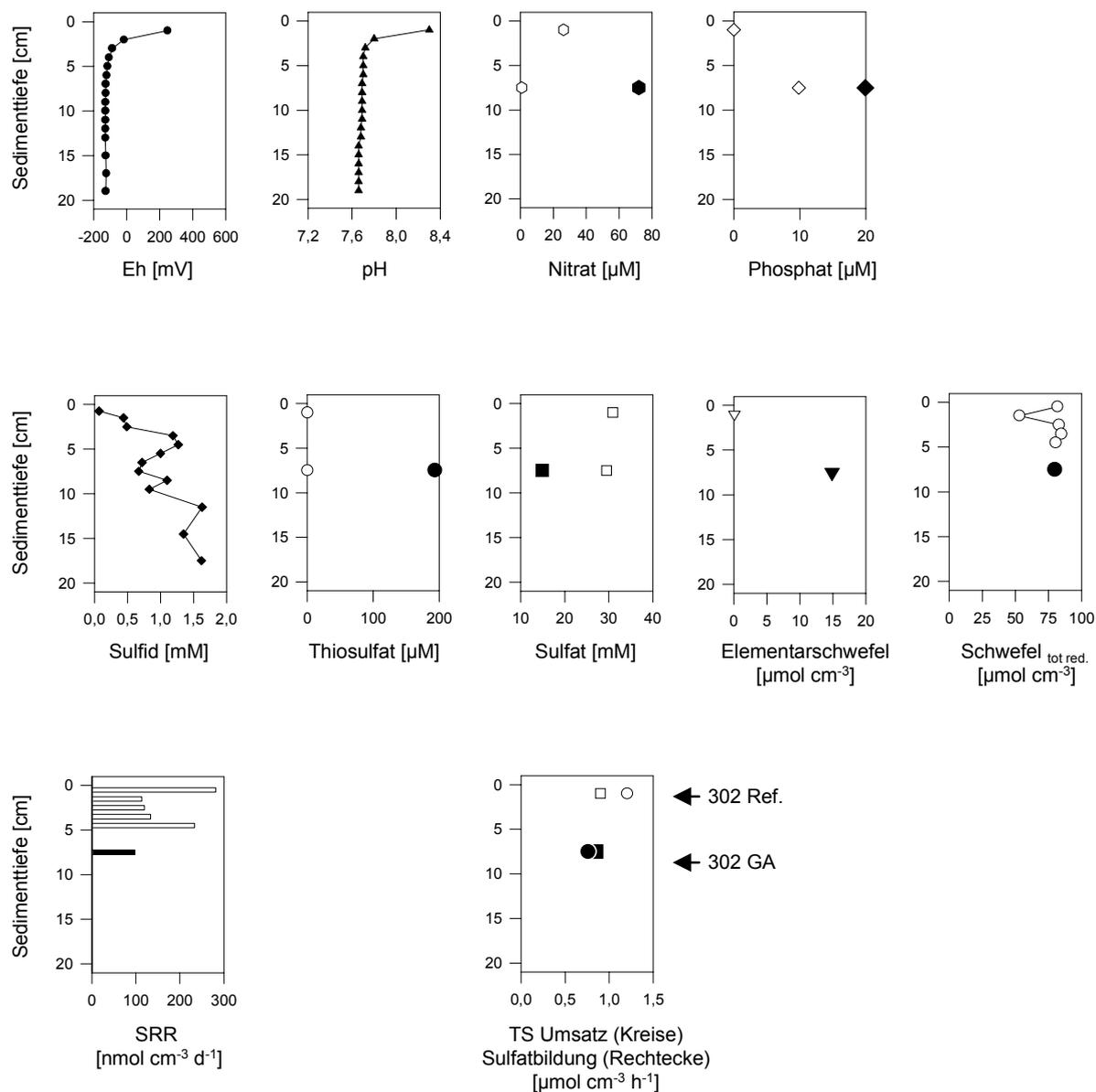


Abbildung 18. Tiefenprofile der physikalischen und chemischen Parameter an der Station **302** im Sediment im direkten Einflußbereich von *Cold seeps* im Untersuchungsgebiet B. Redoxpotentiale (Eh), pH-Werte und die Sulfidkonzentration (Werte von N. von Mirbach, GEOMAR, Kiel) wurden im Sediment von 302GA bestimmt. Schwarz gefüllte Figuren zeigen Meßwerte der Oberflächenprobe 302GA des Großkastengreifers, Figuren mit weißer Füllung geben Meßwerte des Referenzkerns 302Ref in zwei Tiefenbereichen (0–2 cm und 5–10 cm) oder in 1-cm-Abständen beim gesamten reduzierbaren, unlöslichen Schwefel (Schwefel_{tot red.}) und den Sulfatreduktionsraten (SRR) an. TS-Umsatz: potentielle Thiosulfatoxidationsraten.

Mikrobiologische Parameter

SCHWEFELOXIDIERENDE BAKTERIEN. Der Fund eines lebenden *Thioploca*-Filamentes im Sediment des Großkastengreifers sowie die Videoaufnahmen bei der Probenahme zeigen, daß möglicherweise eine Bakterienmatte auf der Oberfläche des Sedimentes vorhanden war, die jedoch durch zu tiefes Einsinken wieder aus dem Greifer herausgedrückt wurde.

An Sedimentbruchflächen und -spalten einige Zentimeter unterhalb der Sedimentoberfläche wurden andersgeartete makroskopische, gelb bis bräunliche Bakterienmatten von schleimartiger, zähflüssiger Konsistenz gefunden. Makroskopische Aufnahmen dieses bisher noch nicht beschriebenen Mattentypes finden sich im folgenden Kapitel 6.2.2.2. Eine Charakterisierung erfolgt im Kapitel 8.

SULFATREDUKTION. Die Sulfatreduktionsraten im Referenzkern waren an der Sedimentoberfläche am höchsten ($282 \text{ nmol cm}^{-3} \text{ d}^{-1}$). Für die Probe 302GA konnte eine Rate von $97 \text{ nmol cm}^{-3} \text{ d}^{-1}$ gemessen werden.

THIOSULFATOXIDATION. Die Thiosulfatoxidationsraten zeigten für die Probe 302Ref etwas höhere Werte als für 302GA, was vermutlich ebenfalls auf die nicht übereinstimmende Ursprungs-Sedimenttiefe zurückzuführen ist. Die Sulfatproduktionsraten aus der Thiosulfatoxidation beider Proben waren mit etwa $0,9 \text{ } \mu\text{mol cm}^{-3} \text{ h}^{-1}$ gleich hoch. Dies entspricht ungefähr 50 % der Produkte, die während der Thiosulfatoxidation gebildet wurden.

6.2.2.2 Station 271GA

Diese Station lag in unmittelbarer Nähe zu den Stationen 304V1K (0,12 Seemeilen Entfernung) und 302 (0,36 Seemeilen Entfernung) im Untersuchungsgebiet B im direkten Einflußbereich von Seeps. Das Sediment wurde mit dem Großkastengreifer beprobt. Leider wurde jedoch auch hier die Sedimentoberfläche herausgedrückt, so daß eine Tiefenbestimmung der Sedimentproben nicht mehr möglich war und die Proben verworfen werden mußten. Das Sediment war olivgrau gefärbt und zeigte eine homogene Struktur sowie tonige Konsistenz (Abbildung 19).

Es fanden sich jedoch in Sedimentspalten schleimartige Bakterienmatten von gleicher Ausprägung wie an der Station 302. An aufgebrochenen, festen Sedimentbrocken konnte der gelbe bis bräunliche Belag aus Bakterien gut beobachtet werden, der die vertikal verlaufenden Sedimentspalten bis in eine Tiefe von etwa 40–50 cm auskleidete (Abbildung 19).

Die mikroskopische und mikrobiologische Charakterisierung dieses bisher noch nicht beschriebenen Mattentypes erfolgt im Kapitel 8.

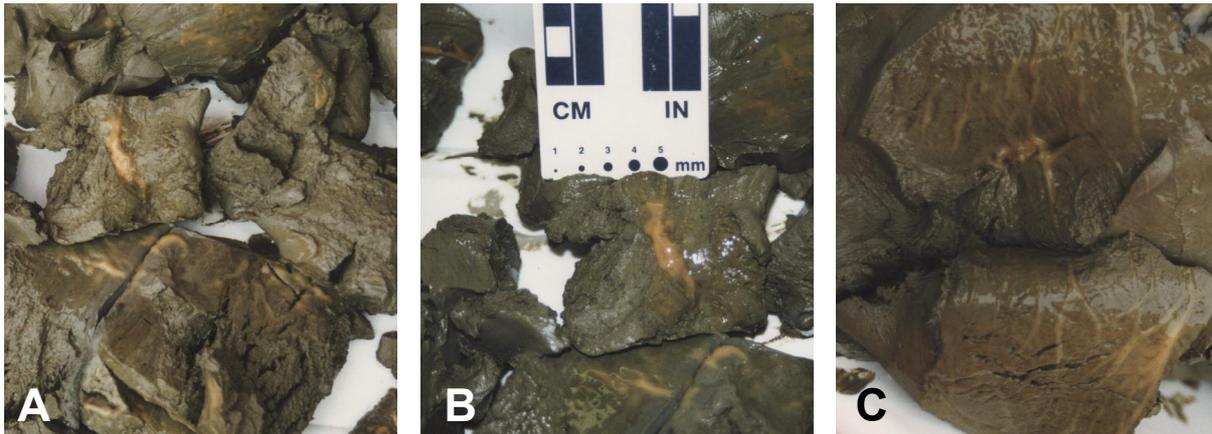


Abbildung 19. A–C Makroskopische Aufnahmen von aufgebrochenen Sedimentbrocken mit Sedimentspalten-Bakteriengemeinschaften an der Station 271GA in 838 m Wassertiefe. Deutlich zu erkennen sind die gelblichen, schleimartigen Bakterienmatten. Sie bedecken die gesamte Wandung einer Seep-Spalte (Photo C).

6.2.2.3 Station 304V1K

Die Station 304V1K befand sich im Untersuchungsgebiet B im Bereich von Gas-Seeps in der Sauerstoffminimumzone in unmittelbarer Nähe zur Station 302 (0,5 Seemeilen Entfernung) und nahe der Station 309MC (3,9 Seemeilen Entfernung). Der VESP I wurde direkt auf eine Bakterienmatte abgesetzt und es konnte ein Sedimentkern mit ungestörter Oberfläche gewonnen werden (Abbildung 20).

Physikalisch-chemische Parameter

REDOXPOTENTIAL, FARBSCHICHTUNG UND STRUKTUR. Der erhebliche Rückgang des Redoxpotentials unterhalb von 9 cm Tiefe in den stark negativen Bereich (von +153 mV in 9 cm auf –167 mV in 20 cm Tiefe) ließ aktive Seep-Tätigkeit gekoppelt mit hohen Sulfatreduktionsraten und starker Sulfidproduktion vermuten. Der Bereich dieses Potential-Rückgangs korrespondierte mit einem Konsistenzwechsel von weich zu fest am Übergangsbereich von Schicht E zu F (Abbildung 21).

SULFID UND THIOSULFAT. Messungen der Sulfidkonzentration erbrachten Werte über 1 mM unterhalb 9 cm Tiefe, wo ein Farbwechsel von hell zu dunkel und eine Konsistenzänderung von fest zu weich auftrat (Schicht D zu E, Abbildung 21). Parallel mit dem Profil der Sulfidkonzentration verlief die Thiosulfatkonzentration. Dies deutet auf den Zusammenhang hin, daß Thiosulfat im



Abbildung 20. Sedimentkern von der Station 304V1K in 850 m Wassertiefe. Die Länge des abgebildeten Sedimentbereiches beträgt ca. 15 cm.

sulfidischen Sedimentbereich ein Hauptprodukt der Sulfidumsetzungen ist. Die Thiosulfatkonzentration in diesem Sediment (bis zu 511 μM , Abbildung 21) ist im Vergleich zu Küstensedimenten ($< 0,5 \mu\text{M}$ bis $10 \mu\text{M}$; VISSCHER *et al.*, 1992a; THAMDRUP *et al.*, 1994b), wo sie bis zu 363 μM erreichen kann (PODGORSEK, 1998), oder den anoxischen Sedimenten des Gotlandtiefs ($< 266 \mu\text{M}$, Abbildung 26) viel höher und liegt im Bereich der von LUTHER *et al.* (1991) gemessenen Werte in Sedimenten der Salzmarsch vor Oregon ($< 1 \text{ mM}$).

ELEMENTARSCHWEFEL. Elementarschwefel akkumulierte in 11 cm Tiefe direkt über dem Horizont mit den höchsten Sulfid- und Thiosulfatkonzentrationen auf bis zu $10 \mu\text{mol cm}^{-3}$.

PHOSPHAT. Die Phosphatkonzentration stieg mit zunehmender Sedimenttiefe an und zeigte damit einen dem Sulfidprofil ähnlichen Trend. Dies deutet, wie vermutlich auch bei der Station 302, auf die Freisetzung von Phosphat-Ionen aus Eisenphosphaten bei hohen Sulfidkonzentrationen hin (EHRlich, 1990).

Mikrobiologische Parameter

SCHWEFELOXIDIERENDE BAKTERIEN. Die obere Sedimentschicht wies eine Laminierung auf. Sie war durchzogen von mit dem bloßen Auge sichtbaren *Thioploca*-Filamenten, die vertikal ins Sediment reichten. Auf der Oberfläche zeigten sich vereinzelt, bis zu 2 mm große Büschel freier weißer Filamente (*Beggiatoa/Thioploca*). Bis 11 cm Tiefe wurden *Thioploca*-Filamente gefunden; dabei lag die größte Filamentdichte zwischen der Oberfläche und 5 cm Tiefe. Die Gesamtfilamentdichte war ähnlich der an Station 309MC; ab einer Tiefe von etwa 9 cm waren die Filamente durch Sulfid-Inkrustierungen schwarz gefärbt.

Thioploca trat damit im Sedimenthorizont geringer Sulfidkonzentrationen, aber hoher Schwefelakkumulation auf. Die Zellzahl koloniebildender, aerober heterotropher SOB wurde nur im obersten Sedimenthorizont (0–1 cm) bestimmt und lag bei $8,6 \cdot 10^3 \text{ Zellen cm}^{-3}$ (nicht dargestellt).

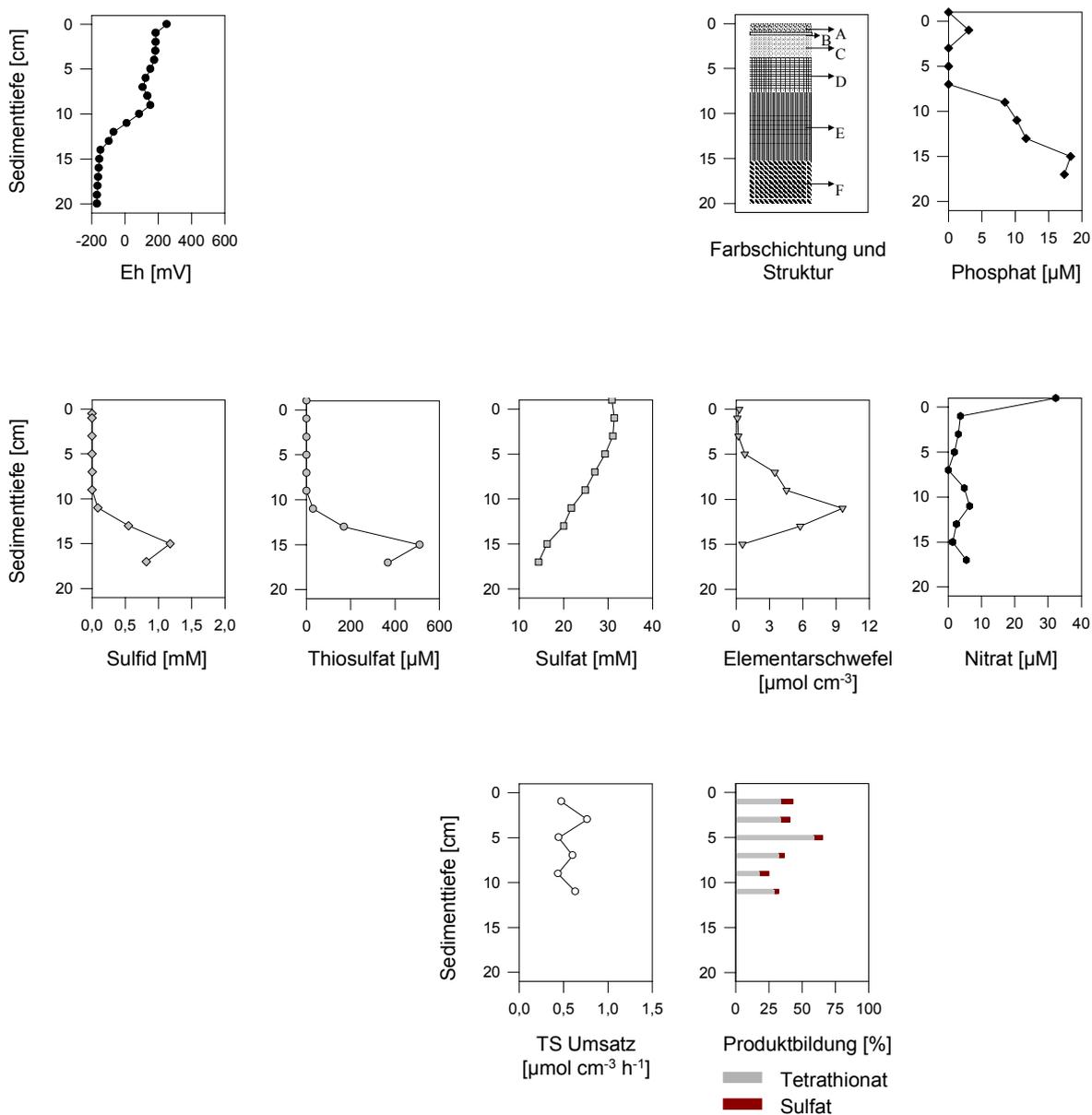


Abbildung 21. Tiefenprofile der physikalischen und chemischen Parameter an der Station **304V1K** des Untersuchungsgebietes B im direkten Einflußbereich von *Cold seeps*. Legende zur *Farbschichtung und Struktur*: A: 0–1 cm: hellbraune *fluffy*-Auflage; B: 1–1,3 cm: weiße Schicht; C: 1,3–4 cm: graubraune Schicht; D: 4–8 cm: festere graubraune Schicht; E: 8–15 cm: weiche dunkel-olivgraue Schicht; F: 15–20 cm: feste dunkel-olivgraue Schicht. TS-Umsatz: potentielle Thiosulfatoxidationsraten.

THIOSULFATOXIDATION. Die Raten der potentiellen Thiosulfatoxidation im Sediment zeigten schwankende Werte um $6 \mu\text{mol cm}^{-3} \text{h}^{-1}$ über den beprobten Tiefenbereich. Die höchste Rate der Thiosulfatoxidation wurde nicht an der Oberfläche, sondern in 3 cm Tiefe angetroffen ($0,77 \mu\text{mol cm}^{-3} \text{h}^{-1}$). Lösliches Hauptprodukt der Thiosulfatoxidation war Tetrathionat mit Anteilen von 18–59 %, wohingegen Sulfat nur in Anteilen von 3,5–9 % gebildet wurde.

6.2.2.4 Station 232V1K



Abbildung 22. Kern von der Station 232V1K in 613 m Wassertiefe. Die Länge des abgebildeten Sedimentbereiches beträgt ca. 15 cm.

An dieser Station im Untersuchungsgebiet E, wo Methanplumes (Methankonzentration: 550 bis 150 nl l^{-1} , U. Berner in VON RAD *et al.*, 1998) in der Wassersäule Seep-Tätigkeit anzeigten, gelang ebenfalls das Absetzen des VESP I über einer *Thioploca*-Bakterienmatte. Es konnte ein ungestörter Sedimentkern gewonnen werden (Abbildung 22).

Physikalisch-chemische Parameter

FARBSCHICHTUNG, REDOXPOTENTIAL UND SCHWEFELVERBINDUNGEN. Die auffallende Schichtung, Färbung und Laminierung, die auf das Fehlen von Bioturbation hindeutet, wird in den Abbildungen 22 und 23 dokumentiert. Die weiße Schicht (Schicht B) unter der flockigen, oxidierten Sedimentauflage (Schicht A, *fluffy layer*; Redoxpotential bei fast +500 mV) war besonders deutlich von der darunter liegenden fast schwarzen Schicht C abgesetzt. Für die schwarze Schicht C kann erhöhte Sulfatreduktionsaktivität vermutet werden, da die Sulfatkonzentration einen deutlichen Gradienten zeigte. Das

vergleichsweise positive Redoxpotential um +300 mV in diesem Sedimenthorizont und Sulfidkonzentrationen an der Nachweisgrenze deuten auf die schnelle Oxidation des gebildeten Sulfids zu Elementarschwefel (Schwefelkonzentrationen von über $6 \mu\text{mol cm}^{-3}$) hin. Der Sedimenthorizont unter 6 cm war gekennzeichnet durch eine dunklere Färbung, einen starken Redoxgradienten, gleichbleibende Sulfatkonzentrationen, einen Anstieg der Sulfid- und Thiosulfatkonzentration, Schwefelakkumulation bis $10 \mu\text{mol cm}^{-3}$ sowie abnehmende Nitratkonzentrationen.

NITRAT. Der Nachweis von Nitrat gelang bis in 9 cm Sedimenttiefe. Die höchsten Konzentrationen traten an der Sedimentoberfläche auf (13 μM).

Mikrobiologische Parameter

SCHWEFELOXIDIERENDE BAKTERIEN. Auf der Sedimentoberfläche fanden sich vereinzelt Büschel freier Filamente schwefeloxidierender Bakterien (*Beggiatoa* und/oder *Thioploca*). Besonders zwischen 2,5 und 5 cm Tiefe wurden *Thioploca*-Scheiden mit lebenden Filamenten entdeckt, bis 8 cm wurden *Thioploca*-Filamente gefunden. Damit war *Thioploca* nur noch in geringem Maße in Sedimenthorizonten hoher Sulfid- und Thiosulfatkonzentrationen sowie negativer Redoxpotentiale anzutreffen. Die Gesamtfilamentdichte glich aber auch hier der an Station 309MC.

Ein anderes Bild zeigte sich im Tiefenprofil bei den auf Agar-Platten koloniebildenden SOB. Die höchsten Zellzahlen ($4 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-3}$) waren im obersten Sedimenthorizont nachzuweisen, geringere, mit größerer Tiefe gleichbleibende Zahlen, wurden darunter bestimmt ($4 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-3}$).

THIOSULFATOXIDATION. Ein der Zellzahl-Kurve paralleler Verlauf wurde für die Thiosulfatoxidation ermittelt, wobei die höchste Rate von $1,2 \mu\text{mol cm}^{-3} \text{ h}^{-1}$ sich an der Sedimentoberfläche fand. Mit zunehmender Sedimenttiefe nahm die Sulfatproduktion aus der Thiosulfatoxidation unter autotrophen Bedingungen ab. Die Tetrathionatproduktion aus der Thiosulfatoxidation wurde nicht bestimmt.

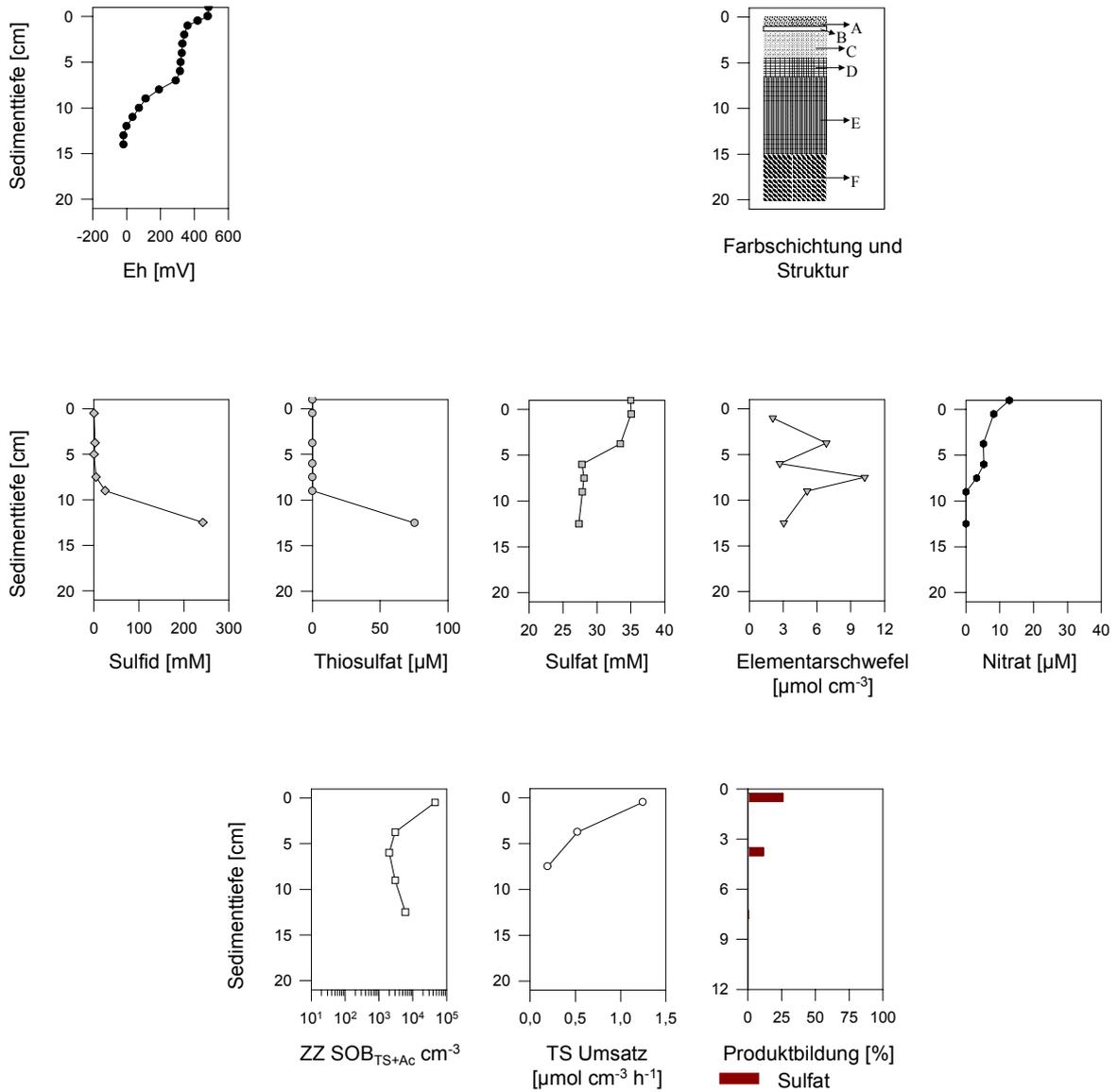


Abbildung 23. Physikalisch-chemische und mikrobiologische Sedimentparameter der im direkten Einflußbereich von *Cold seeps* liegenden Station **232V1K** (Untersuchungsgebiet E). Legende zur *Farbschichtung und Struktur*: A: 0–1 cm: gelbbraune *fluffy*-Auflage; B: 1–1,5 cm: weiße Schicht; C: 1,5–4,5 cm: schwarz und grau laminierte Schicht; D: 4,5–6,5 cm: olivgraue laminierte Schicht; E: 6,5–15 cm: dunkel-olivgraue laminierte Schicht; F: 15–20 cm: dunkel olivgraue bis schwarze Schicht. ZZ SOB_{TS+Ac}: Zellzahlen koloniebildender, vorwiegend (fakultativ) heterotropher, schwefeloxidierender Bakterien; TS-Umsatz: potentielle Thiosulfatoxidationsraten.

6.3 Sulfatreduktionsraten an Standorten im Einflußbereich von Seeps

An drei vermutlich unter dem Einfluß von *Cold seeps* stehenden Stationen in der Sauerstoffminimumzone konnten Messungen von Sulfatreduktionsraten durchgeführt werden (223MC, 309MC und 302). An allen diesen Stationen wurden *Thioploca*-Gemeinschaften im Sediment gefunden. An der Sedimentoberfläche wurden mit $282 \text{ nmol cm}^{-3} \text{ d}^{-1}$ am Seep-Standort 302 und mit $193 \text{ nmol cm}^{-3} \text{ d}^{-1}$ am Standort 223MC die höchsten Sulfatreduktionsraten gemessen. Scharf abgesetzte weitere Maxima der Sulfatreduktionsrate waren an den drei untersuchten Standorten auch in tieferen Schichten anzutreffen, die an 223MC und 309MC im Bereich von Schichtgrenzen lagen. Die Schichtgrenze offenbarte sich am Standort 223MC neben Änderungen der Sedimentfarbe und -struktur durch eine sprunghafte Änderung des Redoxpotentials und eine Erhöhung der Sulfid- und Thiosulfatkonzentration sowie der unlöslichen Schwefelfraktion. Am Standort 309MC deutet lediglich die Farbe und Struktur, die Erhöhung der Konzentration unlöslicher Schwefelverbindungen sowie ein Sulfatanstieg auf eine Schichtung hin.

Die Tatsache, daß die höchsten Sulfatreduktionsraten der drei untersuchten Stationen an der unter dem direkten Einfluß austretender Fluide stehenden Station 302 gemessen wurden, kann ein Hinweis auf den verstärkenden Einfluß der Seeps auf die Sulfatreduktion sein.

Zur flächenhaften Abschätzung der Sulfatreduktions-Aktivität und zum Vergleich mit anderen Seegebieten wurden die Sulfatreduktionsraten über die Tiefe integriert. Die Tabelle 4 gibt die integrierten Sulfatreduktionsraten über zwei Tiefen (5 und 20 cm) für die drei beprobten Stationen an. Es zeigt sich, daß die Standorte 309MC und 223MC etwa gleiche integrierte Sulfatreduktionsraten aufweisen, der Standort 302 dagegen durch mehr als 3fach höhere integrierte Raten im Bereich über 5 cm gekennzeichnet ist.

Tabelle 4. Integrierte Sulfatreduktionsraten (iSRR) über eine Tiefe von 5 cm (Spalten 1 und 2) und von 20 cm (Spalten 3 und 4, nur 309MC und 223MC) pro Tag (Spalten 1 und 3) und pro Jahr (Spalten 2 und 4) an Seep-beeinflußten Stationen in der Sauerstoffminimumzone vor Makran.

	1	2	3	4
Station	iSRR [$\text{mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$] über 5 cm	iSRR [$\text{mol m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$] über 5 cm	iSRR [$\text{mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$] über 20 cm	iSRR [$\text{mol m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$] über 20 cm
309MC	2,8	1,0	7,9	2,9
223MC	2,4	0,9	9,2	3,4
302Ref	8,8	3,2	–	–

6.3.1 Sulfat- und Redoxgradient

Eine Diskontinuität im Redoxpotential geht oft einher mit hohen Sulfatreduktionsraten (PIKER, 1996). Nach BERNER (1964) kann die Steilheit des Sulfatgradienten als Maß für die Stärke der Sulfatreduktion genommen werden. Zur numerischen Bestimmung der Abhängigkeit wurde die lineare Regression für Werte des Redoxpotentials und der Sulfatkonzentration im Tiefenprofil an den Stationen in der Sauerstoffminimumzone errechnet.

Es zeigte sich, daß die Verläufe des Redoxpotentials und die der Sulfatkonzentrationen bei allen Seep-beeinflußten Stationen stark korrelieren, was durch hohe Korrelationskoeffizienten (r^2) zum Ausdruck kommt. Redoxpotential und Sulfatkonzentration nahmen mit der Tiefe im allgemeinen ab; lediglich an der Seep-Rand-Station 309MC war die Abhängigkeit weniger stark ($r^2 = 0,42$) und an der Seep-unbeeinflußten Station 288MC gar nicht gegeben (Abbildung 24).

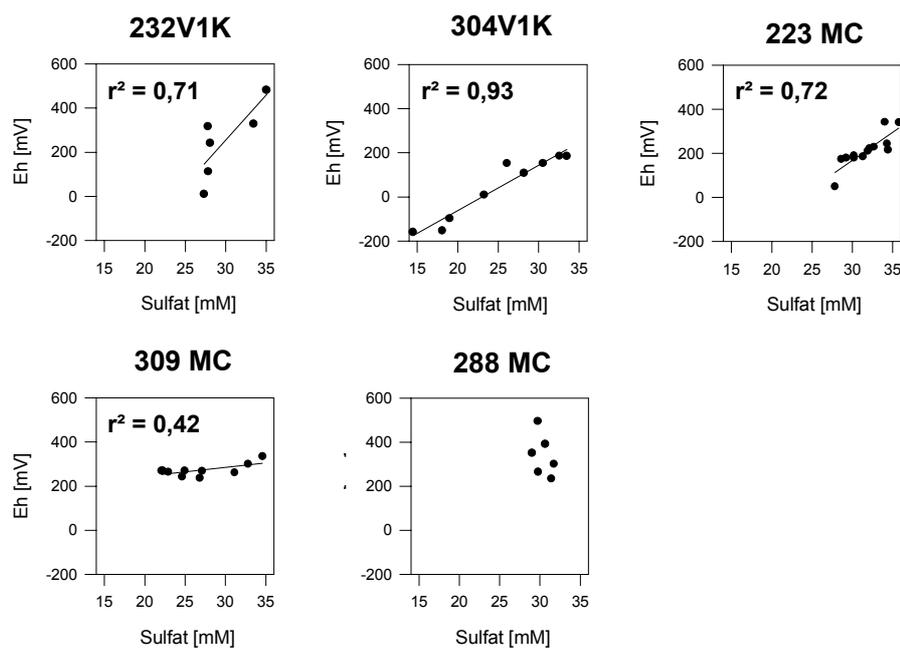


Abbildung 24. Lineare Regression der Sulfatkonzentration und des Redoxpotentials (Eh) über das Tiefenprofil an den Stationen 232V1K, 304V1K, 223MC und 309MC im Einflußbereich von Seep-Feldern im Vergleich zur Seep-unbeeinflußten Station 288MC. r^2 : Korrelationskoeffizient.

6.4 Zusammenfassende Darstellung der Befunde an den *Cold-seep*-beeinflussten Standorten

Es wurden Bakterienmatten nur im Bereich der Sauerstoffminimumzone (O_2 -Konzentrationen im Bodenwasser zwischen 12 und 44 μM) gefunden. Dabei dominierten Mattentypen, in denen *Thioploca* nachgewiesen wurde. Der Hauptanteil der *Thioploca*-Population trat in jenem Sedimentbereich auf, in dem die Redoxpotentiale noch deutlich positive Werte zeigten, aber andererseits schon Elementarschwefel akkumulierte. Da Nitrat noch in tiefen Sedimentschichten nachweisbar war, ist es in diesen Sedimenten anscheinend kein limitierender Faktor für das Vorkommen von *Thioploca*. Ein bisher unbekannter Mattentyp von schleimiger Konsistenz wurde an zwei Stationen in Sedimentspalten der Sauerstoffminimumzone entdeckt (271GA, 302). Eine zusammenfassende Charakterisierung von Sedimenten aus dem Bereich von *Cold-seep*-Feldern ist in Abbildung 25 zu finden.

Sedimente in Seep-Feldern, die einen Redoxpotentialsprung bis in den negativen Bereich aufwiesen, zeigten im Bereich der Sprungschicht auch erhöhte Sulfidkonzentrationen. Die höchsten Sulfidkonzentrationen mit über 1,1 mM wurden an den Stationen 304V1K und 302GA gemessen. Nur an den Stationen 309MC, 257MC und 236MC war das Redoxpotential über die gesamte beprobte Tiefe positiv. Die Ähnlichkeit der Redoxpotentialprofile und die Tatsache, daß an der Station 309MC Sulfid durchweg unter der Nachweisgrenze blieb, läßt es als wahrscheinlich erscheinen, daß an den Stationen 236MC und 257MC ebenfalls kein Sulfid vorhanden war.

Die Sedimenthorizonte mit den höchsten Elementarschwefelakkumulationen wurden an den direkt an Seeps gelegenen Standorten angetroffen (15 $\mu\text{mol cm}^{-3}$ bei 302GA; 10 $\mu\text{mol cm}^{-3}$ bei 232V1K und 304V1K). Mit zunehmender Entfernung von den Seeps wurden die maximalen Elementarschwefelkonzentrationen geringer (8 $\mu\text{mol cm}^{-3}$ bei 309MC; 6 $\mu\text{mol cm}^{-3}$ bei 223MC). Elementarschwefel akkumulierte in den untersuchten Sedimenten meist über dem Sedimenthorizont hoher Sulfidkonzentrationen und bildete an Station 309MC den Hauptanteil der unlöslichen Schwefelfraktion bis in 9 cm Tiefe (siehe Abbildung 15).

Ratenmessungen zur potentiellen Thiosulfatoxidation ergaben, daß Thiosulfat zu Sulfat und insbesondere in hohen Anteilen zu Tetrathionat oxidiert werden kann. Jedoch war ein direkter Zusammenhang der potentiellen Thiosulfatoxidationsrate mit der Produktbildung nicht ersichtlich.

An der Station 302 im direkten Einflußbereich von Fluidaustrittsstellen wurden an der Oberfläche des Referenzkerns die höchsten Sulfatreduktionsraten aller überhaupt untersuchten Stationen (282 $\text{nmol cm}^{-3} \text{d}^{-1}$) gemessen, während an den Stationen im weiteren Einflußbereich von Seep-Tätigkeit die Raten geringer ausfielen (zwischen 20 und 190 $\text{nmol cm}^{-3} \text{d}^{-1}$). Die integrierten Raten betragen 7,9 $\text{mmol SO}_4^{2-} \text{m}^{-2} \text{d}^{-1}$ an der Station 309MC und 9,2 $\text{mmol SO}_4^{2-} \text{m}^{-2} \text{d}^{-1}$ an der

Station 223MC. Bei 309MC lag das Maximum an der Sedimentoberfläche, bei 223MC hingegen direkt über der Redoxsprungschicht.

Typische Seep-Lebensgemeinschaften wurden nur in den sauerstoffhaltigen tiefen Bereichen in über 2000 m Wassertiefe an der Deformationsfront im Subduktionsgebiet an den Seep-Stationen 320GA und 330GA gefunden (O_2 -Konzentrationen im Bodenwasser um 200 μ M). Hier dominierten *Calyptogena*-Kolonien, vereinzelt wurden aber auch die im Sediment lebenden und oberflächlich nicht sichtbaren Muscheln der Gattung *Acharax* nachgewiesen. Röhrenwürmer (*Pogonophora*) traten an beiden Stationen im Sediment auf. Tote Vent-Makrofauna in Form von einzelnen *Calyptogena*-Muschelschalen fand sich jedoch an Station 302.

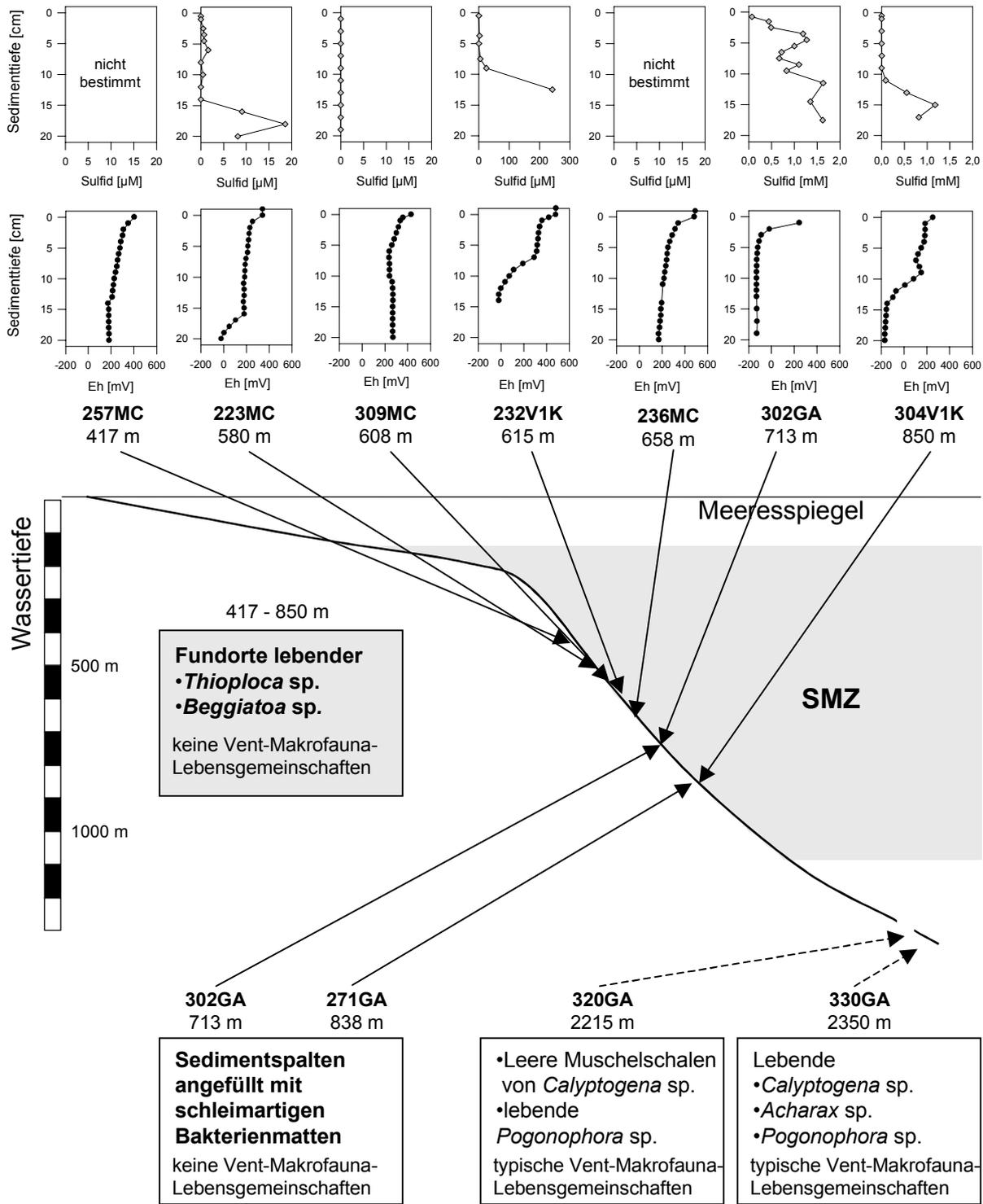


Abbildung 25. Charakterisierung Seep-beeinflußter Standorte im Makran-Akkretionskeil des Arabischen Meeres mit der Lage der Sauerstoffminimumzone (SMZ, zwischen 150 und 1100 m Wassertiefe). Die Sulfidkonzentrationen der Station 302GA wurden von N. von Mirbach (GEOMAR; Kiel) bereitgestellt. Zu den Stationen 271GA, 320GA und 330GA liegen keine Sulfid- und Eh-Profile vor.

7 Sedimente der Ostsee

Das relativ flache Binnenmeer Ostsee ist besonders geprägt durch den geringen Salzgehalt und die Bodenmorphologie von gegeneinander durch Schwellen abgegrenzte Becken (MATTHÄUS, 1996). Der Transport von organischem Material und hohe Sedimentationsraten durch die Primärproduktion führen zu einer Akkumulation von organischen Substanzen in den tiefen Becken. Durch die aerobe Mineralisierung kann es hier zum völligen Fehlen von Sauerstoff kommen. Die hydrographische Situation der Ostsee, insbesondere die Schichtung des Wasserkörpers, begünstigt durch fehlenden Wasseraustausch die Sauerstoffzehrung. Daraus resultiert eine erhöhte Sulfatreduktion mit der Produktion von Sulfid. Die Frage, welche Auswirkungen die Stagnationsperiode (1996 bis 1998) im Gotlandtief auf die Sulfatreduktion und die Bildung von Schwefelverbindungen hatte, wurde durch Probenahmen zu vier Zeitpunkten untersucht.

Zum Vergleich wurden eine anoxische Station in der Bornholmsee, zwei vorwiegend suboxische Stationen des Finnischen Meerbusens und eine oxischen Station in der Bottensee untersucht. Die Struktur der Kerne wird für jedes Sediment beschrieben, wobei die wasserreiche, weiche, flaumige Auflage, die einen hohen Anteil organischer Substanz aufweist, als „fluffy“ bezeichnet wird. Für alle Probenahmezeitpunkte sind die Nitrat- und Phosphatkonzentrationen im Porenwasser in den Datentabellen im Anhang aufgeführt.

7.1 Methodische Vergleichsuntersuchungen

Am Standort AL93 sowie teilweise an den Stationen BY15 und BY15a fanden zu allen vier Probenahmezeitpunkten Bestimmungen der löslichen Schwefelverbindungen Sulfit und Sulfid mit zwei Methoden statt, einerseits durch direkte Messung im Porenwasser durch colorimetrische Bestimmung (CLINE, 1969) und andererseits mittels vorhergehender Derivatisierung mit Monobromobiman (FAHEY und NEWTON, 1987; siehe Kapitel 4.1.2). An allen beprobten Stationen während der Ausfahrt im Oktober 1998 wurde die Sulfidkonzentration mit beiden Methoden parallel bestimmt. Die Derivatisierung erfolgte sofort nach der Porenwassergewinnung, um eine Oxidation der Schwefelverbindungen während der Probenlagerung zu verhindern.

Es stellte sich heraus, daß die reaktive Verbindung Sulfit im Porenwasser durch direkte Messung nicht nachgewiesen werden kann. Jedoch fanden sich in den derivatisierten Proben der Station AL93 unterschiedliche Konzentrationen bis zu 48 μM sowie an den anderen untersuchten Statio-

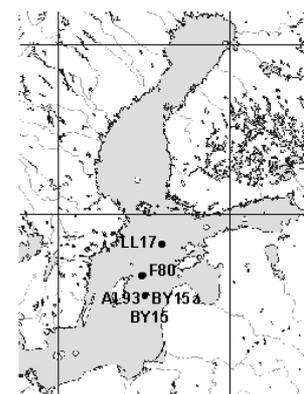
nen im Oktober 1998 Werte bis 22 μM . Vermutlich hat also die Derivatisierung die chemische Oxidation von Sulfid zu Sulfat verhindert.

Der Vergleich der Meßergebnisse zur Sulfidbestimmung aus der colorimetrischen Methode (CLINE, 1969) mit denen aus der Derivatisierung zeigte überwiegend eine gute Übereinstimmung. Beiden Methoden gemein ist eine sofortige Fixierung im Anschluß an die Porenwassergewinnung, die bei der colorimetrischen Methode mittels Zinkacetat und bei der Derivatisierung mit Monobromobiman erfolgt. Zum Vergleich mit den Werten von PODGORSEK (1998) und PODGORSEK und IMHOFF (1999) wurden Meßpunkte aus der colorimetrischen Methode in den Graphiken der Kapitel 7.2 bis 7.5 dargestellt. Die Abweichungen beider Methoden betragen höchstens 33 % (JML, LL17; Oktober 1998), lagen jedoch im allgemeinen unter 10 %.

Die auffällige Übereinstimmung von Tiefenprofilen der Thiosulfatkonzentration in unfixiertem Porenwasser und der Sulfidkonzentration läßt vermuten, daß es sich bei den hohen Thiosulfatkonzentrationen um einen Summenwert aus im Porenwasser *in situ* vorhandenem Thiosulfat und aus Sulfid, das während der Probenlagerung zu Thiosulfat oxidierte, handelt. Um die Vergleichbarkeit mit den von PODGORSEK (1998) und PODGORSEK und IMHOFF (1999) ermittelten Werten sicherzustellen, und da die Versuche, Thiosulfat mit Monobromobiman zu fixieren, unbefriedigend verliefen, wird auf die Darstellung dieser Ergebnisse verzichtet und es werden hier nur die Ergebnisse für unfixiertes Porenwasser dargestellt.

7.2 Gotlandsee

Fünf Stationen (AL93, BY15, BY15a, LL17, F80) in der Gotlandsee (Salzgehalt 12 bis 13 ‰) wurden im Zeitraum der Stagnationsperiode, die dem Salzwasser-Einstrom 1994 folgte, während vierer Ausfahrten beprobt. Das Schwergewicht der Untersuchungen lag auf den Stationen AL93, BY15 und BY15a im Gotlandtief. Hier wurde eine möglichst große Anzahl physikalisch-chemischer und mikrobiologischer Parameter bestimmt. Die mikrobielle Aktivität wurde einerseits durch Messung der dissimilatorischen Sulfatreduktionsraten sowie andererseits durch Ratenmessungen zur potentiellen Thiosulfatoxidation untersucht. Um Aufschluß über mögliche chemische und mikrobiologische Reaktionsmechanismen zu gewinnen, wurden Tiefenprofile verschiedener Schwefelverbindungen erstellt.



7.2.1 Station AL93

An der Station AL93, die im zentralen Bereich des Gotlandtiefs in etwa 240 m Wassertiefe liegt, konnte eine Zeitreihe durch vier Probenahmen (Oktober 1996, April 1997, Juni 1997 und Oktober 1998) aufgestellt werden (siehe Abbildung 26). AL93 ist hier die am intensivsten untersuchte Ostseestation.

FARBSCHICHTUNG UND STRUKTUR. Das Sediment wies in den oberen 5 cm eine äußerst wäßrige Konsistenz und grau-schwarze Färbung auf (*fluffy*-Schicht). Darunter war die Konsistenz weicher und die Färbung noch etwas dunkler; unter 20 cm trat eine Laminierung hinzu. Bereits diese Färbung und Beschaffenheit des Sedimentes ließ auf hohe organische Gehalte, fehlende Bioturbation und anoxische Verhältnisse schließen.

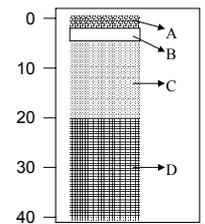
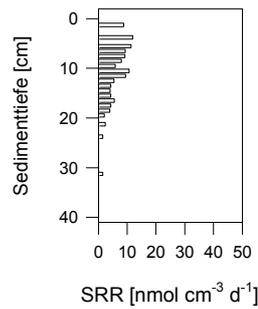
WASSERGEHALT UND GLÜHVERLUST. Der Wassergehalt war mit 89 % sehr hoch; unter 20 cm erreichten die Werte noch 76 %. Der Glühverlust im Oberflächenhorizont lag bei allen Proben über 31 %; der unterste beprobte Horizont (37,5 cm) zeigte mit 13 % die kleinsten Werte.

REDOXPOTENTIAL UND pH-WERT. Während im April 1997 die oberen 3 cm noch positive Redoxpotentiale besaßen, war das Sediment im Juni 1997 durchgehend durch negative Werte von bis zu -190 mV in 40 cm Tiefe charakterisiert. Im Oktober 1998 wies das Sediment einen starken Redoxgradienten an der Oberfläche auf ($+185$ mV bei 0 cm, bis -70 mV bei 2 cm), der mit einer kräftigen Abnahme des pH-Wertes (0,3 pH-Einheiten) einherging. Darunter zeigte der pH-Wert, wie an den anderen Probenahmezeitpunkten ab der Sedimentoberfläche, eine allmähliche Zunahme um etwa 0,3 Einheiten bis in die Tiefe von 40 cm.

SULFAT. Zu allen Probenahmezeitpunkten war ein starker Sulfatgradient ausgebildet. An der Sedimentoberfläche wurden bis zu 10,8 mM Sulfat im Porenwasser nachgewiesen, während in 37,5 cm Tiefe die Werte nur 0,7 mM (Oktober 1998) erreichten.

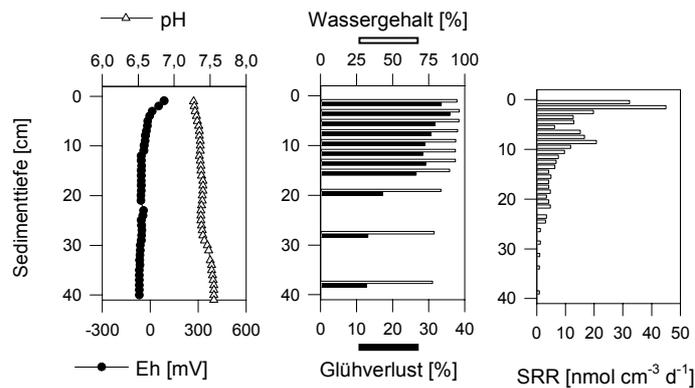
ANDERE LÖSLICHE SCHWEFELVERBINDUNGEN. Das Sediment zeigte im Oktober 1996 eine Sulfidkonzentration von 0,7 mM bereits an der Sedimentoberfläche. Die Konzentration stieg bis in 9 cm Tiefe auf 1,4 mM und verblieb dann bei diesem Wert. Die Thiosulfatkonzentration stieg ebenfalls mit der Tiefe an, wobei in 9 und 19 cm Tiefe zwei lokale Maxima auftraten. Das obere Maximum (186 μ M) lag im Bereich hoher Tetrathionatkonzentrationen, das untere (231 μ M) im Minimum der Elementarschwefelkonzentration. Tetrathionat wurde nur im Oktober 1996 und nur bis in 11 cm Tiefe gefunden, wobei das Maximum der Konzentration (11 μ M) bei 7 cm lag.

Okt. 1996

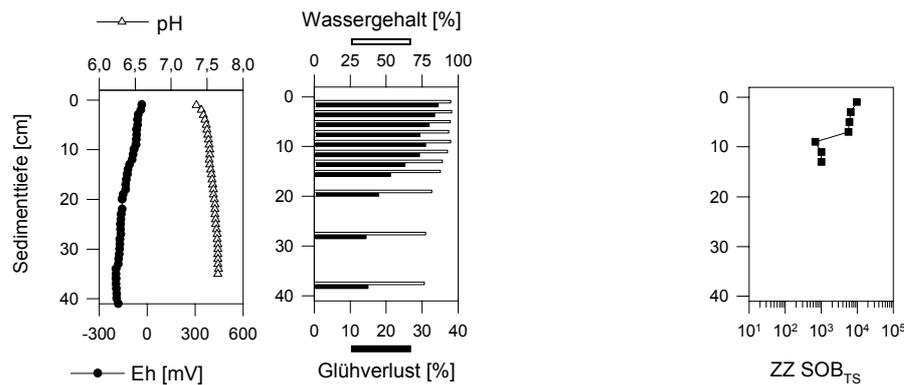


Farbschichtung und Struktur

April 1997



Juni 1997



Okt. 1998

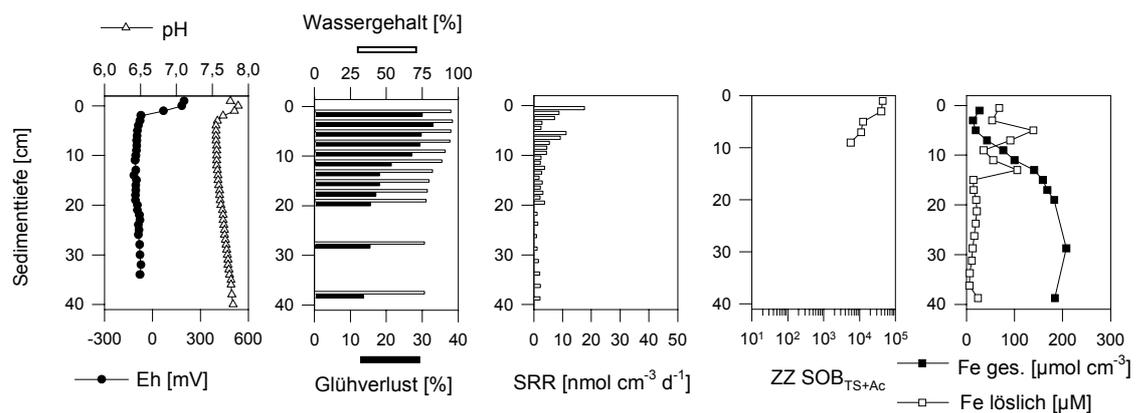
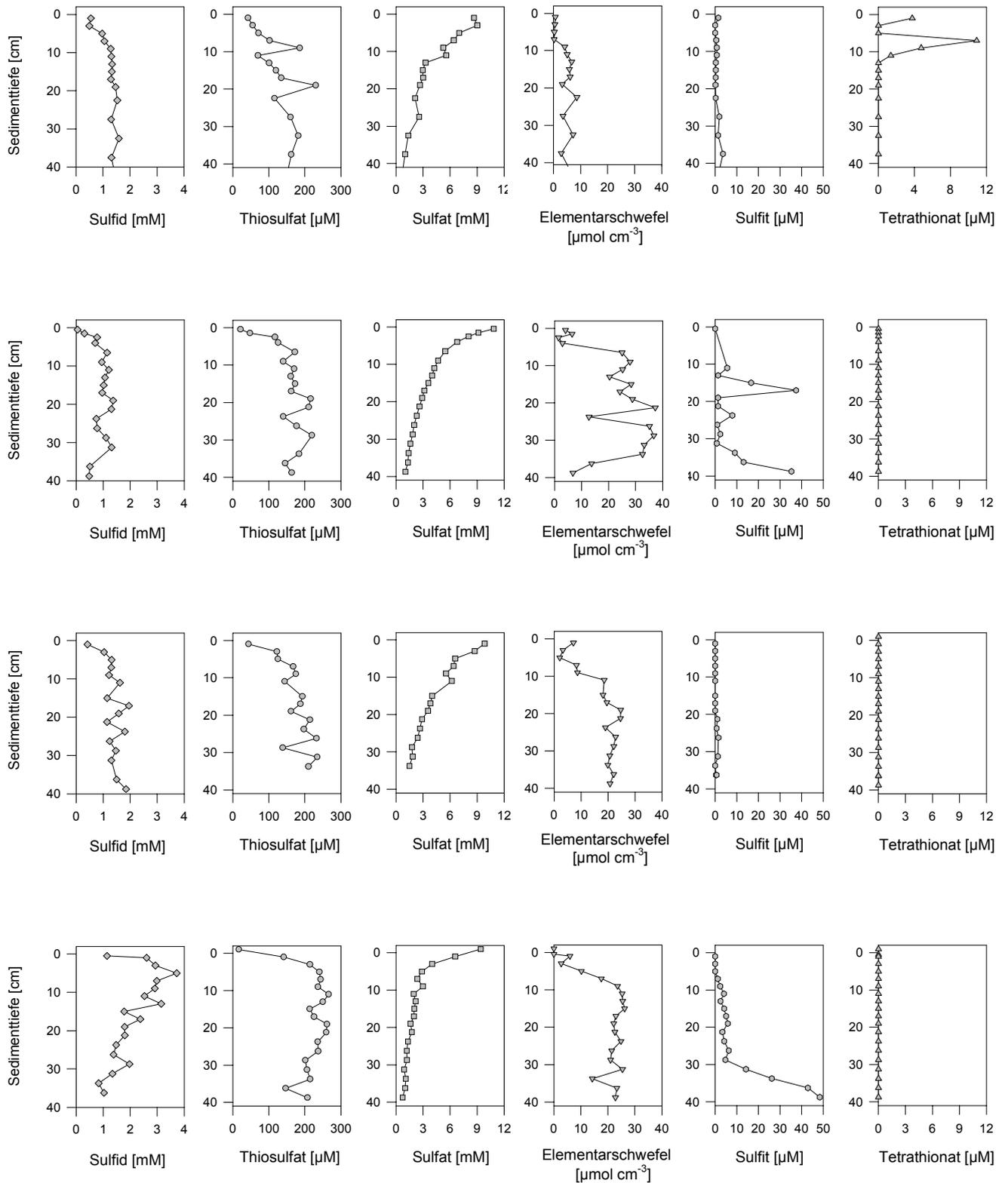


Abbildung 26. Darstellung (zweiseitig) der während der Ausfahrten im Oktober 1996, April 1997, Juni/Juli 1997 und Oktober 1998 am Standort **AL93** ermittelten Parameter. Legende zur *Farbschichtung und Struktur*: A (0–2,5 cm): sehr wäßrig, grau-schwarz *fluffy*; B (2,5–5 cm): wäßrig bis weich, grau-schwarz, *fluffy*; C (5 bis 20 cm): weich, tonig, dunkelgrau bis schwarz, homogen; D (20–40 cm): weich, tonig, dunkelgrau bis schwarz, laminiert. ZZ SOB: Zellzahlen vorwiegend autotropher (SOB_{TS}) oder vorwiegend (fakultativ) heterotropher schwefeloxidierender Bakterien (SOB_{TS+Ac}). Fe ges.: Gesamteisen.



Fortsetzung von **Abbildung 26**.

Durch die Methode der Derivatisierung mit Monobromobiman wurde erstmals Sulfit an dieser Station nachgewiesen, wobei die Konzentrationen bis 23 cm Tiefe unter $1,6 \mu\text{M}$ lagen, jedoch auf fast $4 \mu\text{M}$ in 38 cm und bis über $11 \mu\text{M}$ in 73 cm Tiefe (nicht dargestellt, siehe Anhang) stiegen. Auffallend ist die Übereinstimmung des Verlaufs der Tiefenprofile von Sulfid und Thiosulfat zu allen Probenahmezeitpunkten. Ein Anstieg der Konzentrationen mit zunehmender Tiefe zeigte sich in den oberen 10 bis 20 Zentimetern. Im Verlauf des Probenahmezeitraums nahmen die Konzentrationen insgesamt geringfügig zu. Sulfid erreichte im Oktober 1998 Konzentrationen von maximal $3,7 \text{ mM}$, Thiosulfat maximal $266 \mu\text{M}$. Sulfit wurde im Oktober 1996 und Juni 1997 nur in geringen Konzentrationen nachgewiesen (höchstens $1,5 \mu\text{M}$ im Juni 1997), zeigte dagegen im April 1997 zwei ausgeprägte Maxima um $36 \mu\text{M}$ (in 17 und 37 cm), wobei das untere Maximum im Horizont von geringeren Sulfid-, Thiosulfat- und Schwefelkonzentrationen lag. Im Oktober 1998 zeigte die Sulfitkonzentration einen leichten Anstieg von der Oberfläche bis in 30 cm Tiefe auf $4,7 \mu\text{M}$, darunter bis in 40 cm einen steilen Anstieg auf $48 \mu\text{M}$. Im April 1997 fand sich ein deutlich ausgebildetes Minimum der löslichen Schwefelverbindungen Sulfid und Thiosulfat in 23 bis 24 cm Tiefe. In der gleichen Tiefe deutete ein Minimum des Elementarschwefels auf eine Schichtgrenze des Sedimentes hin.

UNLÖSLICHE SCHWEFELVERBINDUNGEN. Die Elementarschwefelkonzentrationen lagen im Oktober 1996 bis 7 cm Tiefe unter $1 \mu\text{mol cm}^{-3}$ und schwankten im Bereich bis 40 cm Tiefe zwischen $2,9$ und $8,6 \mu\text{mol cm}^{-3}$. Es ließ sich aber im 60 bis 65 cm-Horizont ein Wert von über $20 \mu\text{mol cm}^{-3}$ nachweisen (nicht dargestellt). Bis auf ein einzelnes Minimum lagen die Konzentrationen im April 1997 zwischen 6 und 34 cm bei $30 \mu\text{mol cm}^{-3}$ mit einem höchsten Wert von $37 \mu\text{mol cm}^{-3}$. Dies sind zugleich die höchsten Konzentrationen, die bisher an diesem Standort gemessen wurden. Im darüber und darunter liegenden Sedimentbereich fanden sich Konzentrationen unter $10 \mu\text{mol cm}^{-3}$. Im Juni 1997 betrug die Konzentration des Elementarschwefels an der Oberfläche $7,2 \mu\text{mol cm}^{-3}$ und zeigte ein Minimum in 5 cm Tiefe, um darunter auf etwa gleichbleibend $21 \mu\text{mol cm}^{-3}$ anzusteigen. Im Oktober 1998 blieben die Elementarschwefelkonzentrationen unter 10 cm Tiefe bei einem Wert von $23 \mu\text{mol cm}^{-3}$.

EISEN. Die Konzentration von löslichem Eisen zeigte in der oberen Sedimentschicht bei ca. 15 cm hohe Werte und zwei deutliche Maxima in 5 cm ($139 \mu\text{M}$) und 13 cm Tiefe ($105 \mu\text{M}$). Die Konzentration an Gesamteisen zeigte dagegen von der Oberfläche bis in 20 cm eine Zunahme und erreichte in 40 cm Tiefe $200 \mu\text{mol cm}^{-3}$ ($= 706,2 \mu\text{mol g}^{-1}$ Trockengewicht; siehe Abbildung 45).

NÄHRSTOFFE. Die Konzentrationen von Nitrat im Oktober 1996 und Juni 1997 lagen zwischen $0,8$ und $5,5 \mu\text{M}$. Zu diesen Probenahmezeitpunkten zeigten sich besonders geringe Sulfitkonzentrationen und einander ähnliche Verläufe der Sulfatkonzentration. Im April 1997 und Oktober 1998 erreichten die Nitratkonzentrationen jedoch Werte von bis zu 16 bzw. $22 \mu\text{M}$.

Die Phosphatkonzentration lag meistens um etwa 20 bis 50 μM ; jedoch fand sich im Oktober 1998 eine maximale Konzentration von 125 μM (ohne Abbildung).

SULFATREDUKTION. Die Sulfatreduktionsrate zeigte im Oktober 1996 geringere Werte und zwei nur schwach ausgebildete Maxima in 3,75 cm ($12 \text{ nmol cm}^{-3} \text{ d}^{-1}$) und 10,5 cm ($11 \text{ nmol cm}^{-3} \text{ d}^{-1}$) Tiefe. Im April 1997 wurden dagegen über die gesamte Tiefe höhere Raten gemessen, wobei auch die gleichen zwei Maxima auftraten, die aber etwas verschoben in 1,5 ($45 \text{ nmol cm}^{-3} \text{ d}^{-1}$) und 8,5 cm ($21 \text{ nmol cm}^{-3} \text{ d}^{-1}$) Tiefe lagen. Sie waren im Oktober 1998 noch weiter zur Oberfläche hin verschoben (0,5 cm: $18 \text{ nmol cm}^{-3} \text{ d}^{-1}$; 5,5 cm: $11 \text{ nmol cm}^{-3} \text{ d}^{-1}$) und wiesen Werte in ähnlicher Größenordnung wie im Oktober 1996 auf.

7.2.2 Station BY15a

Die Station BY15a liegt etwa 2 Seemeilen (3,8 km) nordwestlich von der Station AL93 in einer leichten Hanglage und weist eine geringfügig geringere Wassertiefe auf (236 bis 239 m je nach Probenahme). An dieser Station wurde ebenso wie an AL93 das Sediment ausführlich beprobt und eine Zeitreihe über vier Probenahmen aufgestellt (Abbildung 28).

FARBSCHICHTUNG UND STRUKTUR. Das Sediment war im Vergleich zu AL93 von einer dünneren *fluffy*-Auflage bedeckt; darunter schlossen sich bis etwa 6,3 cm laminierte oder homogene Schichten an, während die tieferen Schichten durch eine homogene Struktur von grauer bis dunkelgrauer Farbe charakterisiert waren.

LAMINIERUNG UND SEDIMENTATIONSRATE. Die auf der Photographie des Kerns sichtbaren Laminae wurden zur Bestimmung einer Sedimentationsrate herangezogen, wobei jede Schicht als Sedimentationsergebnis eines Jahres gewertet wurde. Grundlage der Berechnung bildet die Dokumentation in Abbildung 27. Die Probe vom April 1997 zeigt unter der *fluffy*-Auflage einen laminierten Bereich von 16 mm Tiefe, der 4 deutlich abgesetzte Schichten aufweist. Darunter schließt sich ein 22 mm mächtiger homogener, nicht laminiertes Bereich an, der nach unten scharf abgesetzt in eine zweite laminierte Schicht von 25 mm Mächtigkeit mit 7 Laminae übergeht. Für den oberen laminierten Bereich errechnet sich also eine Sedimentationsrate von 4 mm yr^{-1} , für den unteren eine etwas geringere von $3,6 \text{ mm yr}^{-1}$, wobei letztere möglicherweise auf Kompaktion beruht. Die Obergrenze des homogenen Bereiches bildet nach diesen Überlegungen eine Schicht aus dem Jahre 1993, zu welchem Zeitpunkt der massive Salzwassereintrich ins Gotlandtief stattfand.

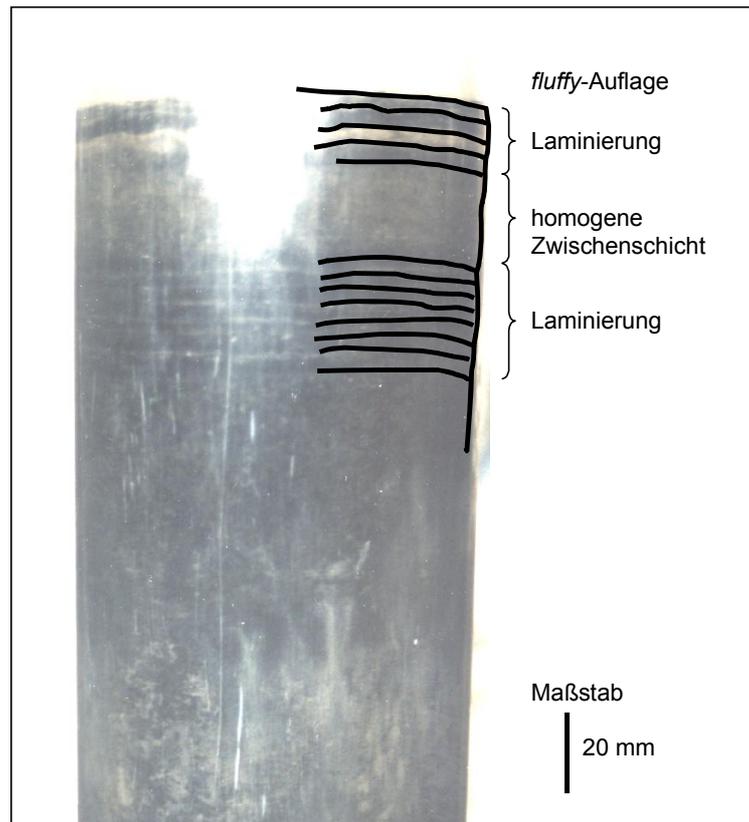


Abbildung 27. Photographie des Sedimentkernes der Station BY15a im Gotlandtief vom April 1997 und schematische Nachzeichnung der von einer homogenen Zwischenschicht unterbrochenen Laminae auf der rechten Seite.

WASSERGEHALT UND GLÜHVERLUST. Das Sediment dieser Station war durch einen ebenso hohen Wassergehalt in der obersten 2 cm-Sedimentschicht wie jenes an AL93 gekennzeichnet. Jedoch besaßen nur die obersten 5 bis 7 cm einen Wassergehalt von über 80 %, darunter fanden sich Gehalte von wenigstens 75 %. Der organische Gehalt war im oberen Sedimenthorizont am höchsten (Glühverlust von 23 oder 29 % je nach Probenahmezeitpunkt), in etwa 11 cm Tiefe am geringsten (Glühverlust von 13 bzw. 8 %) und stieg in 37,5 cm Tiefe wieder auf etwa 18 % an.

REDOXPOTENTIAL UND PH-WERT. Das Redoxpotential zeigte im April 1997 unter 5 cm negative Werte, im Juni 1997 dagegen schon ab der Sedimentoberfläche. Im Oktober 1998 waren unter 3 cm die Werte negativ mit bis zu -115 mV in größerer Tiefe. Im Juni 1997 und Oktober 1998 zeigte der pH-Wert unterhalb eines Minimums bei etwa 5 cm eine allmähliche Zunahme mit der Tiefe. Im April 1997 war diese Zunahme am stärksten und betrug 0,3 pH-Einheiten.

SULFAT. Im Gegensatz zu der Station AL93 war das Sediment der Station BY15a durch einen wesentlich geringeren Sulfatgradienten mit einer Differenz von höchstens 3,8 mM zwischen dem obersten und untersten Sedimenthorizont (40 cm) charakterisiert. Die Probenahme im Oktober

1996 zeigte, daß an dieser Station auch in über 70 cm Sedimenttiefe noch 6,6 mM Sulfat vorhanden war.

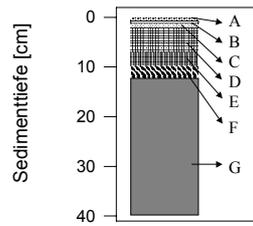
ANDERE LÖSLICHE SCHWEFELVERBINDUNGEN. Die Konzentration des gelösten Sulfids im Porenwasser erreichte nie mehr als 537 μM (Juni 1997) und lag im Bereich bis 40 cm meistens sogar unter 300 μM (Oktober 1996, April 1997, Oktober 1998). Die Profile der Sulfidkonzentrationen zeigten ein uneinheitliches Bild, lediglich für April 1997 und Oktober 1998 finden sich einander ähnliche und glatte Verläufe. Im Oktober 1996 war ab 27,5 cm mit zunehmender Tiefe ein Anstieg der Konzentration meßbar. Im Juni 1997 zeigte sich ein deutliches Minimum der Sulfidkonzentration in einer Tiefe von 22,5 cm, während maximale Werte an der Sedimentoberfläche erreicht wurden. In etwa der gleichen Tiefe zeigten auch die Profile der Nährstoffe Nitrat und Phosphat sowie etwas versetzt die Profile vom Thiosulfat und Schwefel die geringsten Werte.

Die Verläufe der Thiosulfatkonzentrationen sind denen der Sulfidkonzentrationen ähnlich und zeigten im Vergleich der Probenahmen uneinheitliche Verläufe; jedoch wurde im Oktober 1998 kein Thiosulfat mehr im Porenwasser gefunden. Sulfit wurde zu zwei Probenahmeterminen bestimmt (Juni 1997 und Oktober 1998). Es trat überwiegend zwischen 10 und 35 cm Tiefe auf, wobei die höchste Konzentration mit 4 μM im Oktober 1998 anzutreffen war. Die Tetrathionatkonzentration lag bei allen Proben unter der Nachweisgrenze.

UNLÖSLICHE SCHWEFELVERBINDUNGEN. Ebenso wie an der Station AL93 waren die Elementarschwefelkonzentrationen bei der Probe vom Oktober 1996 (mit höchstens 8,9 $\mu\text{mol cm}^{-3}$ in den obersten 40 cm) am geringsten. Auch darunter wurden bis in 75 cm Tiefe nicht mehr als 5,6 $\mu\text{mol cm}^{-3}$ erreicht. Im Juni 1997 fanden sich die höchsten Konzentrationen (25 $\mu\text{mol cm}^{-3}$) im Horizont zwischen 5 und 15 cm sowie um 35 cm. Der Horizont der höchsten Schwefelakkumulation war im Oktober 1998 nach unten in den Bereich zwischen etwa 9 und 20 cm verschoben. Im Schwefelmaximum (24 $\mu\text{mol cm}^{-3}$) in 15 cm Tiefe wurde kein Sulfit nachgewiesen.

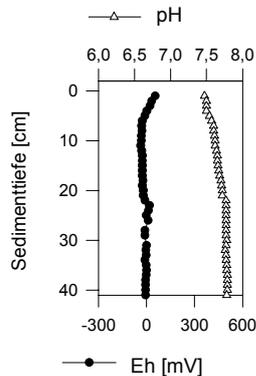
EISEN. Die Konzentrationen von löslichem Eisen schwankten über die Tiefe zwischen 20 μM und 60 μM , jedoch im Unterschied zu den AL93-Proben ohne extreme Ausschläge. Die Gesamteisengehalte zeigten bereits an der Oberfläche höhere Werte als an AL93 und stiegen bis 9 cm auf Konzentrationen um 200 $\mu\text{mol cm}^{-3}$ an. Die Konzentration lag mit bis zu 234 $\mu\text{mol cm}^{-3}$ (= 826,3 $\mu\text{mol g}^{-1}$ Trockengewicht; siehe Abbildung 45) geringfügig über der von AL93. Bei 13 cm Tiefe trat ein schwach ausgeprägtes lokales Minimum auf, das auch im Profil der löslichen Eisengehalte und in dem des Glühverlustes zu finden ist.

Okt. 1996

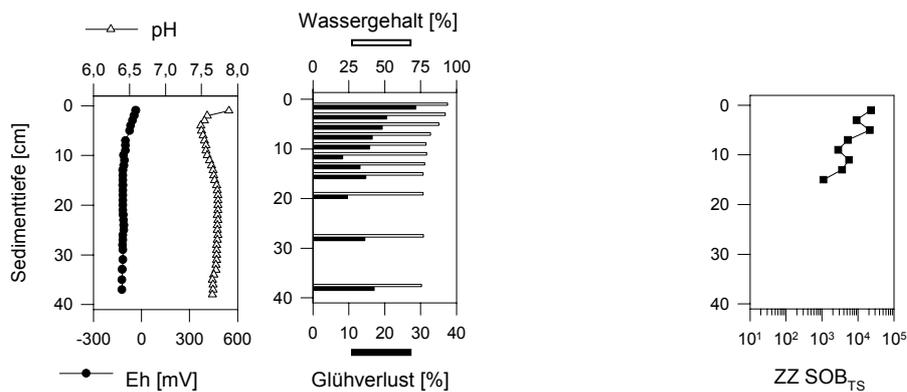


Farbschichtung und Struktur

April 1997



Juni 1997



Okt. 1998

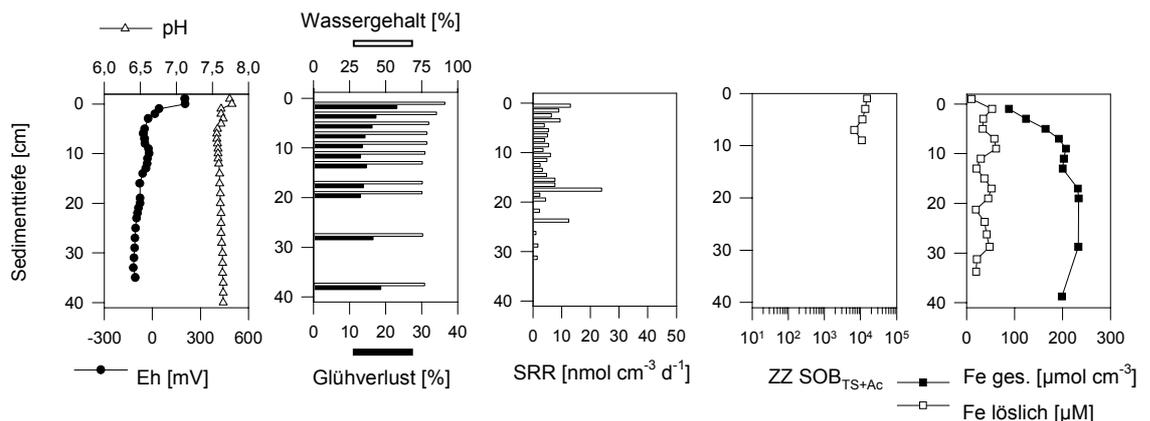
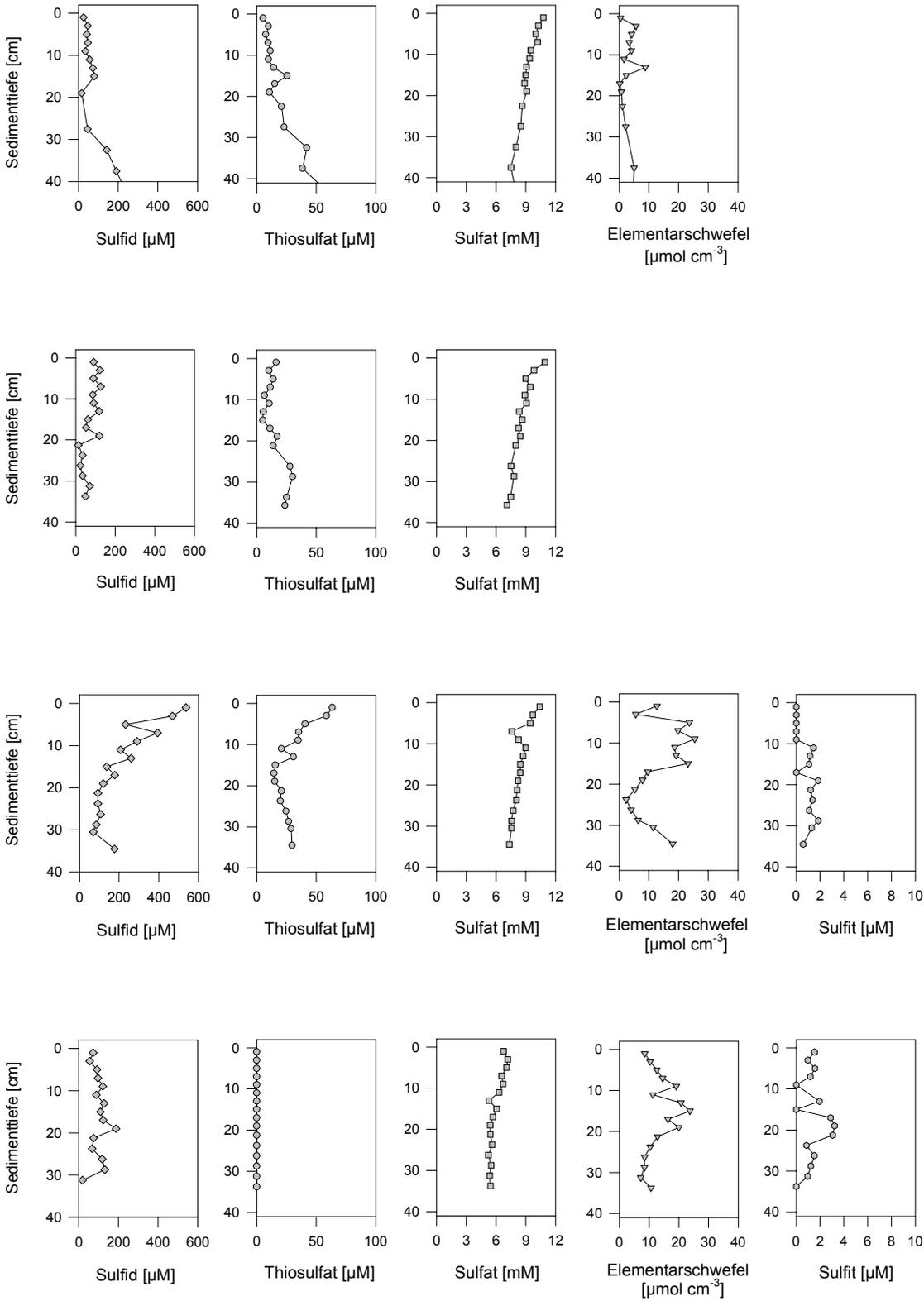


Abbildung 28. Darstellung (zweiseitig) der während der Ausfahrten im Oktober 1996, April 1997, Juni/July 1997 und Oktober 1998 am Standort **BY15a** ermittelten Parameter. Legende zur *Farbschichtung und Struktur*: A (0 bis 0,5 cm): wäßrig, grau-schwarz, *fluffy*; B (0,5–1 cm): weich, schwarz, scharf abgesetzt zu Schicht C; C (1 bis 2,2 cm): weich, hellgrau und schwarz, laminiert; D (2,2–3,8 cm): weich, grau, homogen; E (3,8–6,3 cm): weich, hellgrau und schwarz fein laminiert; F (6,3–12 cm): weich, schwarzgrau, homogen; G (12–40 cm): weich, grau bis dunkelgrau, homogen. SRR: Sulfatreduktionsraten. ZZ SOB: Zellzahlen vorwiegend autotropher (SOB_{TS}) oder vorwiegend (fakultativ) heterotropher schwefeloxidierender Bakterien (SOB_{TS+Ac}). Fe ges.: Gesamteisen.



Fortsetzung von **Abbildung 28**.

NÄHRSTOFFE. Nitrat war im Oktober 1996 nur in geringen Konzentrationen bis $3 \mu\text{M}$ nachweisbar, während zu den anderen Probenahmezeitpunkten Konzentrationen bis zu $15 \mu\text{M}$ gemessen wurden. Die Phosphatkonzentrationen schwankten uneinheitlich über die Tiefe im Konzentrationsbereich zwischen 8 und $119 \mu\text{M}$ (ohne Abbildung).

SULFATREDUKTION. Die Sulfatreduktionsraten wurden im Oktober 1998 bestimmt und waren im Tiefenprofil durch drei deutliche Maxima gekennzeichnet. Von diesen lag das erste wie bei AL93 im Oktober 1998 an der Sedimentoberfläche ($13 \text{ nmol cm}^{-3} \text{ d}^{-1}$), das zweite im Sedimenthorizont von $17,5 \text{ cm}$ ($24 \text{ nmol cm}^{-3} \text{ d}^{-1}$) und das dritte noch in 24 cm Tiefe ($12 \text{ nmol cm}^{-3} \text{ d}^{-1}$). Die größten Sulfatreduktionsraten befanden sich damit in der Sedimentschicht der höchsten Sulfit- und Sulfidkonzentrationen und hoher Elementarschwefelkonzentrationen.

7.2.3 Station BY15

Die Station BY15 liegt etwa eine Seemeile ($1,8 \text{ km}$) südwestlich von BY15a und $1,6$ Seemeilen (3 km) westlich von AL93. Unter den drei Stationen ist BY15 mit 232 m Tiefe die flachste, wobei die Tiefenunterschiede aber nur gering sind (siehe Kapitel 2.2, Abbildung 7).



Abbildung 29. Sedimentkern der Station BY15 in 232 m Wassertiefe. Die Länge des abgebildeten Sedimentbereiches beträgt ca. 18 cm .

FARBSCHICHTUNG UND STRUKTUR. Die Station BY15 (Abbildungen 29 und 30) wies in Farbschichtung und Struktur des Sedimentes Ähnlichkeiten zu BY15a (siehe Abbildung 27) auf. Unter einer wäßrigen *fluffy*-Auflage war das Sediment bis in 8 cm Tiefe laminiert (Abbildung 29). In größerer Tiefe fand sich eine überwiegend homogene Sedimentstruktur.

WASSERGEHALT UND GLÜHVERLUST. Der Wassergehalt betrug bis in 10 cm Tiefe über 80% mit dem größten Wert (94%) an der Oberfläche. Unterhalb der oberen 10 cm lagen die Wassergehalte um 77% und zeigten damit höhere Gehalte als bei BY15a. Auch der Glühverlust war mit 32% an der Oberfläche am höchsten und lag damit über dem an den anderen Stationen der Gotlandsee. Während das Minimum des Glühverlustes in 28 cm Tiefe (11%) gefunden wurde, waren unter 13 cm Tiefe die Glühverluste mit $13\text{--}14 \%$ in etwa gleich zu denen bei BY15a.

REDOXPOTENTIAL UND PH-WERT. Im April 1997 wurden ab 5 cm Tiefe negative Potentiale gemessen, die bis in 40 cm Tiefe -150 mV erreichten. Dagegen wurde im Oktober 1998 bereits ab 2 cm ein negatives Redoxpotential bestimmt, welches aber nur bis -27 mV in 40 cm Tiefe zurückging.

SULFAT. Die Abnahme der Sulfatkonzentration von der Sedimentoberfläche bis in 40 cm Tiefe betrug 3 bis 4 mM. Dieser Gradient ist ähnlich wie der bei BY15a.

ANDERE LÖSLICHE SCHWEFELVERBINDUNGEN. Die Sulfidkonzentration im April 1997 beschrieb im Tiefenprofil einen deutlich ausgebildeten Peak in 7 cm Tiefe ($266 \mu\text{M}$); darunter nahm die Konzentration mit schwankenden Werten wieder ab. Im Oktober 1998 waren die Sulfidkonzentrationen mit Schwankungen zwischen 154 und $532 \mu\text{M}$ über das gesamte Tiefenprofil höher. Die Thiosulfatkonzentration erreichte zu beiden Probenahmezeitpunkten mit Schwankungen bis $59 \mu\text{M}$. Die höchste Sulfitkonzentration war im April 1997 mit $8 \mu\text{M}$ in 9 cm Tiefe als Peak anzutreffen. Dagegen war im Oktober 1998 Sulfit mit höchsten Werten bei $7 \mu\text{M}$ in allen Tiefen bis auf die Oberflächenschicht vorhanden. Tetrathionat fand sich im Porenwasser nicht.

UNLÖSLICHE SCHWEFELVERBINDUNGEN. Wie beim Sulfit befand sich im April 1997 ebenfalls im 9-cm-Horizont ein Maximum der Elementarschwefelgehalte mit einer Konzentration von $23 \mu\text{mol cm}^{-3}$. Ein zweites Maximum der Elementarschwefelkonzentration von $26 \mu\text{mol cm}^{-3}$ fand sich in 19 cm; in 11 und 23 cm Tiefe befanden sich deutliche Minima. Das Tiefenprofil zeigte damit einen ähnlichen Verlauf wie das an der Station BY15a, jedoch waren die Extremwerte ausgeprägter.

EISEN. Die Konzentrationen löslichen Eisens schwankten zwischen 6 und $165 \mu\text{M}$ und besaßen mehrere scharf ausgeprägte Maxima.

NÄHRSTOFFE. Die Nitratkonzentrationen beider Probenahmen schwankten im Tiefenprofil zwischen 3 und $25 \mu\text{M}$. Die Werte der Phosphatkonzentrationen im April 1997 und Oktober 1998 lagen beide in der gleichen Größenordnung zwischen 14 und $60 \mu\text{M}$, jedoch mit starken Schwankungen im Tiefenprofil (ohne Abbildung).

SULFATREDUKTIONSRATEN. Die Sulfatreduktionsraten wurden im April 1997 bestimmt. Es zeigte sich, daß dieser Standort durch hohe Sulfatreduktionsaktivität gekennzeichnet war, was durch über die oberen 9 cm integrierte Raten von $12,86 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ zum Ausdruck kommt. Diese Raten sind fünfmal so hoch wie die zum gleichen Zeitpunkt an AL93 bestimmten und fast zehnmal so hoch wie jene an BY15a. Im Tiefenprofil zeigten sich zwei Maxima, von denen eines in 2,5 cm Tiefe ($214 \text{ nmol cm}^{-3} \text{ d}^{-1}$) liegt und das andere in 7,5 cm ($313 \mu\text{mol cm}^{-3} \text{ d}^{-1}$). Im Sedimentbereich der hohen Sulfatreduktionsraten fanden sich zum Probenahmezeitpunkt auch die größten Werte der Elementarschwefelakkumulation und die höchsten Sulfidkonzentrationen.

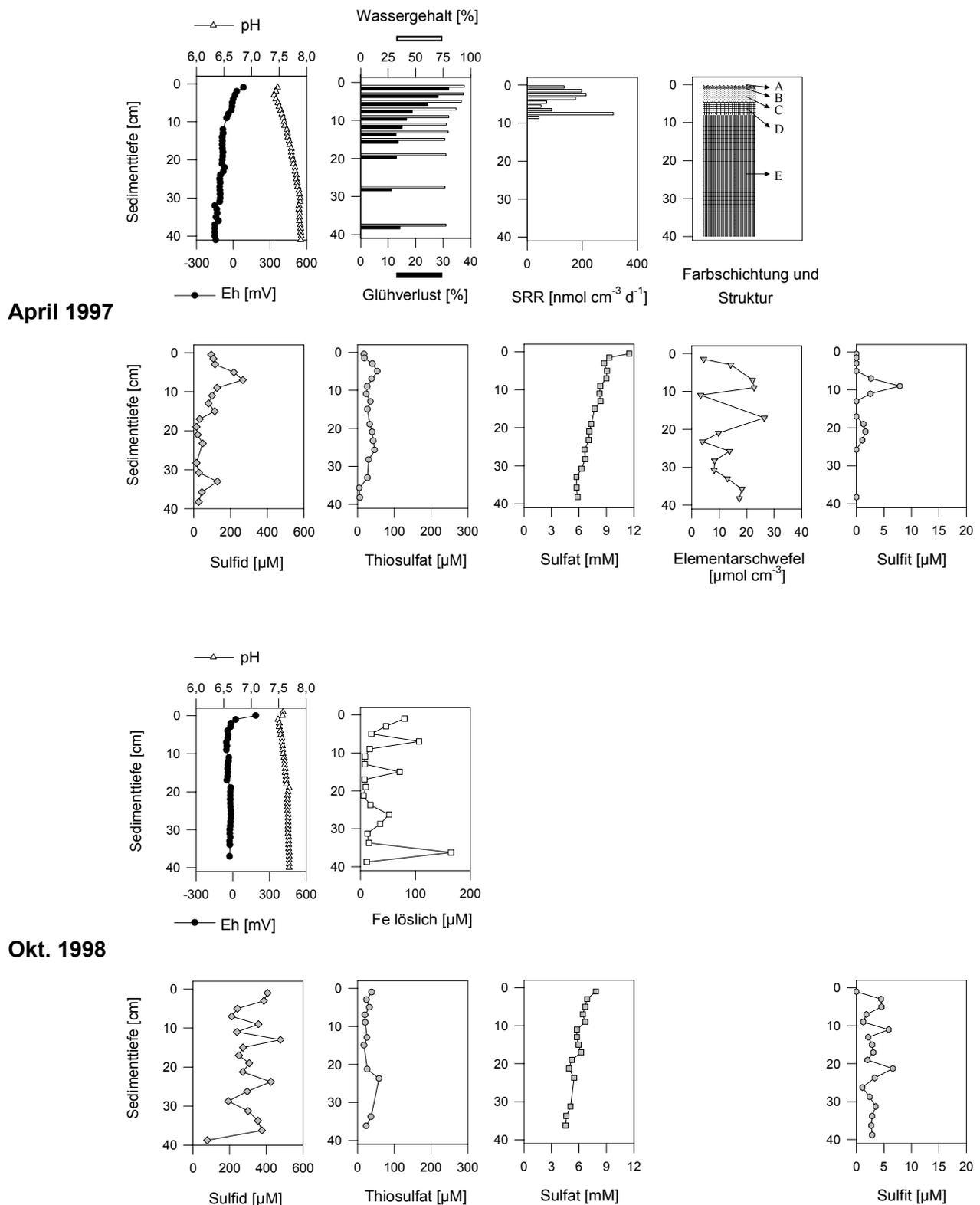


Abbildung 30. Darstellung der während der Ausfahrten im April 1997 (oben) und Oktober 1998 (unten) am Standort **BY15** ermittelten Parameter. Legende zur *Farbschichtung und Struktur*: A (0–0,75 cm): wäßrig, schwarz, *fluffy*; B (0,75–1 cm): weich, tonig, hellgrau, homogen; C (1–4,5 cm): weich, tonig, dunkelgrau bis schwarz, laminiert; D (4,5–8 cm): weich, grau, laminiert; E (8–40 cm): fester als die anderen Schichten, grau bis dunkelgrau, homogen. SRR: Sulfatreduktionsraten.

7.2.4 Station F80

Die Station F80 befindet sich im Fårötief, das ähnlich wie das Gotlandtief durch längerfristig anoxische Verhältnisse während Stagnationsperioden charakterisiert ist. Der Salzgehalt ist im Vergleich zum Gotlandtief geringfügig niedriger (12 ‰).

FARBSCHICHTUNG UND STRUKTUR. Das Sediment war von einer wäßrigen schwarzen *fluffy*-Auflage bedeckt und zeigte insgesamt eine weiche Konsistenz (Abbildung 31). Eine Laminierung war bis in 20 cm Tiefe anzutreffen. In noch tieferen Schichten fand sich eine graue Färbung und homogene Struktur des Sedimentes.

WASSERGEHALT UND GLÜHVERLUST. Der Wassergehalt lag bis in 15 cm Tiefe bei über 90 %; der Glühverlust zeigte Werte zwischen 30 % an der Oberfläche und 23 % in 15 cm Tiefe und nahm darunter rasch ab auf 12 % in 25 cm Tiefe.

REDOXPOTENTIAL UND PH-WERT. Ab einer Tiefe von 1–10 cm traten zu allen Probenahmezeitpunkten negative Redoxpotentiale auf. Im Oktober 1998 wurde das niedrigste Potential mit -126 mV gemessen. Der pH-Wert nahm zu allen Probenahmezeitpunkten bis wenigstens zur Beprobungstiefe von 40 cm zu, wobei die Differenz im April und Juli 1997 etwa 0,3 pH-Einheiten und im Oktober 1998 0,5 pH-Einheiten betrug.

SULFAT. Die Sulfatkonzentration wies im Tiefenverlauf starke Gradienten auf. Im April 1997 und Oktober 1998 wurde eine Abnahme von 9 mM gemessen; dabei lag die Konzentration im April 1997 ab 29 cm und im Oktober 1998 ab 19 cm unter 1 mM.

ANDERE LÖSLICHE SCHWEFELVERBINDUNGEN. Die Konzentrationen von Sulfid erreichten fast die Höhe der Werte an AL93. Im April 1997 waren die Konzentrationen ab etwa 10 cm Tiefe bei 0,8 mM im Tiefenprofil etwa gleichbleibend. Einen ähnlichen Verlauf wie Sulfid zeigte die Thio-sulfatkonzentration mit einem maximalen Wert von 205 μ M. Dagegen konnten im Oktober 1998 etwas höhere Sulfidkonzentrationen um 1,3 mM ermittelt werden (max. 2,1 mM), die unter 20 cm vermutlich als Folge der geringen Sulfatkonzentration und damit limitierten Sulfatreduktion eine abnehmende Tendenz zeigten. Zu diesem Probenahmezeitpunkt zeigte die Thiosulfat- ebenso wie die Sulfidkonzentration einen raschen Anstieg mit zunehmender Tiefe (max. 217 μ M in 13 cm) und eine Abnahme in größerer Tiefe. Sulfit war erst ab einer Tiefe von 19 cm in Konzentrationen über 5 μ M nachweisbar und erreichte maximal 18 μ M. Die Tetrathionatkonzentration lag an der Station F80 unter der Nachweisgrenze.

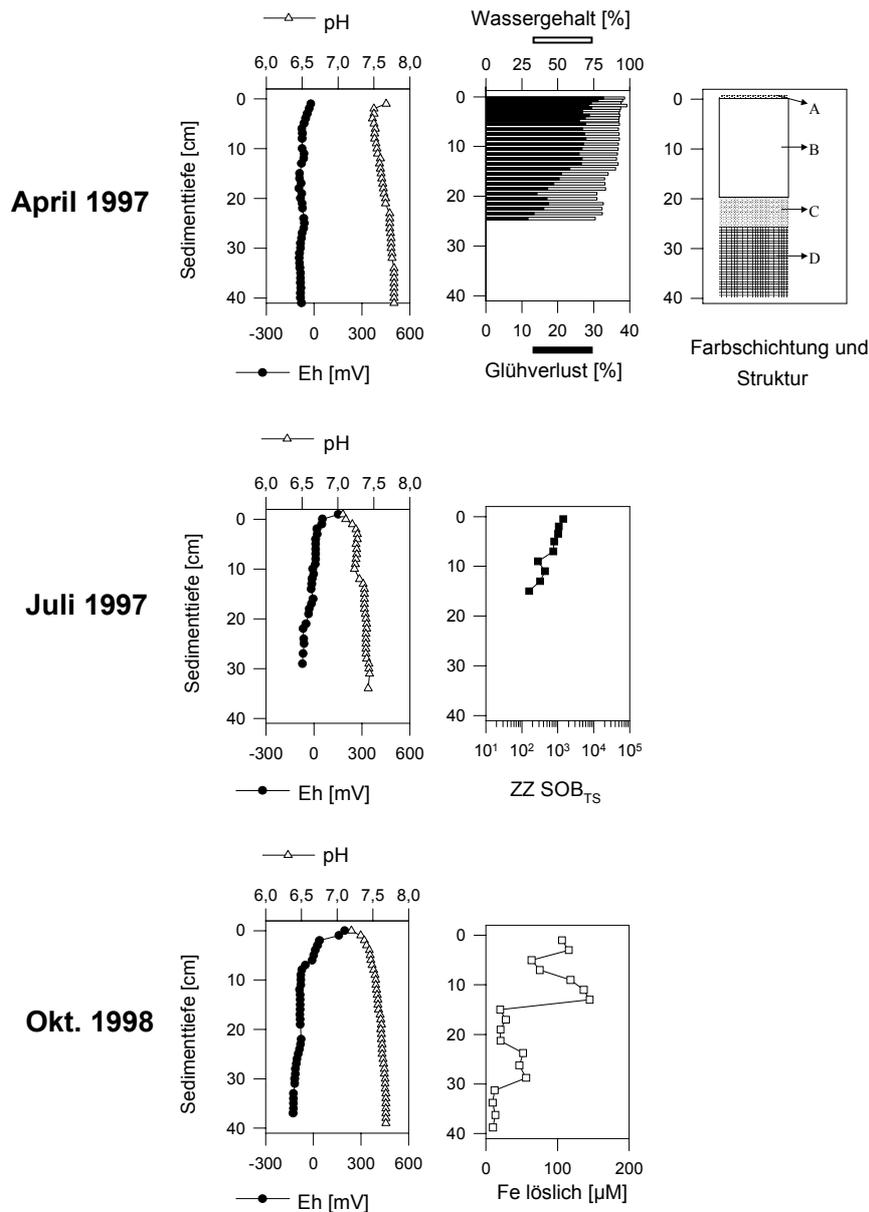
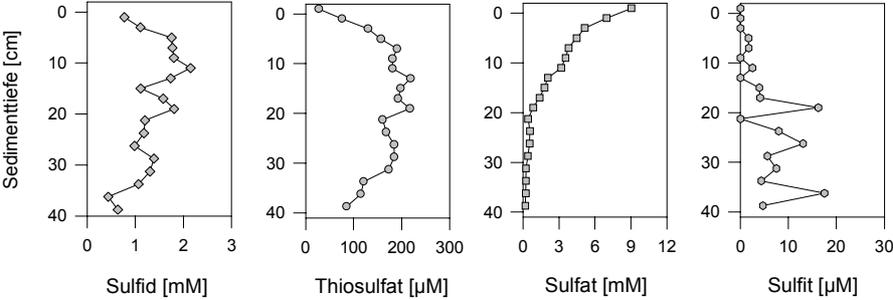
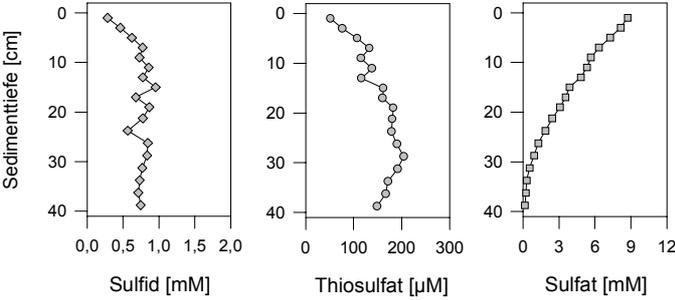


Abbildung 31. Darstellung (zweiseitig) der während der Ausfahrten im April 1997 (oben), Juni/Juli 1997 (Mitte) und Oktober 1998 (unten) am Standort **F80** ermittelten Parameter. Die Daten für den Wassergehalt und den Glühverlust wurden von Gunnar Edlund, Universität Stockholm (Schweden) zur Verfügung gestellt. ZZ SOB_{TS}: Zellzahl vorwiegend autotropher schwefeloxidierender Bakterien. Legende zur *Farbschichtung und Struktur*: A (0–0,5 cm): wäßrig, schwarz, *fluffy*; B (0,5–20 cm): weich, tonig, dunkelgrau, laminiert; C (20–26 cm): fester als B, tonig, grau, homogen; D (26–40 cm): fest, tonig, dunkelgrau, homogen.



Fortsetzung von **Abbildung 31**.

EISEN. Die Gehalte an löslichem Eisen waren am Standort F80 in den obersten 13 cm besonders hoch (max. 136 μM), doch fand sich auch zwischen 24 und 29 cm ein Horizont hoher Konzentrationen (um 53 μM), während darunter nur noch geringe Werte (um 10 μM) nachgewiesen wurden. NÄHRSTOFFE. Im April 1997 schwankten die Nitratkonzentrationen mit der Tiefe nur wenig zwischen 7 und 10 μM . Dagegen fanden sich im Oktober starke Schwankungen mit Konzentrationen zwischen 3 und 21 μM . Die Phosphatkonzentrationen stiegen mit der Tiefe tendenziell an. Es wurden Konzentrationen von 126 μM im April 1997 und 68 μM im Oktober 1998 erreicht (ohne Abbildung).

7.2.5 Station LL17

Diese Station ist der nördlichste der untersuchten Standorte in der Gotlandsee, liegt aber ebenfalls in einer Senke mit anoxischen Verhältnissen. Die Wassertiefe betrug je nach Probenahme (siehe Kapitel 2.2, Tabelle 2) 174 bis 206 m; die Salzgehalte lagen bei 11 ‰.

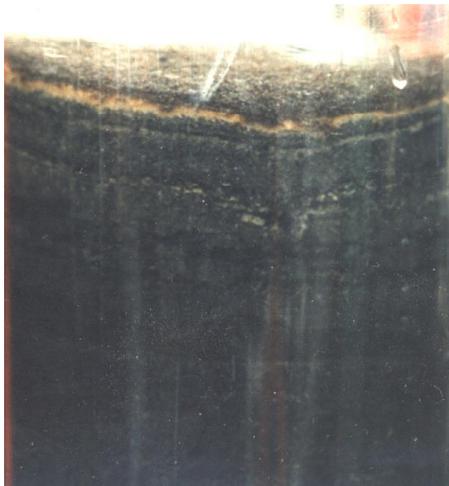


Abbildung 32. Ausschnitt eines Sedimentkerns der Station LL17 in 174 m Wassertiefe vom April 1997. Die Länge des abgebildeten Sedimentbereiches beträgt ca. 8 cm. Das rostbraune Band nahe der Sedimentoberfläche ist vermutlich mit Eisenhydroxiden oder -oxiden angereichert.

FARBSCHICHTUNG UND STRUKTUR. Die Sedimentauflage war flockig und besaß unter einer dünnen graubraunen Schicht eine abgesetzte, vermutlich mit Eisenhydroxiden oder -oxiden angereicherte, auffallend rostbraune Lage (Abbildung 32). Bis in 7 cm Tiefe schloß sich nach unten unter einer dunkelgrauen homogenen Schicht eine laminierte Schicht an. In größerer Tiefe wies das Sediment eine graue Farbe und eine homogene Struktur auf (Abbildung 33).

WASSERGEHALT UND GLÜHVERLUST. Die oberen 7 cm waren durch Wassergehalte über 80 % mit Maximalwerten von 90 % an der Sedimentoberfläche gekennzeichnet. In tieferen Schichten lagen die Gehalte um 70 %. Diese Tendenz zeichnete der Glühverlust nach, der oberhalb 7 cm Tiefe bei wenigstens 15 % lag und ein Maximum von 24 % zeigte. In größerer Tiefe waren Werte um 10 % anzutreffen. Die Änderung der

Wassergehalte und Glühverluste in 7 cm Tiefe ging einher mit dem Schichtwechsel der laminierten Schicht C zur homogenen Schicht D.

REDOXPOTENTIAL UND pH-WERT. An der Sedimentoberfläche wurden immer positive Redoxpotentiale gemessen (+100, +118 und +167 mV), während in der Tiefe negative Werte bis -191 mV (Juli 1997) anzutreffen waren. Die pH-Profile zeigten zu allen Probenahmezeitpunkten ihr Minimum an der Sedimentoberfläche und in der Tiefe einen Durchschnittswert um 7,6.

SULFAT. Die Sulfatkonzentration nahm zu allen drei Probenahmezeitpunkten mit einem starken Gradienten mit der Tiefe ab. Es wurden im April 1997 ab 21 cm Konzentrationen unter 1 mM gemessen, während zum Zeitpunkt Juli 1997 bereits ab 9 cm und im Oktober 1998 ab 17 cm solche geringen Konzentrationen erreicht wurden.

ANDERE LÖSLICHE SCHWEFELVERBINDUNGEN. Die geringen Sulfatkonzentrationen in der Tiefe gingen im Juli 1997 und Oktober 1998 einher mit einer Abnahme der Sulfidkonzentration; dagegen verblieben die Gehalte an Sulfid im April 1997 mit zunehmender Tiefe bei 0,5 mM. Dessen höchste Konzentrationen lagen im Juli 1997 bei 1,2 mM und im Oktober 1998 bei 1,5 mM. Die Thiosulfatkonzentration erreichte zu den drei Probenahmezeitpunkten die größten Werte (153 bis 209 μM) im Bereich zwischen 17 und 21 cm. Die Thiosulfat-Tiefenprofile zeigen kein einheitliches Bild; nur das Profil vom Juli 1997 ist dem der Sulfidkonzentrationen auffallend ähnlich. Die Sulfitkonzentration unterlag mit der Tiefe starken Schwankungen, wobei das größte Maximum (21 μM) bei 7 cm auftrat. An allen drei Probenahmezeitpunkten wurde wie sonst nur noch bei der Station AL93 Tetrathionat im Porenwasser nachgewiesen; jedoch fand es sich nur in bestimmten, scharf abgesetzten Sedimenthorizonten mit geringen, in der Zeitreihe der Probenahmen von 3,5 auf maximal 8 μM zunehmenden Konzentrationen. Im April 1997 lag ein Horizont der Tetrathionatakkumulation in 21 cm Tiefe in der Schicht des höchsten Thiosulfatgehaltes, aber geringer Sulfidkonzentrationen. Dagegen fand sich im Juli 1997 und Oktober 1998 ein solcher Horizont in 36 cm, wo zu beiden Probenahmezeitpunkten nur geringe Sulfat-, Sulfid-, Thiosulfat-, und, soweit nachgewiesen, Sulfitkonzentrationen vorhanden waren.

UNLÖSLICHE SCHWEFELVERBINDUNGEN. Eine Analyse der Elementarschwefelkonzentration fand zum Zeitpunkt Oktober 1998 für die obersten 9 cm des Sedimentes statt. Die höchste Konzentration fand sich dabei mit 5,8 $\mu\text{mol cm}^{-3}$ an der Oberfläche; daneben zeigte sich ein Peak in 5,5 cm Tiefe, der mit dem Maximum der Sulfidkonzentration in diesem Horizont korrespondierte.

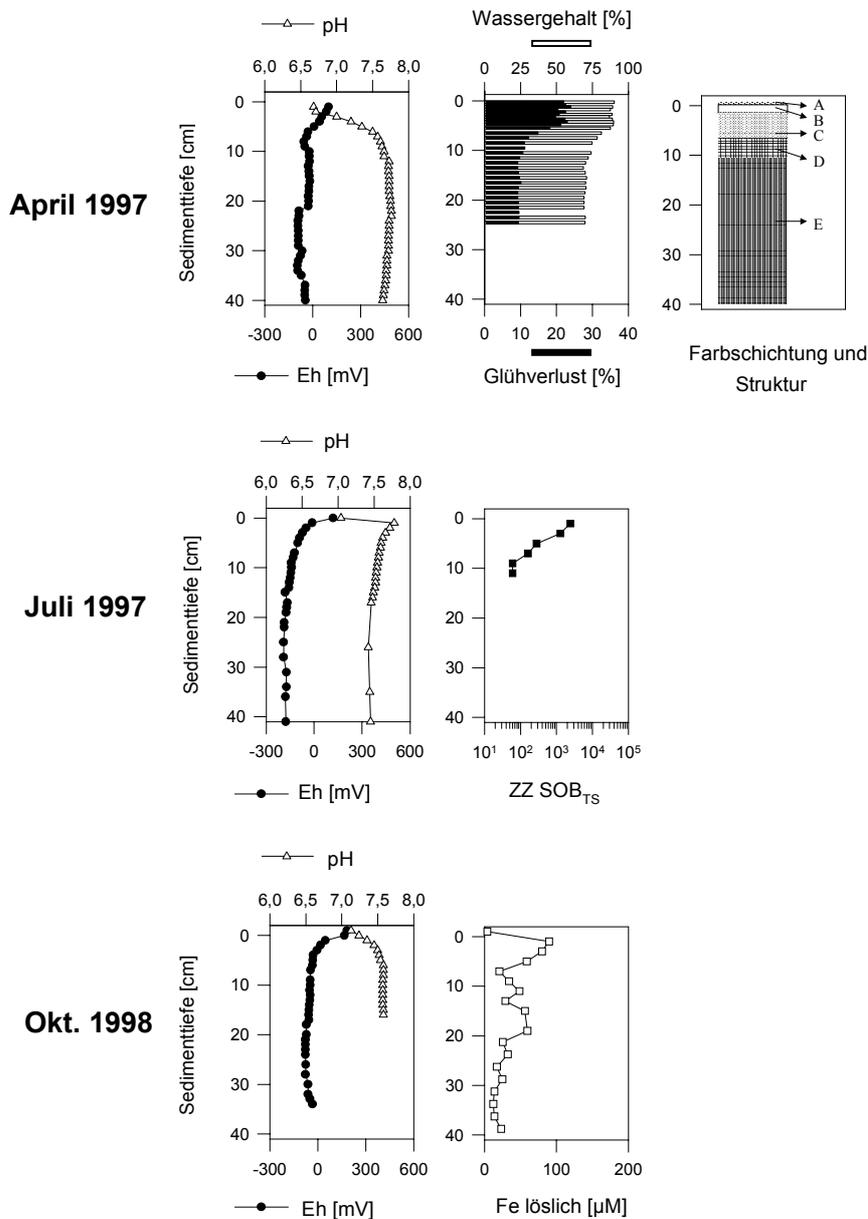
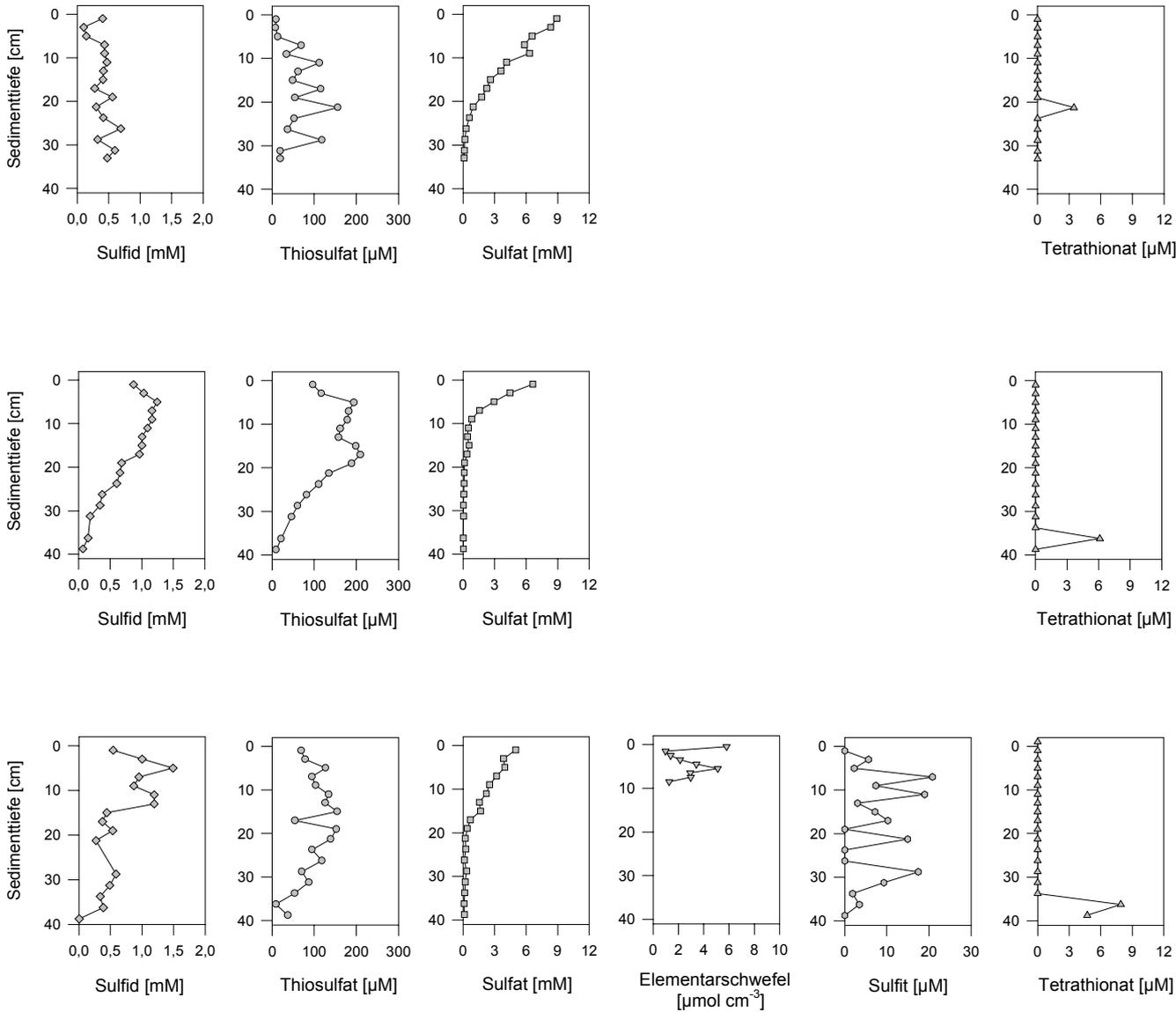


Abbildung 33. Darstellung (zweiseitig) der während der Ausfahrten im April 1997 (oben), Juni/Juli 1997 (Mitte) und Oktober 1998 (unten) am Standort **LL17** ermittelten Parameter. Die Daten für den Wassergehalt und den Glühverlust wurden von Gunnar Edlund, Universität Stockholm (Schweden) zur Verfügung gestellt. ZZ SOB_{TS}: Zellzahl vorwiegend autotropher schwefeloxidierender Bakterien. Legende zur *Farbschichtung und Struktur*: A (0–0,4 cm): 0–0,2 cm: wäßrig, graubraun, *fluffy*; 0,2 bis 0,4 cm: weich, rostbraun, flockig; B (0,4–2 cm): weich, dunkelgrau, homogen, scharf von Schicht C abgesetzt; C (2–7 cm): weich, dunkelgrau und schwarz laminiert; D (7–11 cm): weich, grau, homogen; E (11–40 cm): fester als D, dunkelgrau, homogen.



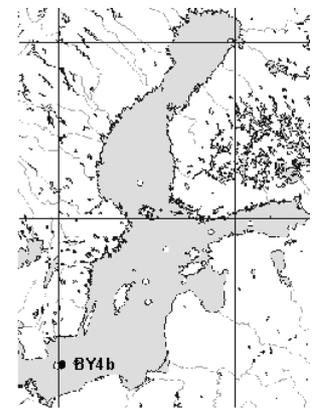
Fortsetzung von **Abbildung 33**.

EISEN. An der Sedimentoberfläche fand sich die höchste Konzentration von löslichem Eisen ($90 \mu\text{M}$). Das Tiefenprofil zeigte ein dem Profil der Sulfidkonzentration ähnlichen Verlauf. Die hohen Eisenkonzentrationen befinden sich damit in der Schicht des steilen Sulfatgradienten und damit der hohen Sulfatreduktionsaktivität.

NÄHRSTOFFE. Die Nitratkonzentrationen schwankten mit der Tiefe zwischen 0 und $32 \mu\text{M}$. Die Konzentration von Phosphat zeigte zu allen Probenahmezeitpunkten mit der Tiefe eine schwach zunehmende Tendenz mit Schwankungen im Bereich zwischen 0 und $84 \mu\text{M}$ (ohne Abbildung).

7.3 Bornholmsee

Wegen der Nähe zum Nordseeübergang ist in der Bornholmsee der Salzgehalt des Wassers im Vergleich zu den anderen untersuchten Ostseestandorten höher (etwa 16 bis 17 ‰). Es fanden sich im Sediment reduzierte Verhältnisse bei 90 m Wassertiefe.



7.3.1 Station BY4b

Die Station BY4b wurde nur im Oktober 1998 beprobt.

FARBSCHICHTUNG UND STRUKTUR. Unter einer sehr dünnen *fluffy*-Auflage waren bis in 3 cm Tiefe laminierte Schichten anzutreffen, darunter wurde die Laminierung undeutlicher und es herrschte eine homogene Struktur und graue Farbe vor (Abbildung 34).

REDOXPOTENTIAL UND PH-WERT. Während das Redoxpotential an der Sedimentoberfläche $+48 \text{ mV}$ betrug und in 1 cm Tiefe bereits einen negativen Wert zeigte, ging es mit zunehmender Tiefe zurück und verblieb ab 11 cm (homogene Schicht F) bei etwa -140 mV . Das Tiefenprofil des pH-Wertes zeigte einen dem Redoxpotential spiegelbildlichen Verlauf. Es war ein Anstieg bis in 4 cm Tiefe zu verzeichnen; darunter lagen die Werte gleichbleibend bei 7,6 bis 7,7.

SULFAT. Die Sulfatkonzentration betrug an der Oberfläche 10 mM und nahm bis in 39 cm Tiefe auf $90 \mu\text{M}$ ab.

ANDERE LÖSLICHE SCHWEFELVERBINDUNGEN. Das Sediment war durch eine hohe, mit der Tiefe noch zunehmende Sulfidkonzentration, die in 31 cm Tiefe mit $2,1 \text{ mM}$ ihren größten Wert erreichte, gekennzeichnet. Das Tiefenprofil der Thiosulfatkonzentration zeigten einen dem Sulfidprofil ähnlichen Verlauf (max. $256 \mu\text{M}$). Sulfit war erst ab einer Tiefe von 11 cm (Schicht F)

im Porenwasser vorhanden und stieg im Bereich unter 19 cm auf 8 μM an. Tetrathionat wurde nicht gefunden (ohne Abbildung).

EISEN. Die Konzentration von löslichem Eisen betrug zwischen 5 und 33 μM mit geringen Schwankungen.

NÄHRSTOFFE. Die Nitratkonzentrationen zeigten im Tiefenprofil einen schwankenden Verlauf. Es fanden sich Werte im Bereich zwischen 2 und 10 μM , die damit unter denen des Bodenwassers (12 μM) lagen. Die Phosphatkonzentration zeigte mit der Tiefe eine leichte Zunahme mit Werten zwischen 16 und 44 μM (ohne Abbildung).

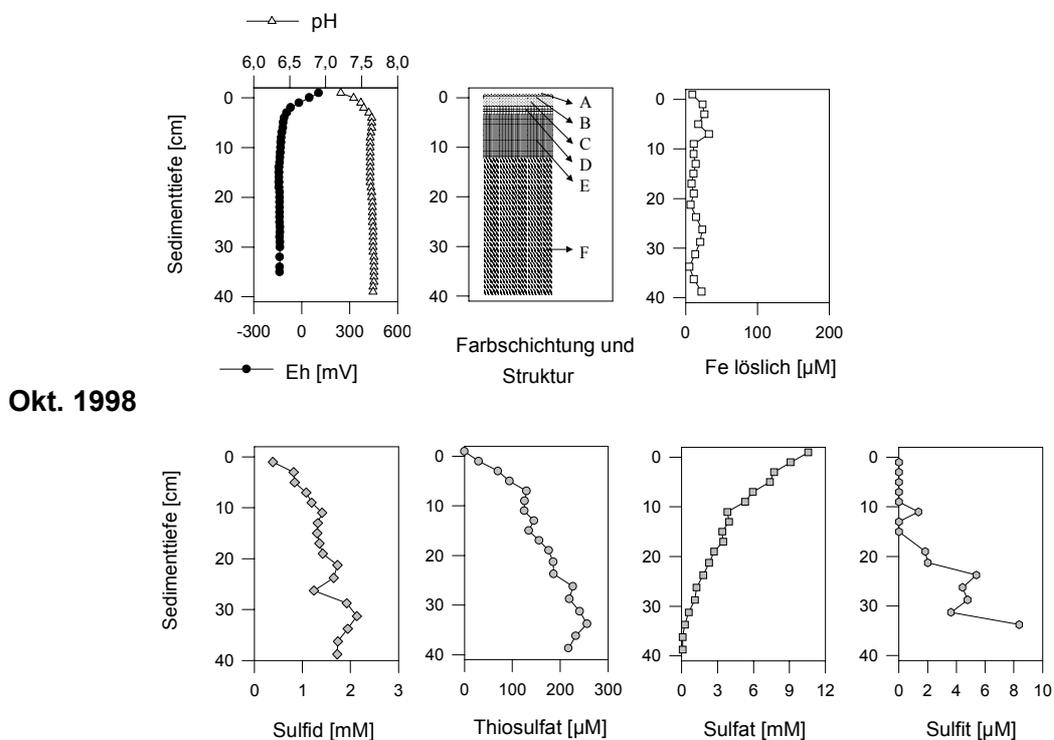
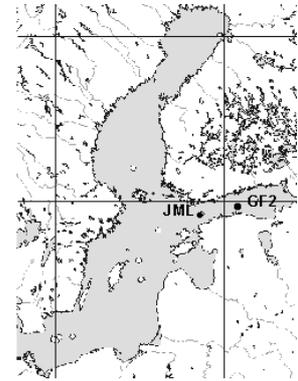


Abbildung 34. Darstellung der während der Ausfahrt im Oktober 1998 am Standort **BY4b** ermittelten Parameter. Legende zur *Farbschichtung und Struktur*: A (0–0,4 cm): 0–0,2 cm flockig, schwarz, *fluffy*; 0,2–0,4 cm weich, hellbraun bis hellgrau laminiert; B (0,4–0,6 cm): weich, schwarz, homogen; C (0,6 bis 1,4 cm): weich, braun und hellgrau laminiert; D (1,4–3 cm): weich, schwarz und grau laminiert; E (3–12 cm): weich, grau mit schwarzen dünnen Lagen durchsetzt; F (12–40 cm): fester als E, grau, homogen.

7.4 Finnischer Meerbusen

Die Stationen JML und GF2 im Finnischen Meerbusen werden aufgrund der großen Entfernung zum Nordseeübergang nicht mehr von Nordseewassereinbrüchen erreicht, sondern sind eher durch Flußwasserzufuhr und Bodenmorphologie geprägt. Die Salzgehalte sind daher im Vergleich zu den Stationen der Gotlandsee geringer (6 bis 8 ‰). Die Station JML liegt im Eingang und GF2 im Zentrum des Meerbusens. Beide besitzen etwa die gleiche Wassertiefe von 80 m. In den Abbildungen 35 und 36 sind alle untersuchten Parameter zu den drei Probenahmen (April 1997, Juni/Juli 1997, Oktober 1998) im Vergleich dargestellt.



7.4.1 Station JML

FARBSCHICHTUNG UND STRUKTUR. Das Sediment dieser Stationen war durch eine auffallende Schichtung gekennzeichnet, was auf eine nur geringe Bioturbation hindeutet. Direkt auf der Oberfläche des Sedimentes lag eine hellbraune, vermutlich oxidierte Schicht aus Eisenoxiden, darunter eine deutlich abgesetzte schmale schwarzbraune Schicht. In größerer Tiefe schlossen sich laminierte Schichten an. Die hellbraune Sedimentfärbung war bis in 4 cm Tiefe vorhanden und gab damit Hinweise auf einen oxidierten Zustand.

WASSERGEHALT UND GLÜHVERLUST. Diese oxidierte Sedimentschicht war durch hohe organische Gehalte (Glühverlust von 16 %) und sehr hohe Wassergehalte (88 bis 90 %) gekennzeichnet.

REDOXPOTENTIAL UND pH-WERT. Zu allen Probenahmezeitpunkten war in einer Tiefe von 7 bis 10 cm die Redoxsprungschicht erkennbar. Während das Redoxpotential an der Sedimentoberfläche positive Werte von +110 bis +530 mV aufwies, wurden unterhalb der Sprungschicht negative Werte von bis zu -113 mV (im Juli 1997) gemessen. Im Bereich der Sprungschicht selbst zeigte der pH-Wert zu allen drei Zeitpunkten ein deutliches Minimum.

SULFAT. Die Sulfatkonzentrationen von etwa 5 bis 6 mM nahmen mit zunehmender Tiefe stetig ab, wobei die Gradienten bei den drei Probenahmen unterschiedlich ausfielen.

ANDERE LÖSLICHE SCHWEFELVERBINDUNGEN. Unterhalb der festeren grauen Schicht D nahm die Sulfidkonzentration zu, erreichte aber nur höchstens 243 µM (Oktober 1998). Die Thiosulfatkonzentrationen verliefen ähnlich wie die Sulfidkonzentrationen und wiesen damit auf die enge Kopplung der Umsetzungen dieser Schwefelverbindungen hin. Erst unterhalb der Sprungschicht stiegen die Konzentrationen beider Verbindungen an. Auch entsprachen die Verläufe der Sulfit-

konzentrationen denen der Sulfidkonzentrationen. Es wurden maximal 8 μM Sulfit im Porenwasser gemessen.

EISEN. Es fand sich je ein Maximum der Eisenkonzentration an der Sedimentoberfläche (264 μM) und im Bereich der Redoxsprungschicht (487 μM). In größerer Tiefe bei 17 und 21,25 cm wurden im Horizont der höchsten Sulfidkonzentrationen ebenfalls höhere Werte gemessen (91 bis 106 μM). Sonst betrug die Konzentrationen zwischen 5 und 37 μM .

NÄHRSTOFFE. Die Nitratkonzentration im Porenwasser bewegte sich mit unterschiedlich ausgeprägten Extremwerten zwischen 0 und 11 μM . Die höchste Phosphatkonzentration lag bei 88 μM , während sonst die Konzentrationen zu allen Probenahmezeitpunkten um 50 μM schwankten (ohne Abbildung).

7.4.2 Station GF2

FARBSCHICHTUNG UND STRUKTUR. Das Sediment besaß eine Schichtung wie JML, jedoch reichte die hellbraune Oberflächen-Sedimentfärbung nur bis 2 cm Tiefe (Schicht B).

WASSERGEHALT. Diese hellbraune, oxidierte Sedimentschicht war durch sehr hohe Wassergehalte (88 bis 90 %) gekennzeichnet. Ein zweites Maximum des Wasseranteils war in 15 cm anzutreffen (86 %); in größerer Tiefe lagen die Gehalte über 74 %.

REDOXPOTENTIAL UND PH-WERT. Die Redoxpotentiale an der Sedimentoberfläche waren im Vergleich zu JML im Durchschnitt niedriger; die Redoxsprungschicht lag zu allen Probenahmezeitpunkten in geringerer Tiefe zwischen 1 und 2 cm. In diesem Bereich zeigte der pH-Wert ein Maximum. Das Redoxpotential wies unterhalb der Sprungschicht geringere Werte von bis zu -150 mV (Juli 1997) auf als bei JML.

SULFAT. Die Sulfatkonzentrationen verliefen ähnlich wie jene an JML mit Gradienten in unterschiedlichen Intensitäten. So war im April 1997 eine auffallend steile Abnahme bis in 9 cm Tiefe auf 0,4 mM vorzufinden.

ANDERE LÖSLICHE SCHWEFELVERBINDUNGEN. Deutliche Unterschiede zwischen den beiden Stationen im Finnischen Meerbusen bestanden in der Höhe der Sulfidkonzentration. An GF2 wurde bereits unter der Sedimentoberfläche Sulfid nachgewiesen, und die höchsten Sulfidkonzentrationen lagen bei 1,3 mM (Oktober 1998). Die Sulfitkonzentrationen zeigten denen der Sulfidkonzentrationen ähnliche Verläufe, waren aber höher (maximal 21 μM) als jene an JML.

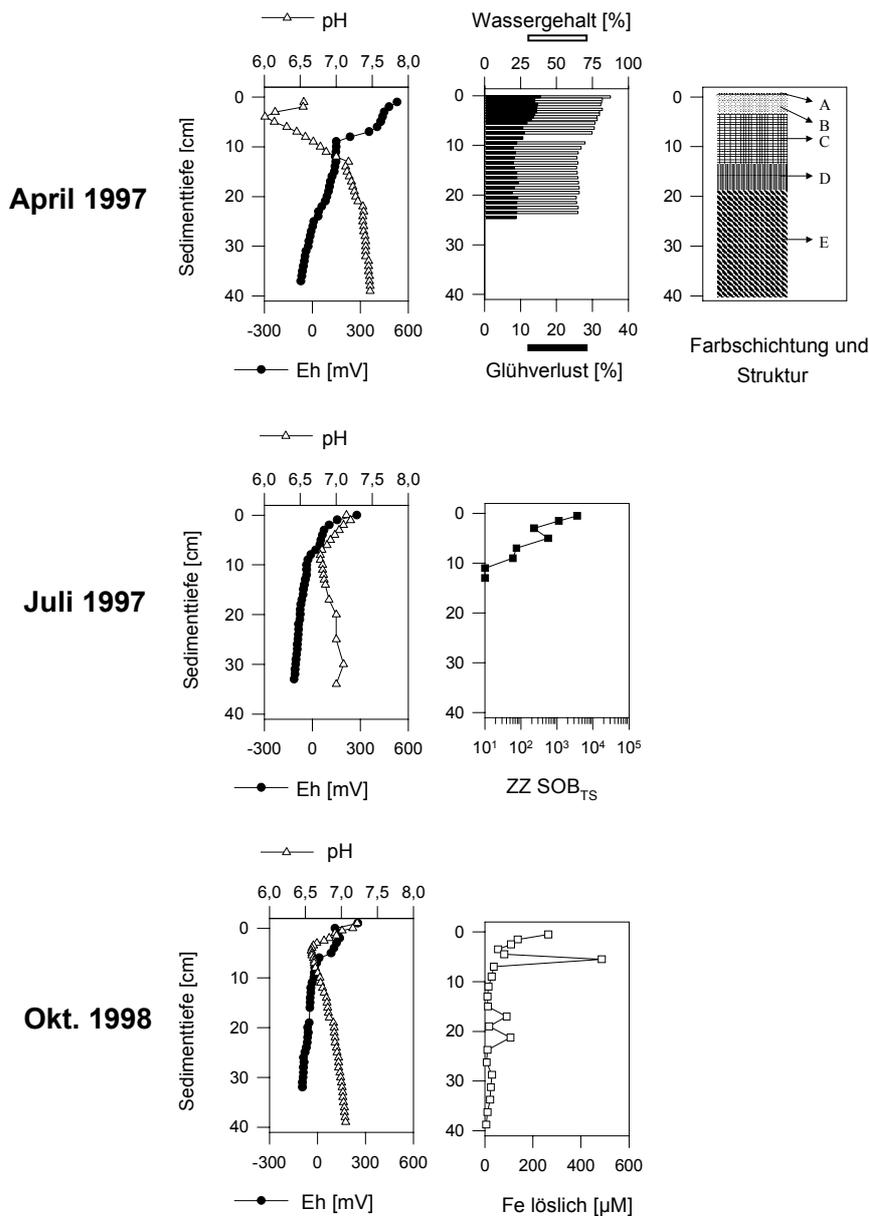
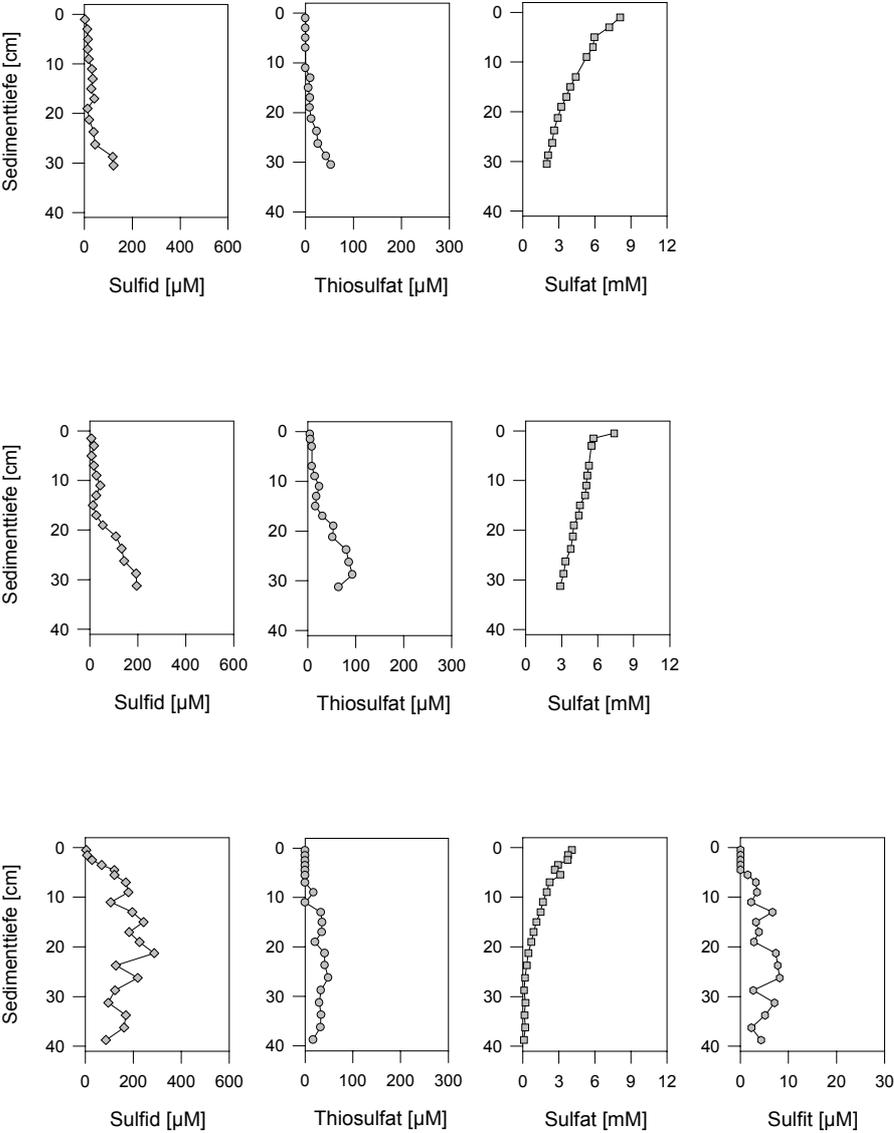


Abbildung 35. Darstellung (zweiseitig) der während der Ausfahrten im April 1997 (oben), Juni/Juli 1997 (Mitte) und Oktober 1998 (unten) am Standort **JML** ermittelten Parameter. Die Daten für Wassergehalt und Glühverlust wurden von Gunnar Edlund (Universität Stockholm, Schweden) zur Verfügung gestellt. ZZ SOB_{TS}: Zellzahl vorwiegend autotropher schwefeloxidierender Bakterien. Legende zur *Farbschichtung und Struktur* des Sedimentes zum Zeitpunkt April 1997: A (0–0,4 cm): 0–0,3 cm: weich, hellbraun, *fluffy*; 0,3–0,4 cm: flockig, schwarze sehr dünne Schicht (Mangan?); B (0,4–4 cm): tonig, weich, hellbraungrau, Laminierung durch sehr dünne schwarze Schichten angezeigt. C (4 bis 14 cm): tonig, olivgrau, Laminierung durch dünne schwarze Schichten angezeigt, laminiert. D (14 bis 19 cm): tonig, hellbräunlichgrau, allmähliche Farbänderung (dunkler) nach unten, homogen. E (19 bis 40 cm): tonig, grau bis dunkelgrau, am dunkelsten weiter oben, fester nach unten hin, homogen. Unter 30 cm Gasblasenlöcher (Methan?).



Fortsetzung von **Abbildung 35**.

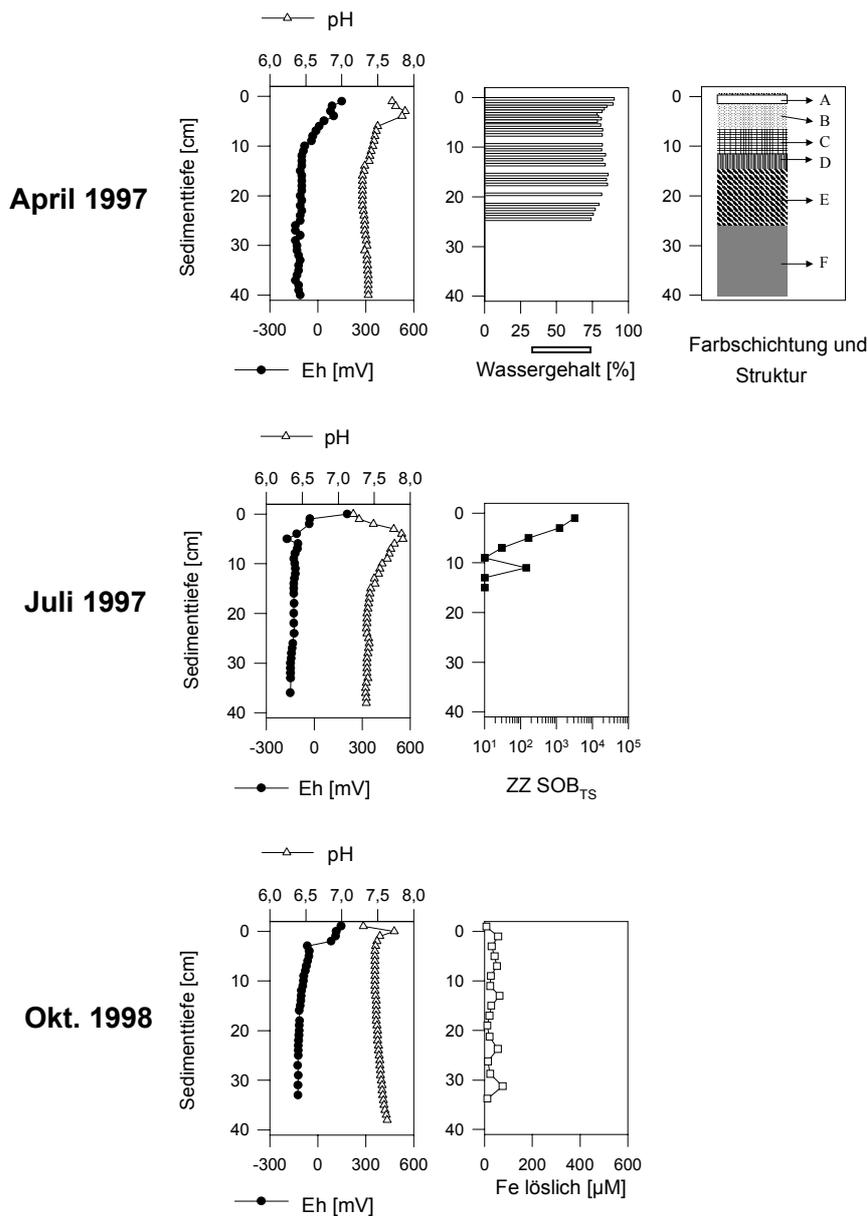
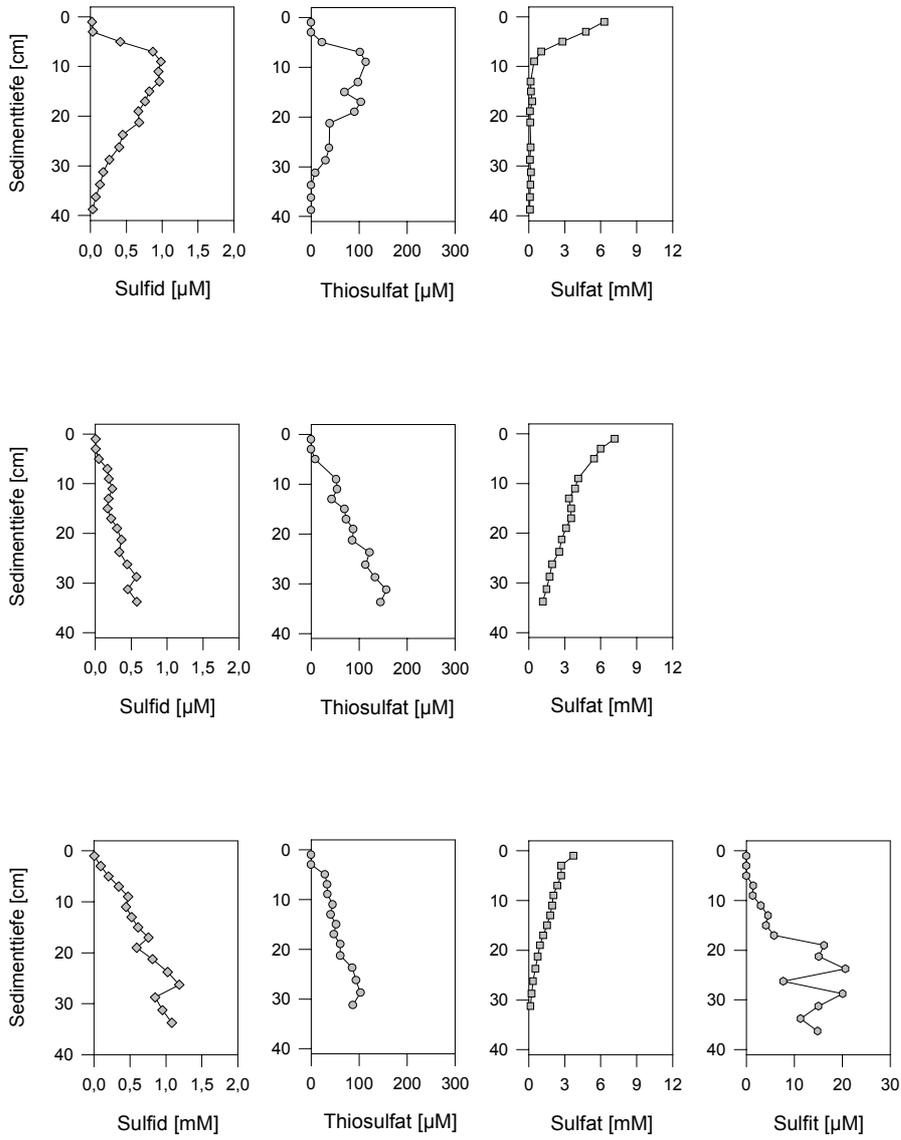


Abbildung 36. Darstellung (zweiseitig) der während der Ausfahrten im April 1997 (oben), Juni/Juli 1997 (Mitte) und Oktober 1998 (unten) am Standort **GF2** ermittelten Parameter. Die Daten für den Wassergehalt wurden von Gunnar Edlund (Universität Stockholm, Schweden) zur Verfügung gestellt. ZZ SOB_{TS}: Zellzahl vorwiegend autotropher schwefeloxidierender Bakterien. Legende zur *Farbschichtung und Struktur*: A (0–0,3 cm): *fluffy*, hellbraun. 0,3–2 cm oxidiert, tonig, weich, hellbraun. B (2 bis 7 cm): tonig, weich, Laminierung mit dem Wechsel von schwarzen und olivgrauen Schichten (zusammen je etwa 1–2 mm). C (7–12 cm): tonig, homogen, einheitlich grau. D (12–15 cm): tonig, homogen, einheitlich dunkelgrau. E (15–26 cm): tonig, homogen, einheitlich olivgrau. F (26–40 cm): tonig, homogen, einheitlich hell-olivgrau.



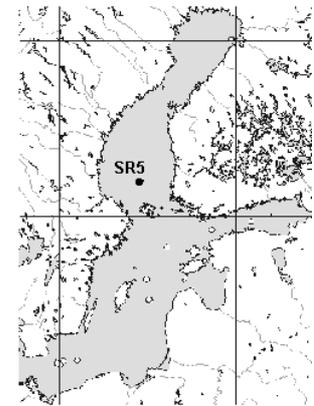
Fortsetzung von **Abbildung 36**.

EISEN. Die Konzentrationen löslichen Eisens zeigten kein ausgeprägtes Maximum wie bei JML, sondern schwankten über die gesamte Sedimenttiefe nur geringfügig (um 34 μM).

NÄHRSTOFFE. Die Nitratkonzentration zeigte ähnliche Schwankungen wie bei JML. Die höchste Phosphatkonzentration lag mit 112 μM über der bei JML. Die Durchschnittskonzentration befand sich jedoch zu allen Probenahmezeitpunkten ebenfalls in der Nähe von 50 μM (ohne Abbildung).

7.5 Bottensee

Der Salzgehalt ist in der Bottensee mit 2 ‰ (MATTHÄUS, 1996) vergleichsweise gering, was auf die große Entfernung zum Nordseeübergang und den Einfluß der Flußwasserzufuhr zurückzuführen ist.



7.5.1 Station SR5



Abbildung 37. Sedimentkern der Station SR5 in 125 m Wassertiefe vom April 1997. Die Länge des abgebildeten Sedimentbereiches beträgt ca. 13 cm.

Im Gegensatz zu allen vorher beschriebenen Stationen zeich-

nete sich die Station im Zentrum der Bottensee durch ein oxidiertes Sediment während der zwei Probenahmen im April 1997 und Oktober 1998 aus (Abbildung 38).

FARBSCHICHTUNG UND STRUKTUR. Das Sediment war im oberen oxischen Horizont (0–4,5 cm, Schichten A und B) braun gefärbt und zeigte darunter einen Farbwechsel zu hellgrau bis grau (Abbildung 37). Gänge im Sediment verriet die Benthosaktivität (Bioturbation), welche zu einer homogenen Sedimentstruktur führte (Abbildung 37).

WASSERGEHALT. Der Wassergehalt fiel von 88 % an der braunefärbten Oberflächenschicht auf 75 % in der grauen Schicht C in 5,5 cm Tiefe.

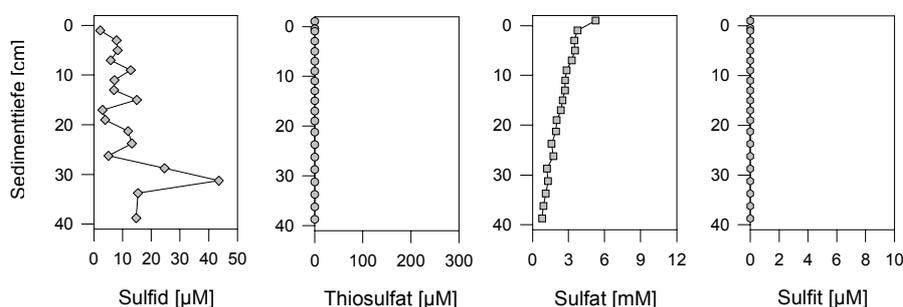
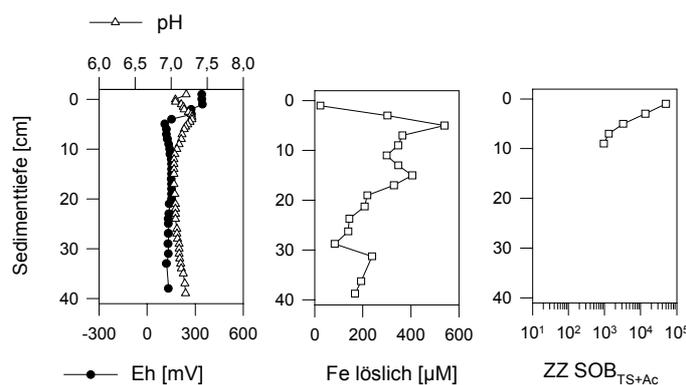
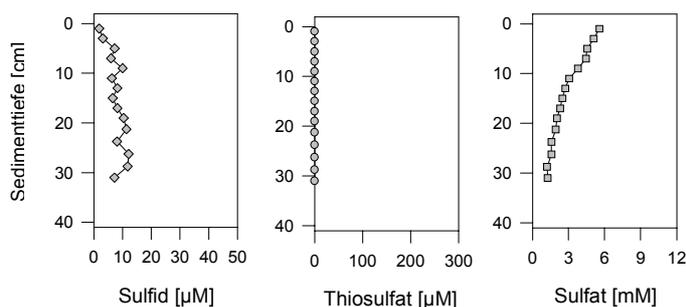
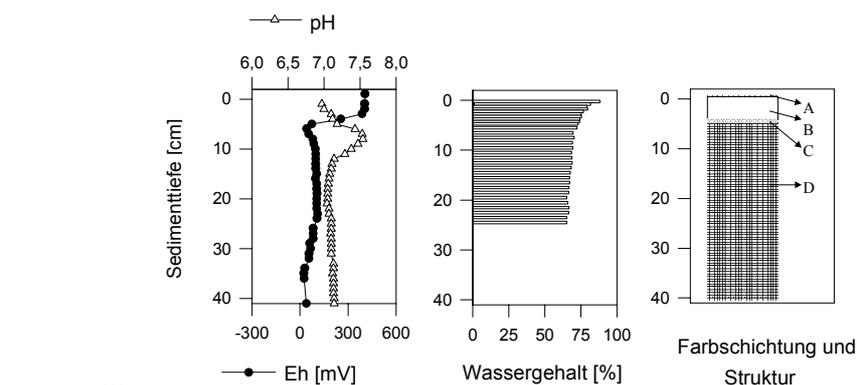


Abbildung 38. Darstellung der während der Ausfahrten im April 1997 (oben) und Oktober 1998 (unten) am Standort **SR5** ermittelten Parameter. Die Daten für den Wassergehalt wurden von Gunnar Edlund (Universität Stockholm, Schweden) zur Verfügung gestellt. ZZ SOB_{TS+Ac}: Zellzahlen vorwiegend (fakultativ) heterotropher schwefeloxidierender Bakterien, die auf Agarmedium mit Thiosulfat und Acetat angereichert wurden. Legende zur *Farbschichtung und Struktur*: A (0–0,3 cm): flockig, tonig, hellbraun; B (0,3–4,5 cm): weich, ockerbraun, tonig, homogen, Wurmgänge; C (4,5–5,5 cm): fester als B, tonig, hellgrau, Wurmgänge; D (5,5–40 cm): fest, tonig, grau mit schwarzen Einsprekelungen, weniger Wurmgänge als in C und D.

REDOXPOTENTIAL UND PH-WERT. Das Redoxpotential wies durchgehend positive, an der Sedimentoberfläche über +340 mV erreichende Werte auf. In 3 bis 5 cm Tiefe war im Bereich des Farbwechsels die Redoxsprungschicht lokalisiert. Unter dieser verblieb das Redoxpotential bei etwa +130 mV. Ungefähr in der Tiefe der Redoxsprungschicht zeigte der pH-Wert eine Diskontinuität in Form eines Peaks.

SULFAT. Die Sulfatkonzentration erreichte aufgrund der geringen Salzkonzentration in der Bottensee nur 5,5 mM im bodennahen Wasser. Im Sediment zeigte die Sulfatkonzentration einen steten Rückgang mit zunehmender Sedimenttiefe auf 1,5 mM, was auf aktive Sulfatreduktion deutet.

ANDERE LÖSLICHE SCHWEFELVERBINDUNGEN. Sulfid wurde nur in geringen Konzentrationen um 10 μM gemessen. Die löslichen Schwefelverbindungen Thiosulfat, Sulfit und Tetrathionat waren zu keinem Zeitpunkt nachweisbar.

EISEN. Im gesamten Sedimentprofil fanden sich hohe Konzentrationen von löslichem Eisen. Die höchste Konzentration (540 μM) lag in der Redoxsprungschicht.

NÄHRSTOFFE. Die maximalen Konzentrationen von Nitrat wurden an der Oberfläche angetroffen (15 bzw. 29 μM). Phosphat war erst ab einer Tiefe von 9 cm nachzuweisen; die Konzentrationen erreichten darunter 58 μM (ohne Abbildung).

7.6 Sulfat- und Redoxgradient

Wie auch bei den Profilen der Stationen im Arabischen Meer ging eine Diskontinuität im Redoxpotential meistens mit hohen Sulfatreduktionsraten einher. Nach BERNER (1964) kann die Steilheit des Sulfatgradienten als Maß für die Stärke der Sulfatreduktion angesehen werden. Zur numerischen Bestimmung des Zusammenhangs wurde die lineare Regression der Werte des Redoxpotentials und der Sulfatkonzentration im Tiefenprofil für alle Beprobungen errechnet (Abbildung 39).

Die Verläufe des Redoxpotentials und der Sulfatkonzentration korrelieren bei allen suboxischen und anoxischen Stationen zu mindestens einem Probenahmezeitpunkt stark, was durch hohe Korrelationskoeffizienten (r^2) zum Ausdruck kommt. Es nahm also im allgemeinen mit der Sedimenttiefe neben dem Redoxpotential auch die Sulfatkonzentration ab. Lediglich an der oxischen Station SR5 war dieser Zusammenhang weniger stark ausgeprägt. An der Station BY15 im Oktober 1998 waren Redoxpotential und Sulfatkonzentration nicht korreliert, da hier die Redoxsprungschicht vermutlich in der Wassersäule lag und somit kein ausgeprägter Redoxgradient vorhanden war.

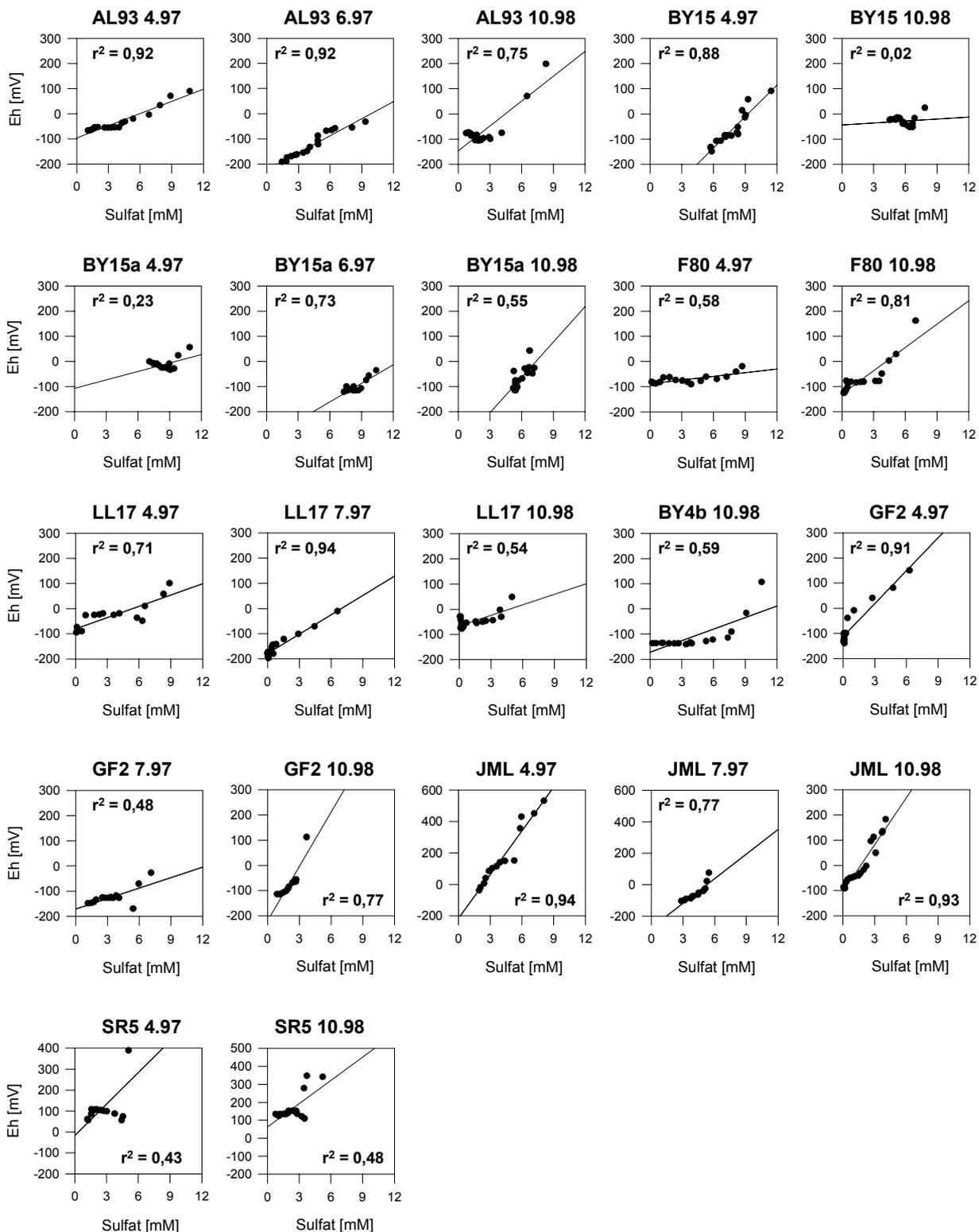


Abbildung 39. Lineare Regression der Sulfatkonzentration und des Redoxpotentials über das gesamte Sedimenttiefenprofil aller Stationen und zu allen Probenahmezeitpunkten. r^2 = Korrelationskoeffizient.

7.7 Sulfat- und Kohlenstoffgradient

Eine deutliche Abnahme des organischen Kohlenstoffgehaltes (ausgedrückt als Glühverlust) mit der Sedimenttiefe war an allen drei Stationen des Gotlandtiefs erkennbar (siehe Abbildungen 26, 28, 30). Zur Bestimmung der Stärke der Korrelation zwischen der Sulfatabnahme und der Abnahme organischer Substanzen im Tiefenprofil wurden lineare Regressionen berechnet (Abbildung 40). Eine signifikante Abhängigkeit beider Parameter findet sich an der zentralen Station AL93 und an der Station BY15. Eine positive Korrelation wurde auch für die Station BY15a festgestellt, jedoch war hier der Zusammenhang weniger deutlich.

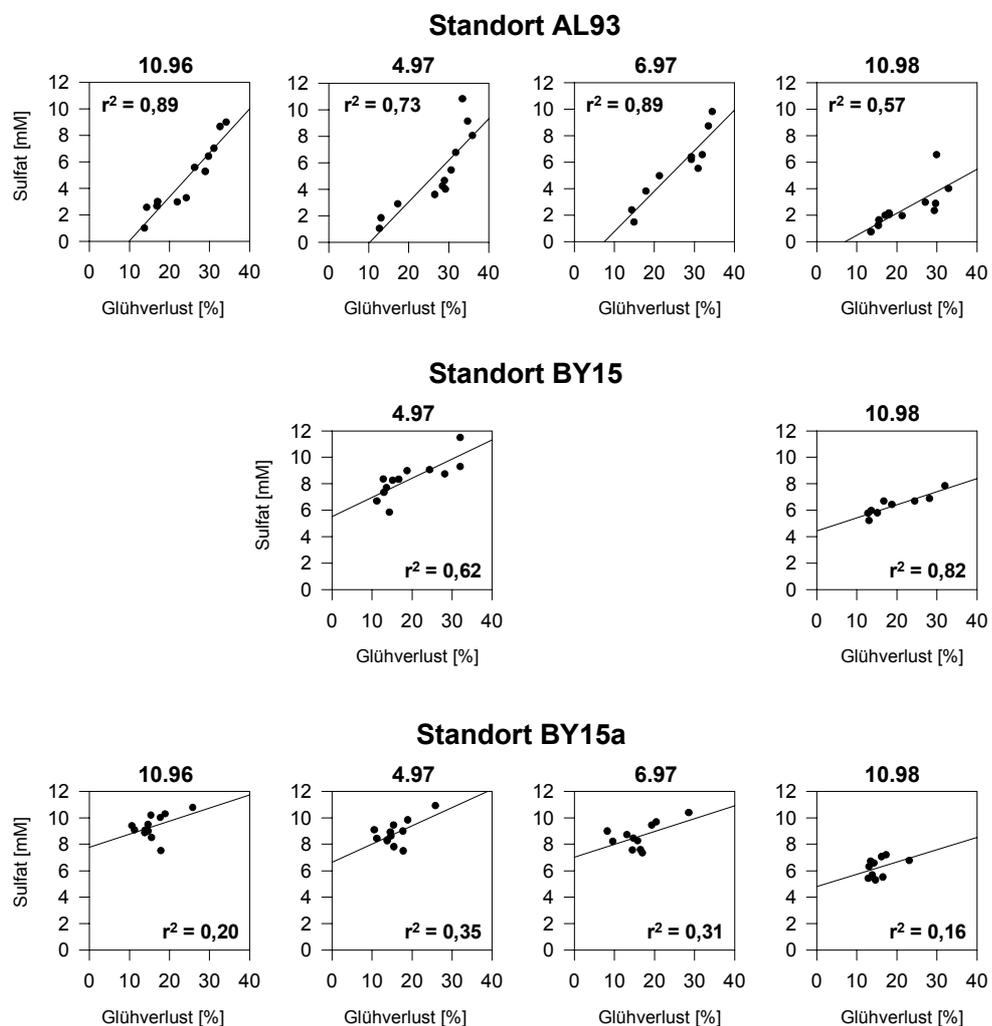


Abbildung 40. Lineare Regression der Glühverluste und Sulfatkonzentration im gleichen Sedimenttiefehorizont zu jedem Probenahmezeitpunkt an den Standorten AL93, BY15 und BY15a im Gotlandtief. Der Glühverlust wurde für AL93 Okt. 1996, BY15 Okt. 1998, BY15a Okt. 1996 und BY15a April 1997 nicht bestimmt und für diese Darstellung ersatzweise aus den Mittelwerten der anderen Probenahmezeitpunkte am jeweiligen Standortes berechnet.

7.8 Konzentrationen von löslichen reduzierten Schwefelverbindungen

Sedimente in den Becken der Ostsee unterschieden sich nicht nur in den Redox- und pH-Bedingungen, Sedimentationsraten und organischen Gehalten, sondern auch in den Konzentrationen von reduzierten Schwefelverbindungen. Im Gotlandtief herrschen zudem kleinräumige Variationen der Sedimentbeschaffenheit, die zu stark differierenden Konzentrationen von reduzierten Schwefelverbindungen und anderen physikalisch-chemischen sowie mikrobiologischen Parametern an geographisch nahe beieinanderliegenden Stationen führen.

Die Abbildung 41 gibt eine Übersicht über die maximalen Konzentrationen von einigen löslichen reduzierten Schwefelverbindungen in den untersuchten Sedimenten aller Probenahmen.

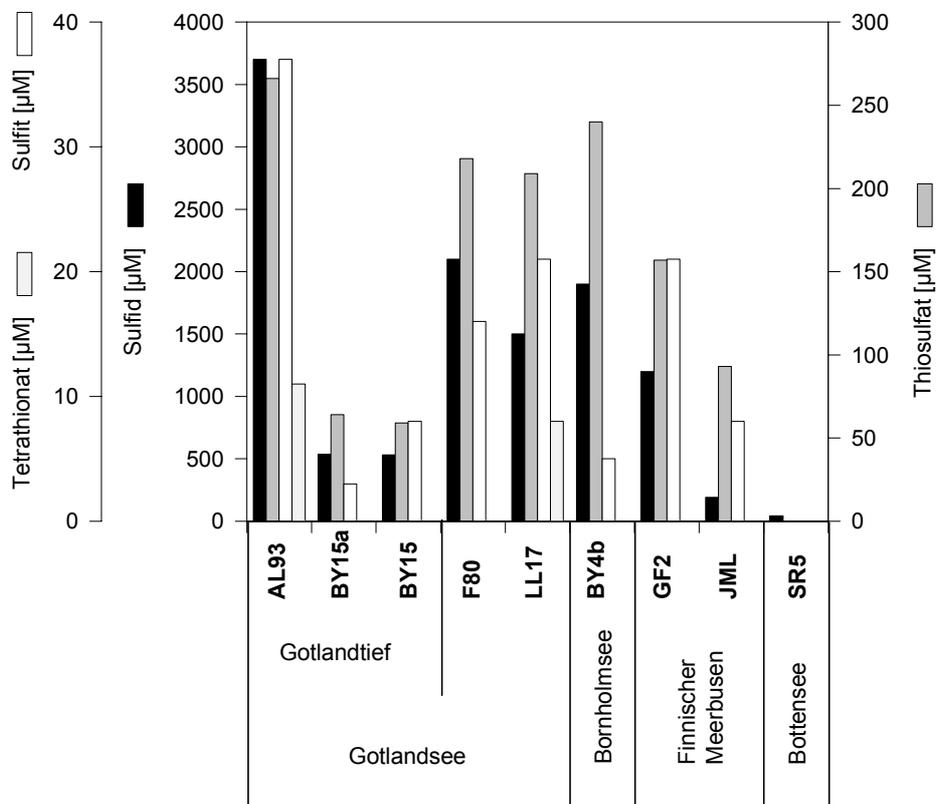


Abbildung 41. Maximale Konzentrationen von löslichen reduzierten Schwefelverbindungen bis 32 cm Sedimenttiefe an den untersuchten Stationen während aller Probenahmen.

In sulfidischen Sedimenten fanden sich meistens auch hohe Thiosulfat- und Sulfitkonzentrationen, während geringe Sulfidkonzentrationen entsprechend mit geringen Thiosulfat- und Sulfitkonzentrationen einhergingen. Dabei trat Tetrathionat nur in den sulfidischen Sedimenten der Gotlandsee auf. Dieser Befund deutet auf die enge Kopplung der Umsetzungen dieser Schwefelverbindungen hin.

Die Station AL93 im zentralen Gotlandtief zeigte mit Abstand die höchsten maximalen Konzentrationen (Sulfid: 3,7 mM; Thiosulfat: 266 μ M; Sulfit; 37 μ M; Tetrathionat: 11 μ M). Die beiden anderen Gotlandtief-Stationen BY15a und BY15 waren durch mehr als siebenfach geringere maximale Sulfidkonzentrationen sowie mehr als vierfach geringere maximale Thiosulfat- und Sulfitkonzentrationen charakterisiert, was deutlich die heterogene Sedimentbeschaffenheit im Gotlandtief illustriert. Die Gotlandsee-Stationen F80 und LL17 wiesen Sulfid- und Sulfitkonzentrationen auf, die nur etwa halb so hoch waren wie die von AL93, jedoch damit noch erheblich über denen von BY15a und BY15 lagen. Die maximalen Thiosulfatkonzentrationen von F80 und LL17 erreichten mit 2,1 bzw. 1,5 mM fast die Höhe derer an AL93. Tetrathionat wurde nur in Sedimenten der Gotlandsee nachgewiesen (AL93, LL17), die außerdem durch höchste Sulfit- und hohe Thiosulfatkonzentrationen charakterisiert waren.

Obwohl die anoxische Station BY4b in der Bornholmsee hohe Sulfid- und Thiosulfatkonzentrationen zeigte (1,9 mM und 240 μ M), waren die Sulfitkonzentrationen vergleichsweise gering (5 μ M).

Im Finnischen Meerbusen wies die zentrale Station GF2 höhere Konzentrationen der löslichen Schwefelverbindungen auf als die Station JML am Eingang des Meerbusens. Die maximale Sulfit- und Thiosulfatkonzentrationen waren an GF2 etwa doppelt und die maximalen Sulfidkonzentrationen etwa sechsfach so hoch wie an JML.

Im Gegensatz zu allen anderen beschriebenen Stationen zeigte im Zentrum der Bottensee das Sediment an der Station SR5 nur sehr geringe Sulfidkonzentrationen (44 μ M); die Konzentrationen der anderen löslichen reduzierten Schwefelverbindungen lagen hier unter der Nachweisgrenze.

7.9 Sulfatabnahme im Tiefenprofil im Vergleich zur mittleren Sulfid- und Thiosulfatkonzentration

Im folgenden wird untersucht, ob ein direkter Zusammenhang zwischen der Sulfatabnahme im Sediment, welche die Stärke der Sulfatreduktion widerspiegelt, und der Sulfidkonzentration (als dem Produkt der Sulfatreduktion) an den untersuchten Standorten besteht. In diesem Zusammenhang wird neben der Sulfid- auch die Thiosulfatkonzentration betrachtet (Abbildung 43). Thiosulfat kann von Sulfatreduzierern als Elektronenakzeptor in gleicher Weise wie Sulfat genutzt oder aber bakteriell disproportioniert werden. Es kann aber auch als bakterielles oder chemisches Oxidationsprodukt reduzierter Schwefelverbindungen oder als Intermediat im Sediment angereichert werden (JØRGENSEN, 1990a; 1990b; FOSSING und JØRGENSEN, 1990; JØRGENSEN und BAK, 1991; ELSGAARD und JØRGENSEN, 1992). Die Höhe der Sulfatabnahme im Sedimenttiefenprofil wurde aus der Differenz zwischen der Sulfatkonzentration im obersten beprobten Horizont und in 32 cm Tiefe errechnet (siehe Tabelle A1, Anhang) und als absolute Abnahme sowie auch als Prozentwert dargestellt (Abbildung 42).

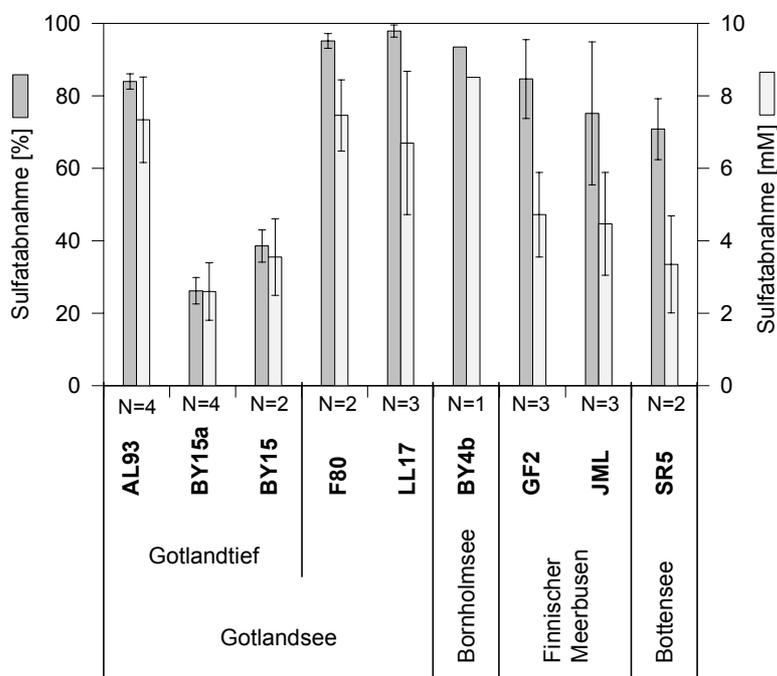


Abbildung 42. Mittlere Sulfatabnahme in Prozent (links) im Vergleich zur mittleren absoluten Sulfatabnahme in mM (rechts, siehe auch Abbildung 43) aller Standorte zu allen Probenahmezeitpunkten (N=1 bis N=4) vom obersten beprobten Sedimenthorizont bis in 32 cm Tiefe mit Standardabweichungen. Die Grundlage dieser Abbildung bildet die Tabelle A1 (Anhang).

Im Bereich der Gotlandsee weisen die sehr geringen Schwankungen der Sulfatabnahme zwischen den einzelnen Probenahmezeitpunkten auf die hier gleichförmige Aktivität der Sulfatreduktion hin.

Als Ursachen für die größere Schwankungsbreite der Sulfatabnahme an den suboxischen und oxischen Standorten des Finnischen Meerbusens und der Bottensee kommen in erster Linie eine höhere Standortheterogenität und die (nicht unbeträchtlichen) Änderungen der Bodenwassersalinität in Frage (Darstellung der Salinitätswerte für beide Seegebiete bei LEHTONEN, 1995).

Die bei allen Proben gemessene Sulfatabnahme wurde zusammen mit den Mittelwerten der Sulfid- und Thiosulfatkonzentrationen über den gesamten Sedimenthorizont (0–32 cm Tiefe) zum Vergleich für alle Standorte in der Abbildung 43 dargestellt.

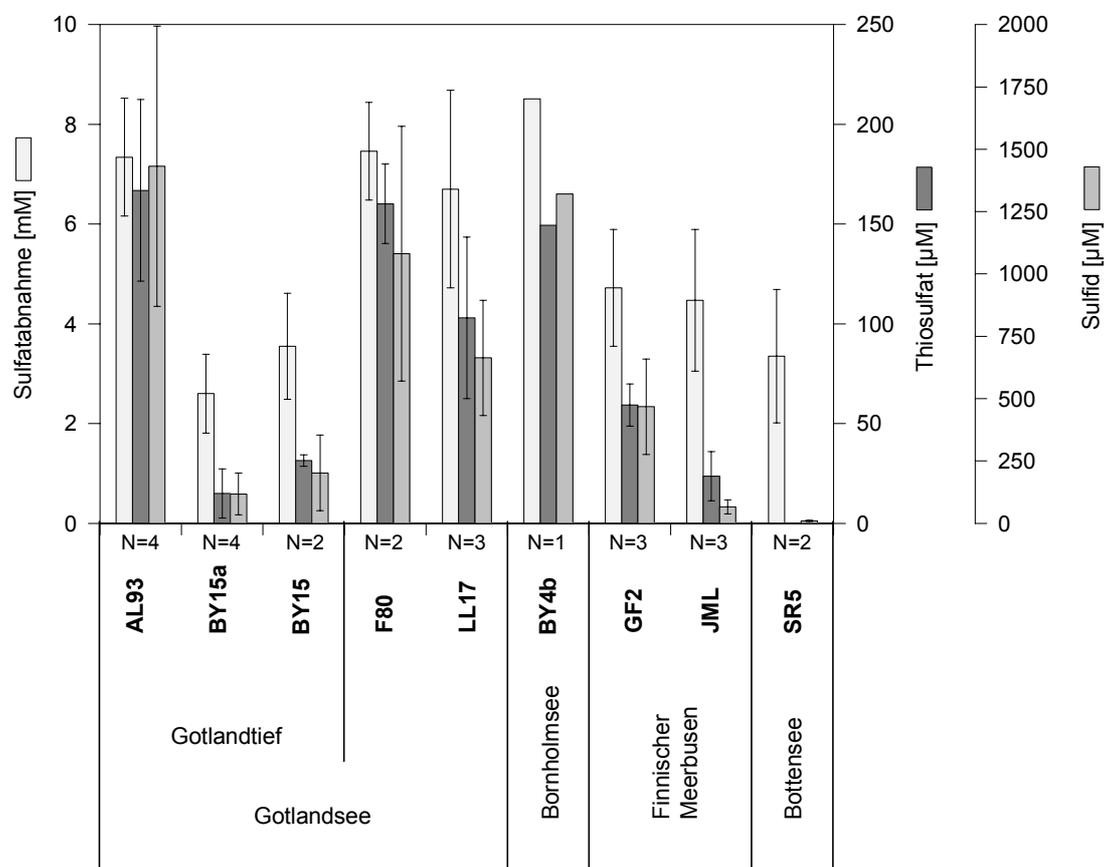


Abbildung 43. Vergleich aller Standorte hinsichtlich der mittleren Sulfatabnahme zu allen Probenahmezeitpunkten (N=1 bis N=4) vom obersten beprobten Sedimenthorizont bis in 32 cm Tiefe (hellgrau) sowie die Mittelwerte und die Standardabweichungen der Sulfid- (mittelgrau) und Thiosulfatkonzentration (dunkelgrau) aller Probenahmezeitpunkte im gesamten Sedimenthorizont von 0 bis 32 cm Tiefe. Die Grundlage dieser Abbildung bildet die Tabelle A1 (Anhang).

An allen Standorten ist eine beträchtliche Varianz der Sulfid- und Thiosulfatkonzentrationen zu beobachten (Tabelle A1, Anhang). Zur Untersuchung der Korrelation der mittleren Sulfid- und Thiosulfatkonzentrationen mit der Sulfatabnahme wurde eine lineare Regression berechnet (Abbildung 44). Es zeigt sich für alle Stationen eine tendenzielle Zunahme der Sulfidkonzentration bei zunehmender Steilheit des Sulfatgradienten; diese Abhängigkeit ist deutlicher für die Standorte in der Gotlandsee ($r^2 = 0,47$) als im Mittel für alle Standorte ($r^2 = 0,28$). Der Zusammenhang der Thiosulfatkonzentration mit der Sulfatabnahme ist noch etwas ausgeprägter; auch hier ist der Korrelationskoeffizient für die Gotlandsee größer ($r^2 = 0,67$) als für alle untersuchten Standorte zusammen ($r^2 = 0,36$). Diese Befunde deuten auf aktive Sulfatreduktion nicht nur an anoxischen, sondern auch an den suboxischen und an den oxischen Standorten hin, wobei es jedoch im letzteren Fall zu keiner hohen Sulfid- und Thiosulfatakkumulation kommt. Die starke Korrelation der Sulfid- und Thiosulfatkonzentration ($r^2 = 0,89$ insgesamt und in der Gotlandsee) weist darauf hin, daß die Umsetzungen beider Verbindungen eng gekoppelt sind.

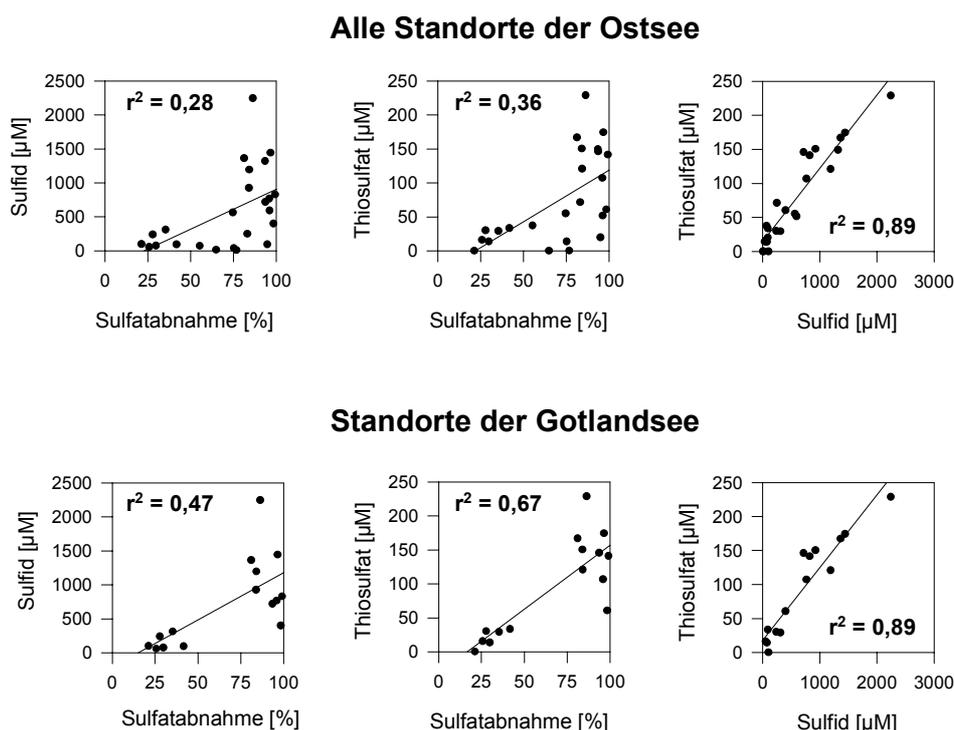


Abbildung 44. Korrelation der Sulfatabnahme vom obersten beprobten Sedimenthorizont bis in 32 cm Tiefe in Prozent mit dem Mittelwert der Sulfid- (links) und Thiosulfatkonzentration (Mitte) im gesamten Sedimenthorizont von 0 bis 32 cm Tiefe sowie die Korrelation der mittleren Sulfid- und Thiosulfatkonzentrationen (rechts) an allen Standorten der Ostsee zusammen (oben) sowie nur für die Gotlandsee-Standorte (AL93, BY15a, BY15, F80, LL17; unten) auf Grundlage der Tabelle A1 (Anhang).

7.10 Konzentrationen von Eisen

Der Eisengehalt der Sedimente stammt vorwiegend aus der Verwitterung von Silikatgesteinen (PRESS und SIEVER, 1995) und wird hauptsächlich mit dem Flußwasser in die Ostsee eingetragen.

7.10.1 Konzentrationen von Gesamteisen in Sedimenten des Gotlandtiefs

Die Gesamteisengehalte des Sedimentes im Gotlandtiefs, die an AL93 und BY15a bestimmt wurden, liegen im Durchschnitt über die gesamte Tiefe zwischen 4 und 5 % des Trockengewichtes (Abbildung 45). Dabei waren die Gehalte an AL93 (in 1 cm Tiefe 24,3 mg, in 40 cm Tiefe 39,4 mg Eisen pro g Trockengewicht Sediment) etwas geringer als die an BY15a (in 1 cm Tiefe 46,2 mg, in 40 cm Tiefe 46,2 mg Eisen pro g Trockengewicht Sediment). Der Anteil von organischen Verbindungen am Trockengewicht (Glühverlust) zeigte an AL93 bis 20 cm Tiefe etwas höhere und der Anteil des Trockengewichtes am Feuchtgewicht etwas niedrigere Werte als an BY15a (Abbildung 45). Die Konzentrationsprofile des Gesamteisens zeigten an den Stationen AL93 und BY15a einen ähnlichen Verlauf, was darauf hindeutet, daß ihnen die gleichen Ablagerungsmechanismen und -ereignisse zugrunde liegen.

Konzentrationsangaben für Eisen in etwa gleicher Höhe macht JONSSON (1992) für Oberflächenproben (0–1-cm-Horizont) der nördlichen Gotlandsee mit etwa 15–80 mg Eisen pro g Trockengewicht (Median: 50 mg g⁻¹). NIEMESTÖ und VOIPIO (1974) fanden im Sediment des Gotlandtiefs bis 40 cm Tiefe ebenfalls Gesamteisenkonzentrationen von durchschnittlich 4–5 % am Trockengewicht. SÖRENSEN und JØRGENSEN (1987) wiesen in Küstensedimenten im Kattegat und Skagerrak Gesamteisen in Konzentrationen von höchstens 40 bis 200 µmol cm⁻³ (Sedimenttiefe bis 15 cm) nach. Diese Werte liegen im Bereich der an AL93 und BY15a bestimmten Gesamteisenkonzentrationen (Abbildungen 26 und 28).

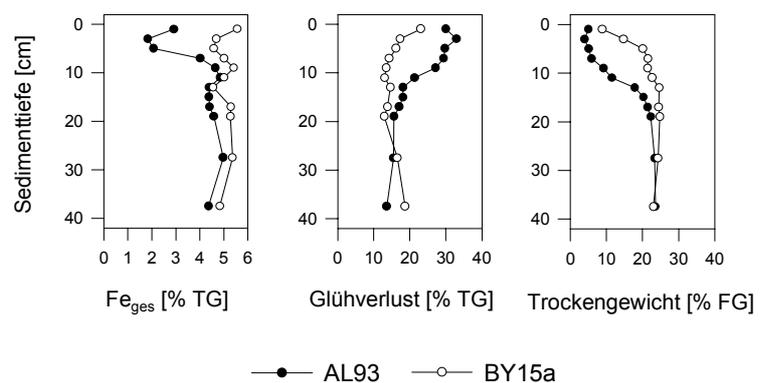


Abbildung 45. Prozentualer Anteil des Gesamteisengehaltes Fe_{ges} (links) und des Glühverlustes (Mitte) am Trockengewicht (TG) sowie des Trockengewichtes am Feuchtgewicht (FG) an den Stationen AL93 und BY15a im Gotlandtief (Oktober 1998).

7.10.2 Konzentrationen von löslichem Eisen in Sedimenten der Ostsee

Im Oktober 1998 wurde an allen Stationen die Gesamtmenge löslichen Eisens im Porenwasser ermittelt. Zwar zeigten sich im Tiefenprofil oft große Schwankungen der Konzentrationen; die höchsten Werte traten bei allen Proben jedoch in den oberen 10 cm der Sedimentsäule auf. Dies wird auch in der folgenden Abbildung 46 deutlich, in der die mittleren Eisenkonzentrationen im Sedimenthorizont von 0–10 cm und im Sedimenthorizont von 10–31 cm sowie in der gesamten Sedimentsäule bis 40 cm Tiefe aufgetragen sind.

Die mittleren Eisenkonzentrationen erreichten im oberen Sedimenthorizont im allgemeinen doppelt so hohe Werte wie die Mittelwerte über die gesamte beprobte Tiefe (0–40 cm). Im oberen Sedimenthorizont fanden sich stets auch die maximalen Konzentrationswerte.

Die höchsten Konzentrationen löslichen Eisens traten an der oxischen Station SR5 und der suboxischen Station JML auf. Dagegen besaßen diese Stationen sehr geringe Gehalte an löslichen Schwefelverbindungen (siehe Abbildungen 41 und 43).

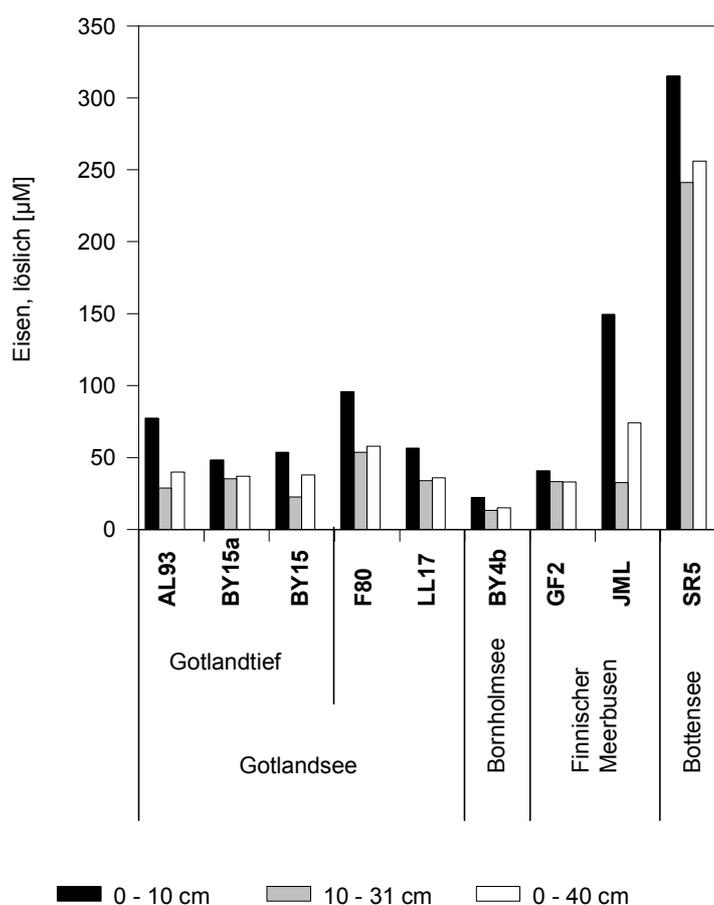


Abbildung 46. Vergleich der mittleren Konzentrationen des gesamten löslichen Eisens im Porenwasser an allen beprobten Stationen im Oktober 1998 in den Horizonten 0–10 cm und 10–31 cm sowie über die gesamte Sedimentsäule von 0–40 cm Tiefe.

Die Stationen der Gotlandsee wiesen untereinander etwa gleich hohe mittlere Eisenkonzentrationen auf, jedoch größere Unterschiede in den Schwefelkonzentrationen, wobei letztere aber meistens über denen der Stationen SR5 und JML lagen. Die Gegenüberstellung der mittleren Eisenkonzentrationen in Abbildung 46 mit den Maximumwerten löslicher Schwefelverbindungen aus Abbildung 41 verdeutlicht den gegenläufigen Trend beider Substanzgruppen.

Diese Befunde zeigen, daß Sedimente mit hohen Konzentrationen an löslichen reduzierten Schwefelverbindungen tendenziell eher geringe Konzentrationen von löslichem Eisen im Porenwasser aufweisen.

7.11 Zellzahlen schwefeloxidierender Bakterien und potentielle Thiosulfatoxidationsraten

ZELLZAHLEN SCHWEFELOXIDIERENDER BAKTERIEN. Die Zellzahlen aerober vorwiegend autotropher schwefeloxidierender Bakterien (SOB_{TS}) wurden auf Agar-Medium unter alleiniger Zugabe von Thiosulfat bestimmt. Dagegen wurden die Zellzahlen aerober vorwiegend (fakultativ) heterotropher schwefeloxidierender Bakterien (SOB_{TS+Ac}) auf Agar-Platten unter Zugabe von Thiosulfat und als zusätzlicher Energiequelle Acetat ermittelt. In Abbildung 47 sind die so gewonnenen Tiefenprofile dargestellt.

Überwiegend (Station AL93 und LL17, jedoch nicht BY15a) lagen die Zellzahlen der vorwiegend heterotrophen SOB ein bis zwei Größenordnungen über denen der vorwiegend autotrophen SOB. Es deutete sich an den suboxischen und oxischen Standorten (JML, GF2, SR5) ein rascherer Rückgang der Zellzahlen mit der Tiefe an als an den anoxischen Standorten (AL93, BY15a, F80, LL17). Im Finnischen Meerbusen zeigten die beiden Standorte (JML, GF2) an der Sedimentoberfläche etwa gleiche Zellzahlen der vorwiegend autotrophen SOB (JML: $3,7 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-3}$, GF2: $3,2 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-3}$), die in 10 cm Tiefe auf Werte unter $10 \text{ Zellen cm}^{-3}$ zurückgingen. An allen anderen Standorten (AL93, BY15a, F80, LL17) erreichten die Zellzahlen bis zur Beprobungstiefe von im allgemeinen 15 cm noch Werte von 10^2 bis 10^3 .

Die vorwiegend fakultativ heterotrophen SOB wurden nur bis in 10 cm Tiefe bestimmt und zeigten dort an allen beprobten Standorten noch Werte um 10^3 bis $10^4 \text{ Zellen cm}^{-3}$.

POTENTIELLE THIOSULFATOXIDATIONS RATEN BEI UNTERSCHIEDLICHEN INKUBATIONSZEITEN (Station BY15a). Zur Ermittlung der potentiellen Thiosulfatoxidation unter autotrophen Bedingungen wurde zu den Sedimentproben eine bestimmte ausreichende Menge Thiosulfat gegeben, während zur Ermittlung der potentiellen Thiosulfatoxidation unter heterotrophen Bedingungen neben Thiosulfat zusätzlich Acetat hinzugefügt wurde.

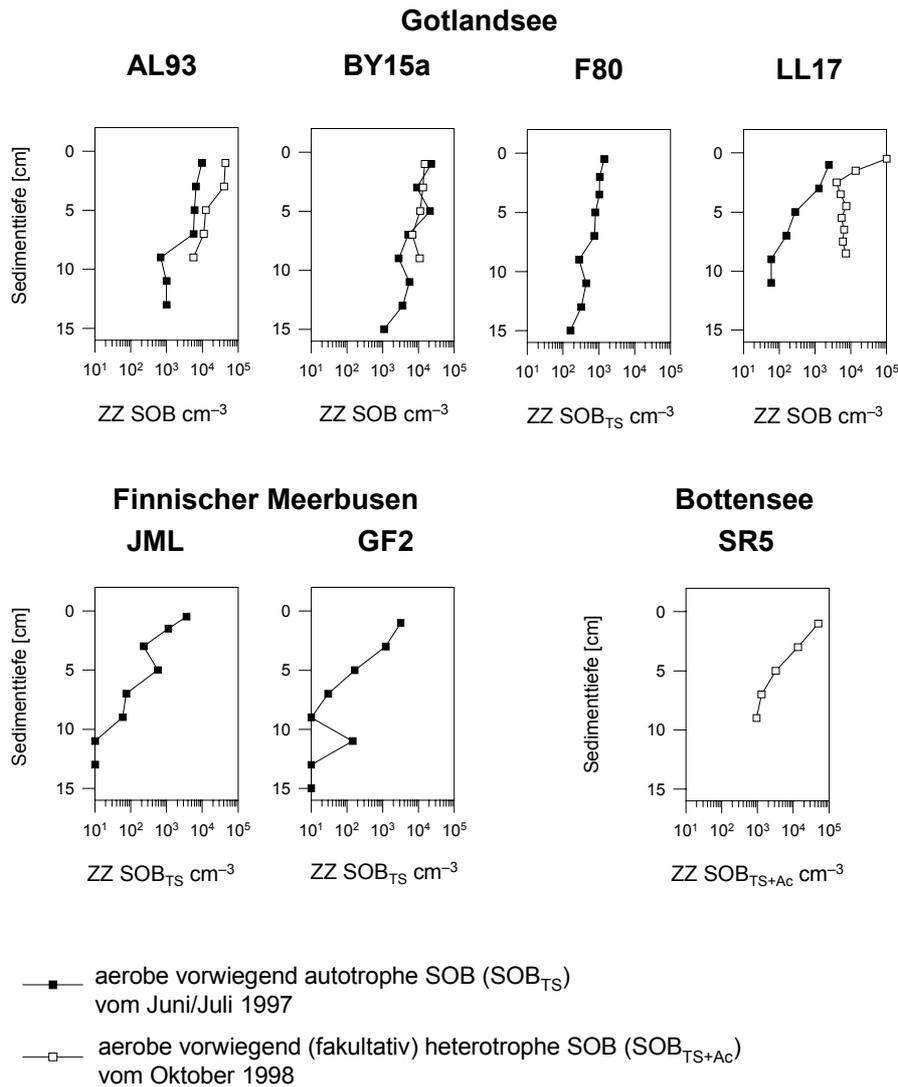
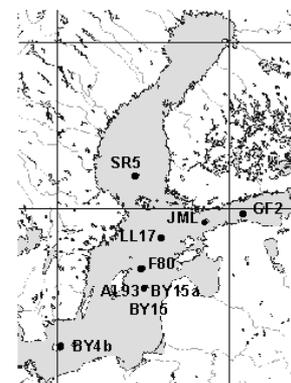


Abbildung 47. Die Zellzahlen (auf Agarplatten koloniebildender) aerober, vorwiegend autotropher schwefeloxidierender Bakterien (SOB_{TS}) wurden während der Juni/Juli-Ausfahrt 1997 mit Thiosulfat als alleiniger Energiequelle bestimmt. Im Oktober 1998 wurden die Zellzahlen (auf Agarplatten koloniebildender) vorwiegend (fakultativ) heterotropher schwefeloxidierender Bakterien (SOB_{TS+Ac}) mit Thiosulfat und Acetat als zusätzlicher Energiequelle ermittelt. Die Zellzahlen werden pro cm³ Sediment angegeben.



Die Inkubationsbedingungen (dunkel, aerob, 20 °C) schließen die Aktivität phototropher Schwefelbakterien, obligat anaerober Bakterien (viele Sulfatreduzierer) und obligat psychrophiler Bakterien weitgehend aus. Begünstigt werden dagegen vorwiegend die fakultativ autotrophen (bei Bestimmung der Raten unter autotrophen Bedingungen), die heterotrophen (bei Bestimmung der Raten unter heterotrophen Bedingungen), die mesophilen und die obligat oder fakultativ aeroben Bakterien, die die Fähigkeit besitzen, Schwefelverbindungen zu oxidieren.

Nach einer Inkubationszeit von 24 h wurden die gebildeten löslichen Produkte Sulfat und Tetrathionat bestimmt. Um Auskunft über die Entwicklung der Thiosulfatoxidationsrate im Zeitverlauf zu erhalten, wurden die Ansätze des Standortes BY15a zusätzlich noch nach 36 und 77 h beprobt. In der Abbildung 48 sind die über die Zeitintervalle gemittelten Raten des Thiosulfatverbrauchs aufgetragen.

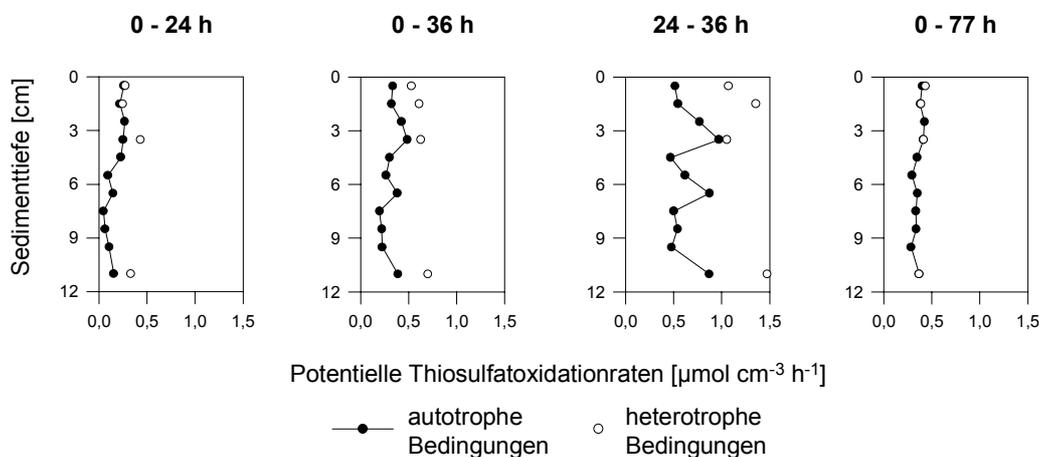


Abbildung 48. Potentielle Thiosulfatoxidationsraten im Sedimenttiefenprofil an der Station BY15a als gemittelte Raten nach 24, 36 und 77 h Inkubationszeit. Für die heterotrophen Ansätze wurde Acetat und Thiosulfat zu den in künstlichem Meerwasser suspendierten Sedimentproben gegeben, während für die autotrophen Ansätze nur Thiosulfat hinzugefügt wurde.

Die Abbildung 48 zeigt, daß die höchsten Thiosulfatumsätze im Zeitintervall zwischen 24 und 36 h auftraten. Die für diesen Zeitraum berechneten Raten waren mit starken Schwankungen bis zu viermal so hoch wie die im Zeitraum bis 24 h. Die Steigerung der Aktivität bis 36 h zeigte sich für die heterotrophen Ansätze in verstärktem Maße. Während im 24-h-Mittel in den oberen 2 cm des Sedimentes die Raten unter heterotrophen Bedingungen denen unter autotrophen Bedingungen glichen, waren in den tieferen Schichten die Raten der heterotrophen Ansätze etwa doppelt so hoch wie die der autotrophen. Im 36-h-Mittel waren die Raten der heterotrophen Ansätze für alle Tiefen etwa doppelt so hoch wie im 24-h-Mittel. Dies unterstreicht die hohe Aktivität der heterotrophen Schwefeloxidierer am Thiosulfatumsatz im Sediment. Die durchschnittlichen potentiellen Thiosulfatoxidationsraten bei 77 h Inkubationsdauer (nachdem das zugesetzte Thiosulfat fast voll-

ständig aufgebraucht war) zeigten keine Unterschiede mehr für die auto- und heterotrophen Ansätze. Zudem war der gemessene Thiosulfatverbrauch über die gesamte untersuchte Tiefe in etwa gleich. Dies deutet darauf hin, daß in allen untersuchten Sedimentschichten die Inkubationsbedingungen zur Anreicherung und Etablierung einer gleichförmigen Bakterienpopulation führten.

POTENTIELLE THIOSULFATOXIDATIONS-RATEN, PRODUKT-BILDUNG UND ZELLZAHLEN IN DER ZUSAMMENSCHAU (GOTLANDSEE). Sedimenttiefenprofile der potentiellen Thiosulfatoxidation, der Tetrathionatbildungsraten, die prozentualen Anteile der Produkte Tetrathionat und Sulfat aus der Thiosulfatoxidation sowie die Zellzahlen vorwiegend (fakultativ) heterotropher Schwefeloxidierer sind in der folgenden Abbildung 49 für die drei Stationen der Gotlandsee AL93, BY15a und LL17 bis in 11 bzw. 9 cm Tiefe untereinander dargestellt.

An der anoxischen Station AL93 wurden die höchsten Thiosulfatumsätze gemessen. Bei einer tendenziellen Abnahme der Raten mit der Tiefe zeigten sich hier Schwankungen mit einem Maximum in 1,5 cm Tiefe ($1,2 \mu\text{mol cm}^{-3} \text{ h}^{-1}$). Die Zellzahlen der vorwiegend heterotrophen SOB zeigten ebenfalls eine Abnahme mit zunehmender Tiefe und folgten damit dem Verlauf der Thiosulfatoxidationsraten. An BY15a dagegen zeigten die potentiellen Thiosulfatoxidationsraten im Tiefenprofil ebenso wie die Zellzahlen nur geringe Schwankungen bei etwa gleichbleibend niedrigen Raten (höchstens $0,27 \mu\text{mol cm}^{-3} \text{ h}^{-1}$). Ein schwach ausgeprägtes Minimum der Thiosulfatoxidationsraten in 7,5 cm Tiefe lag im gleichen Sedimenthorizont wie das Minimum der gemessenen Zellzahlen und deutet damit auf den Zusammenhang beider Parameter hin. An LL17 zeigte sich dieser Zusammenhang jedoch nicht. Während hier der Thiosulfatverbrauch in 7,5 cm Tiefe ein ausgeprägtes Maximum ($0,7 \mu\text{mol cm}^{-3} \text{ h}^{-1}$) erreichte, waren die Zellzahlen in der Tiefe etwa gleichbleibend. Stattdessen verlief an dieser Station in auffallender Weise das Profil der Tetrathionatbildung parallel zum Profil des Thiosulfatverbrauchs. Letzteres zeigte sich an den anderen Stationen in geringerem Maße.

Die Standorte unterschieden sich deutlich hinsichtlich der Produktbildung aus der Thiosulfatoxidation. AL93 wies geringere Anteile von Tetrathionat auf als die anderen Stationen, während an LL17 Tetrathionat in den meisten Sedimentschichten als Produkt überwog. An allen drei Stationen war jedoch der Sulfatanteil des gebildeten Produktes immer dann besonders hoch, wenn der Thiosulfatverbrauch gering war. Lediglich im Maximum des Thiosulfatverbrauchs an AL93 bestand der Hauptanteil der gemessenen Produkte hauptsächlich in Sulfat. An AL93 waren die Thiosulfatoxidationsraten wie auch die Tetrathionatbildungsraten unter heterotrophen und autotrophen Bedingungen im Durchschnitt jeweils etwa gleich, während an den anderen Stationen die Werte aus den heterotrophen Ansätzen jeweils deutlich höher als die aus den autotrophen Ansätzen ausfielen.

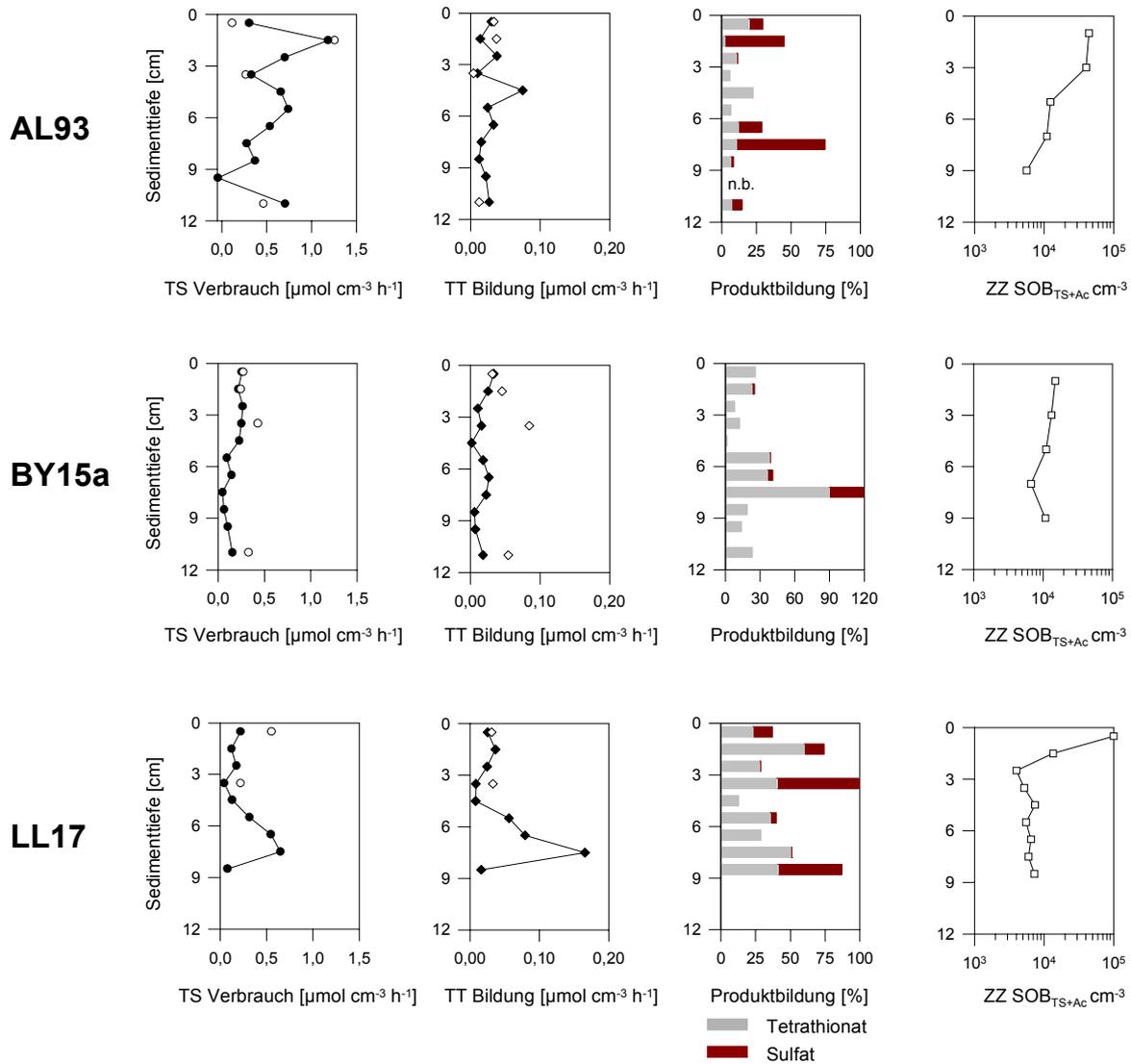


Abbildung 49. Sedimenttiefenprofile der potentiellen Thiosulfatoxidationsraten (TS-Verbrauch) und Tetrathionatbildungsrate (TT-Bildung) unter autotrophen Bedingungen (schwarz ausgefüllte Figuren) und heterotrophen Bedingungen (weiß ausgefüllte Figuren) sowie die prozentualen Anteile der aus der Thiosulfatoxidation gebildeten Produkte Tetrathionat und Sulfat im Sedimenttiefenprofil an drei Stationen (AL93, BY15a, LL17) in der Gotlandsee im Oktober 1998. Die Zellzahlen (auf Agarplatten koloniebildender) vorwiegend (fakultativ) heterotropher schwefeloxidierender Bakterien (ZZ SOB_{TS+Ac}) sind in der rechten Spalte ebenfalls im Tiefenprofil dargestellt. n.b.: nicht bestimmt.



7.12 Mit den Diffusionsmodellen berechnete Sulfatreduktionsraten

Die Berechnung von Sulfatreduktionsraten nach dem Diffusionsmodell von BERNER (1964) erfolgte über die Anpassung einer exponentiellen Kurvenfunktion, welche die Abnahme der Sulfatkonzentration mit der Tiefe beschreibt (Kapitel 5.1.2). Der Vergleich von empirisch ermittelten Sulfatkonzentrationen mit den Werten der angepaßten Kurven der Sulfatkonzentration zeigt, daß für die meisten der untersuchten Proben eine gute Übereinstimmung vorliegt (Abbildung A1, Anhang). Jedoch werden bei einem Teil der Profile die hohen Sulfatkonzentrationen an der Sedimentoberfläche und teilweise bis in 10 cm Tiefe durch die Exponentialfunktion nicht erfaßt.

Diffusionsmodell von BERNER (1964). Die mit dem Diffusionsmodell von BERNER (1964) berechneten Sulfatreduktionsraten sind für alle Stationen, die nicht durch Bioturbation beeinflusst waren, in Abbildung 50 aufgeführt. Der Verlauf der berechneten Raten im Tiefenprofil stimmte lediglich am Standort AL93 mit dem Verlauf der *in situ* gemessenen Raten gut überein.

Bis auf die Probenahme im Oktober 1996 an AL93 werden die *in-situ*-Raten durch die berechneten Raten im allgemeinen geringfügig, teilweise jedoch um ein Vielfaches unterschätzt. Am Standort BY15a liegt eine Unterschätzung um den Faktor 4 vor. Am Standort BY15 waren die gemessenen Raten um mehr als das 100fache größer als die berechneten.

Die Tatsache der Unterschätzung durch das Modell läßt die Annahme als gerechtfertigt erscheinen, daß die berechneten Raten an den Standorten einen Mindestwert darstellen. An den Standorten LL17, BY4b und F80 wurden hohe Konzentrationen reduzierter Schwefelverbindungen (siehe Abbildung 41) und hohe berechnete Sulfatreduktionsraten gefunden. Die berechneten Maximalwerte betragen am Standort LL17 im April 1997 $9,3 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, am Standort BY4b im Oktober 1998 $6,7 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ und am Standort F80 im April 1997 $6,5 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$.

Zwei-Schicht-Diffusionsmodell. Im oberen 10-cm-Sedimenthorizont zeigten sich häufig starke Abweichungen der mit Hilfe des Diffusionsmodells von BERNER (1964) berechneten Sulfatkurve von den empirischen Werten (Abbildung A1, Anhang). Zur Verbesserung der Kurvenanpassung in diesem Horizont wurde das zwei-Schicht-Modell (siehe Kapitel 5.1.2) in Anlehnung an JØRGENSEN (1978) und BERNER (1980) angewendet (Abbildung 51).

Bei den meisten Proben (mit Ausnahme der Probenahmen F80 im April 1997; LL17 im April 1997; GF2 im Oktober 1998; BY4b im Oktober 1998) besitzt der obere 10-cm-Horizont im Vergleich zur Sedimentschicht unterhalb von 10 cm Tiefe einen stärkeren Sulfatgradienten (siehe Abbildung A2, Anhang), was die intensive Sulfatreduktion an der Oberfläche widerspiegelt.

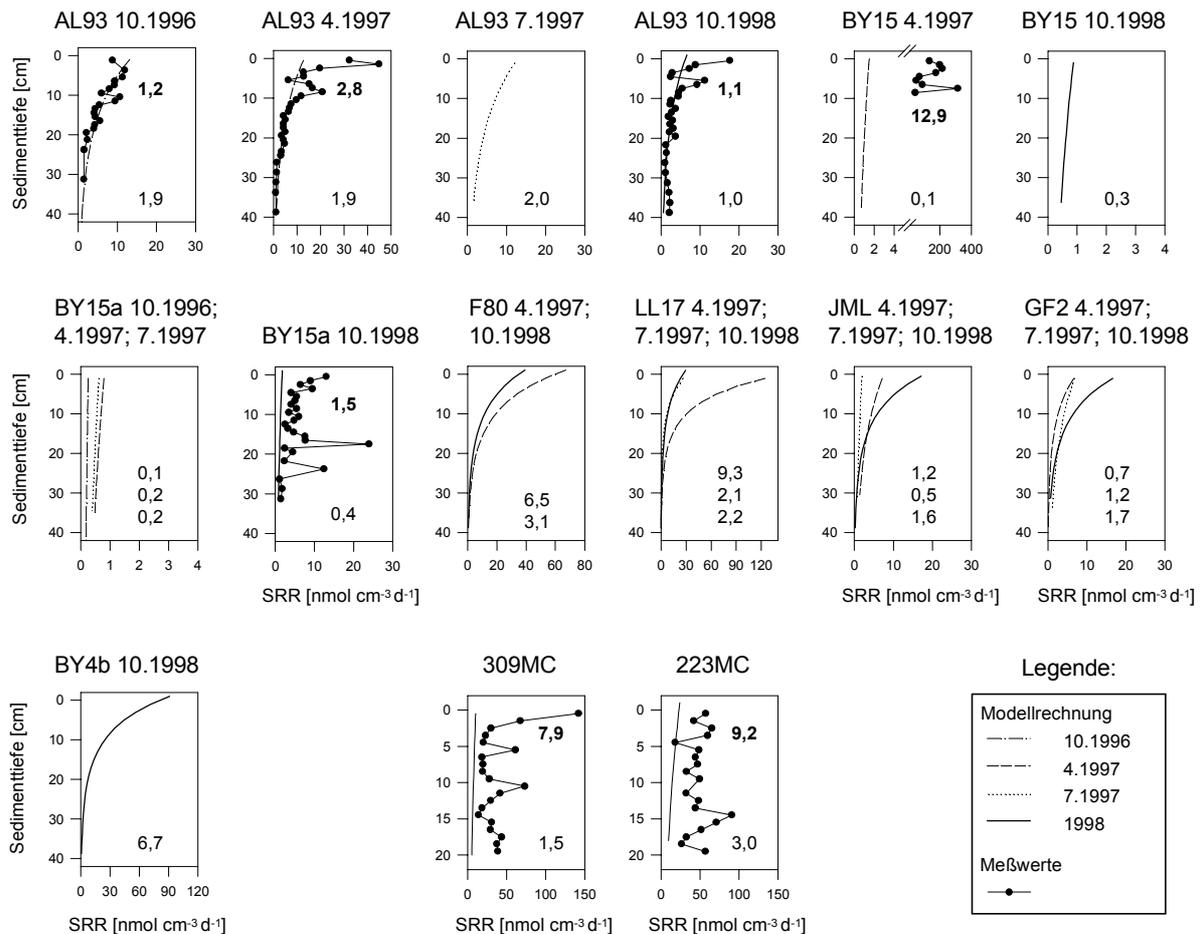


Abbildung 50. Nach dem **Diffusionsmodell von BERNER (1964)** berechnete Sulfatreduktionsraten aller Standorte aus Abbildung A1 (Anhang) im Vergleich zu den an einigen Standorten ermittelten *in-situ*-Sulfatreduktionsraten. Die gemessenen Werte (in $\text{mmol m}^{-2} \text{d}^{-1}$) der integrierten Sulfatreduktionsraten im beprobten Sedimenthorizont sind innerhalb der Graphiken als fett gesetzte Zahlen eingetragen; die berechneten Raten der entsprechenden Sedimenttiefen finden sich im unteren Teil jeder Graphik unfett gesetzt.

Die Profile der berechneten Sulfatreduktionsraten in Abbildung 51 zeigen in dieser Schicht durchschnittlich 5fach höhere Werte als im darunterliegenden Horizont. Zu zwei Probenahmeterminen (LL17 im Juli 1997 und GF2 im April 1997) war sogar fast die gesamte berechnete Sulfatreduktionsaktivität auf die 10-cm-Schicht beschränkt.

Die berechneten Sulfatreduktionsraten zeigen am Standort AL93 eine Überschätzung der *in-situ*-Raten um maximal den Faktor 3. Die bei AL93 gemessenen Werte vom April 1997 stimmen jedoch sehr gut mit den berechneten überein.

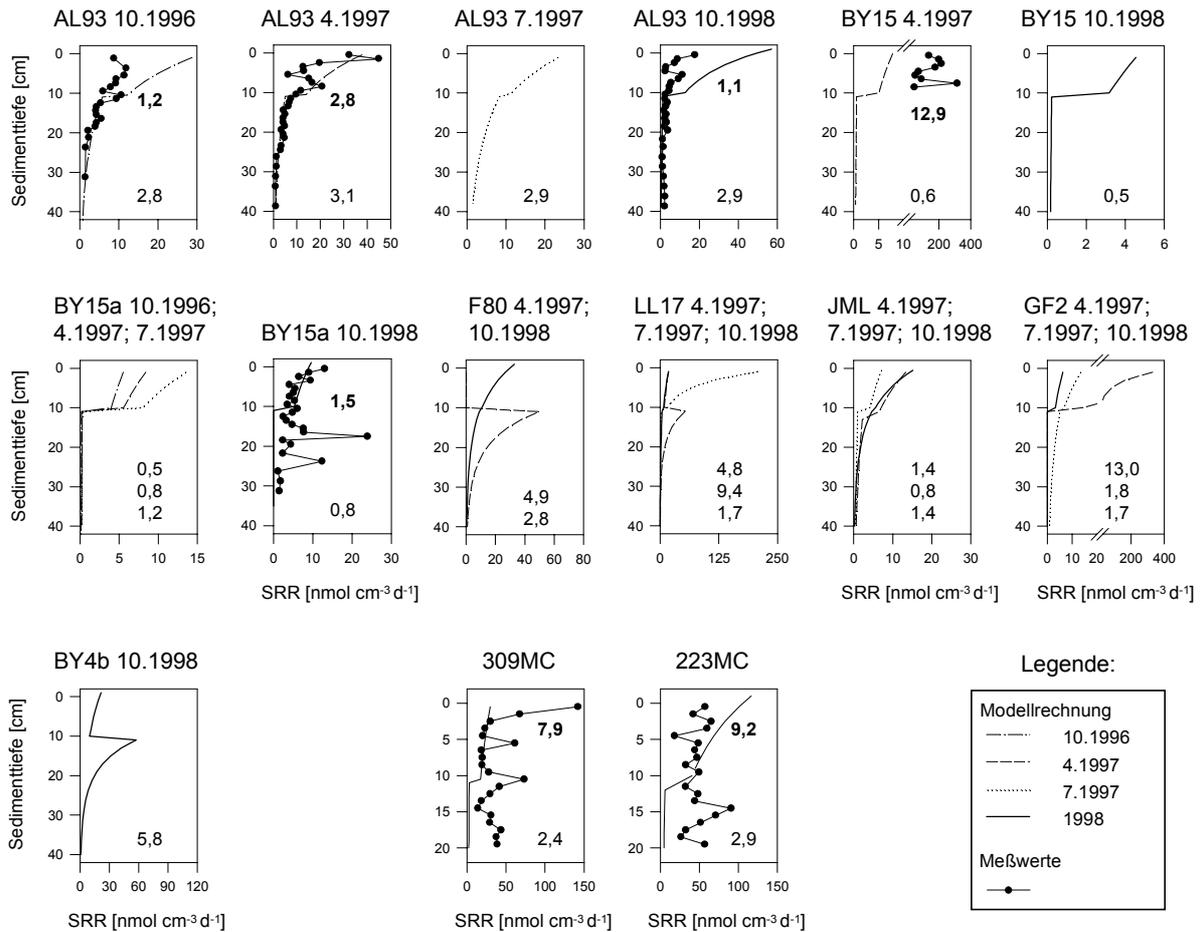


Abbildung 51. Nach dem **Zwei-Schicht-Modell** (in Anlehnung an JØRGENSEN, 1978 und BERNER, 1980) berechnete Sulfatreduktionsraten aller Standorte aus Abbildung A1 (Anhang) im Vergleich zu den an einigen Standorten ermittelten *in-situ*-Sulfatreduktionsraten. Die gemessenen Werte der integrierten Sulfatreduktionsraten (in $\text{mmol m}^{-2} \text{d}^{-1}$) im beprobten Sedimenthorizont sind innerhalb der Graphiken als fett gesetzte Zahlen eingetragen; die berechneten Raten der entsprechenden Sedimenttiefen finden sich im unteren Teil jeder Graphik unfett gesetzt.

Am Standort BY15a werden die beiden Peaks der *in-situ*-Raten bei 18 cm und 23 cm Tiefe durch das Modell nicht erfaßt, so daß die berechneten Raten nur die Hälfte der Höhe der integrierten *in-situ*-Raten erreichen. An der Station BY15 wurden in der oberen 10-cm-Schicht mehr als 20fach höhere *in-situ*-Raten bestimmt als die Rechnungen erbrachten.

Vergleich der beiden Modelle mit den *in-situ*-Raten. Zum Vergleich beider Modelle sind die gemessenen integrierten *in-situ*-Sulfatreduktionsraten und die berechneten Raten für den oberen 10-cm-Horizont getrennt von dem darunterliegenden Sedimentbereich in der Tabelle 5 zusammengestellt. Für die Station AL93 ergab sich im 10 bis 40-cm-Horizont zu allen drei Probenahmezeitpunkten eine sehr gute Übereinstimmung der modellierten mit den gemessenen Raten. Am Standort BY15a unterschätzte das Zwei-Schicht-Modell die empirischen Werte um das 2fache und zeigte damit eine bessere Annäherung der berechneten Raten an die *in-situ*-Raten als das Modell von BERNER (1964). An der Station BY15 erbrachte die Modellierung mit beiden Modellen keine brauchbaren Ergebnisse.

Für die beiden Stationen 309MC und 223MC im Arabischen Meer ergaben beide Modelle zwar in der Größenordnung richtige, jedoch ebenfalls zu geringe Werte.

Tabelle 5. Vergleich integrierter Sulfatreduktionsraten (iSRR) aus *in-situ*-Messungen (Spalte 4) und Berechnungen nach dem Diffusionsmodell (Spalte 5) von BERNER (1964) sowie einem Zwei-Schicht-Modell (Spalte 6) in Anlehnung an JØRGENSEN (1978) und BERNER (1980) für unterschiedliche Sedimenttiefen an drei Stationen im Gotlandtief und zwei Stationen im Arabischen Meer.

1	2	3	4	5	6
Station	Datum	Sedimenttiefe	iSRR <i>in situ</i> [mmol m ⁻² d ⁻¹]	iSRR BERNER [mmol m ⁻² d ⁻¹]	iSRR 2-Schicht [mmol m ⁻² d ⁻¹]
AL93	10.1996	0–10 cm	0,6	1,0	2,1
		10–30 cm	0,8	0,8	0,7
			Summe: 1,2	Summe: 1,8	Summe: 2,8
	4.1997	0–10 cm	1,9	1,0	2,5
		10–40 cm	0,8	1,0	0,6
			Summe: 2,7	Summe: 2,0	Summe: 3,1
	10.1998	0–10 cm	0,7	0,5	2,7
		10–40 cm	0,4	0,5	0,2
			Summe: 1,1	Summe: 1,0	Summe: 2,9
BY15	4.1997	0–9 cm	12,9	0,1	0,6
		10–40 cm	–	0,4	0,1
				Summe: 0,5	Summe: 0,7
BY15a	10.1998	0–10 cm	0,6	0,2	0,7
		10–30 cm	0,9	0,2	0,1
			Summe: 1,5	Summe: 0,4	Summe: 0,8
309MC	4.1998	0–10 cm	4,3	0,9	2,4
		10–20 cm	3,6	0,6	0,02
			Summe: 7,9	Summe: 1,5	Summe: 2,4
223MC	4.1998	0–10 cm	4,7	1,9	2,4
		10–20 cm	4,5	1,1	0,5
			Summe: 9,2	Summe: 3,0	Summe: 2,9

8 Bakteriengemeinschaften, Anreicherungskulturen und Isolate aus Sedimenten

8.1 Bakteriengemeinschaften in Sediment-Spalten

Ein bisher in der Literatur noch nicht beschriebener Typ einer Bakteriengemeinschaft wurde im Kastengreifermaterial direkt von Fluidaustrittsstellen innerhalb der Sauerstoffminimumzone an den Stationen 271GA und 302GA angetroffen. Hier fand sich eine die Sedimentspalten unter der Oberfläche auskleidende gelbe bis bräunliche Schicht aus Bakterien (siehe Kapitel 6.2.2.2 und Abbildung 19). Deren lichtmikroskopische Untersuchung an Bord erbrachte, daß sie hauptsächlich aus 1–1,5 µm großen, unbeweglichen Kokken bestand.

Die Abbildung 52 zeigt eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der schleimartigen Bakterienmatte. Einheitlich große Kokken, welche in eine als netzartige Struktur ausgebildete Schleimmatrix eingebettet sind, stellen den Hauptanteil, doch finden sich vereinzelt auch kleinere Stäbchen und Spirochaeten.

Leider konnten die kokkenförmigen Zellen taxonomisch nicht zugeordnet werden, denn Versuche zur Isolierung der DNS aus dem Mattenmaterial zur phylogenetischen Identifizierung anhand der 16S rDNS Sequenz erbrachten keine Erfolge. Vermutlich konnte die angewendete Methode zur Extraktion der DNS (siehe Kapitel 5.4.1) die Zellwände nicht aufbrechen.

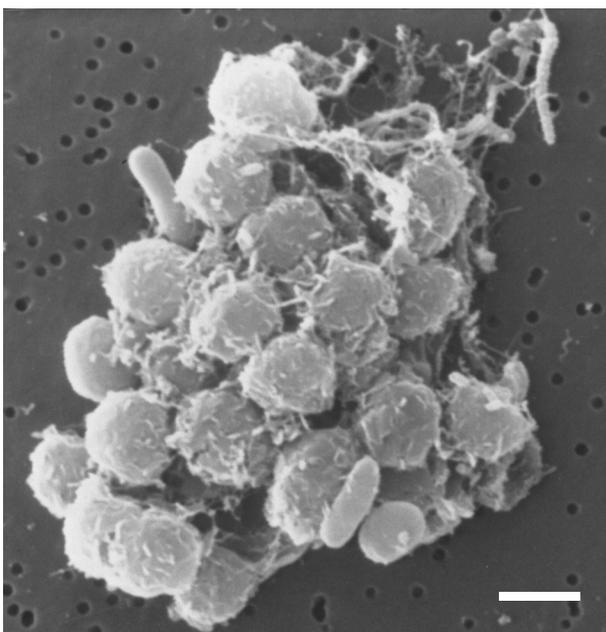


Abbildung 52. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der schleimartigen Bakterienmatte an Sedimentspalten der Seep-Station 271GA. Den Hauptanteil bilden 1 bis 1,5 µm große Kokken, die in eine Schleimmatrix eingebettet sind; doch lassen sich auch Stäbchen nachweisen. Balken = 1 µm.

Aus dem Schleimmaterial wurden Anreicherungskulturen in flüssigem heterotrophem THSTh-Medium hergestellt. Die Isolierung auf festen Agarplatten des gleichen Mediums erbrachte drei Kulturen (S1, S2, S3), die chemotaxonomisch näher charakterisiert wurden. Die Ergebnisse der Charakterisierungen sind zusammen mit weiteren Isolaten aus Sedimenten im folgenden Abschnitt 8.2 dargestellt. Aus den Anreicherungskulturen wurden wöchentlich Proben entnommen und bis zur genetischen Populationsanalyse tiefgefroren.

8.2 Anreicherungskulturen und Isolate schwefeloxidierender Bakterien

Zur Herstellung der Anreicherungskulturen und Isolate schwefeloxidierender Bakterien wurde synthetisches Meerwasser unter Zusatz von Thiosulfat und Acetat (THSTh-Medium) verwendet. Im April 1997 wurden aus dem Gotlandtief Sedimentproben entnommen und vier Isolate an der Station AL93 (mit „AL“ gekennzeichnet) sowie neun Isolate an der Station BY15 (mit „BY“ gekennzeichnet) gewonnen. Aus Anreicherungskulturen der schleimartigen Bakterienmatte an der Station 271GA im Arabischen Meer konnten drei Isolate (mit „S“ gekennzeichnet) hergestellt werden. Desweiteren wurden zwei Isolate (BS8 und BS9) von L. Podgorsek (IfM Kiel) übernommen, die aus Ostseeküstensediment vom Standort Bottsand am Ausgang der Kieler Förde gewonnen wurden. Die Isolate wurden auf ihre Fähigkeit, Thiosulfat zu oxidieren, untersucht und chemotaxonomisch charakterisiert. Eine Abnahme der Thiosulfatkonzentration nach 24 h Kulturdauer von mehr als 10 % im Vergleich zur Sterilkontrolle wurde als positiver Versuchsausgang gewertet. Alle Isolate, die neben der Fähigkeit zur Thiosulfatoxidation auch auf heterotrophem Medium (TSB 30) zur Identifizierung mittels Membranfettsäureanalyse wuchsen, werden in der Tabelle 6 aufgeführt und in Abbildung 53 in ihrer wechselseitigen Ähnlichkeit hinsichtlich der Membranfettsäurezusammensetzung dargestellt.

Im Oktober 1998 wurden an den Stationen BY15 und SR5 Sedimentproben aus drei Tiefen (0 bis 2 cm, 4–6 cm, 8 cm–10 cm) entnommen und Anreicherungskulturen mit gleichem Medium hergestellt. Diese wurden nach jeweils einer Woche beprobt, die DNS extrahiert und die Bandenmuster nach DGGE-Trennung untereinander verglichen. Ebenso wurde mit den Anreicherungskulturen der schleimartigen Bakterienmatte der Seep-Station 271GA im Arabischen Meer verfahren und eine Charakterisierung mit Hilfe der DGGE durchgeführt.

8.2.1 Chemotaxonomische Charakterisierung von Isolaten mittels Membranfettsäuremuster

Eine chemotaxonomische Charakterisierung der Isolate und zum Vergleich des Typenstammes *Pseudomonas stutzeri* DSM 5190 (DSMZ, Braunschweig) erfolgte durch die Gegenüberstellung der Membranfettsäuremuster mit Bibliothekseinträgen des MIS-Datenbanksystems (Microbial Identification System) der Firma MIDI zur Identifizierung von Bakterien (siehe Kapitel 5.4.2). Bei etwa zwei Dritteln der Isolate war eine verhältnismäßig gute chemotaxonomische Zuordnung möglich (Similaritätsindex > 0,5). Die Tabelle 6 gibt die jeweiligen Similaritätsindizes für die Isolate an.

Tabelle 6. Charakterisierung der Isolate (fakultativ) heterotropher schwefeloxidierender Bakterien aus Sedimenten mittels Membranfettsäureanalyse. Similaritätsindex (S-Index) nach der MIDI-Computersoftware. Stämme Sn: Station 271GA, Arabisches Meer, Stämme ALn: Station AL93 und Stämme BYn: Station BY15 im Gotlandtief, Ostsee.

Stamm	S-Index	Vorschlag MIDI
S1	0,895	<i>P. stutzeri</i>
S2	0,492	<i>Shewanella putrefaciens</i>
S3	0,893	<i>P. stutzeri</i>
BS8	0,905	<i>P. stutzeri</i>
BS9	0,847	<i>P. stutzeri</i>
<i>P. stutzeri</i> DSM	0,944	<i>P. stutzeri</i>
AL2	0,906	<i>P. stutzeri</i>
AL3	0,527	<i>Cellulomonas flavigena</i>
AL8	0,819	<i>Brevundimonas vesicularis</i>
AL12	0,396	<i>Shewanella putrefaciens</i>
BY4	0,248	<i>Acinetobacter spec.</i>
BY5	0,432	<i>Bacillus megaterium</i>
BY7	0,05	<i>Arthrobacter viscosus</i>
BY8	0,309	<i>Acinetobacter johnsonii</i>
BY11	0,43	<i>Acinetobacter johnsonii</i>
BY12	0,092	No match (Gattung <i>Bacillus</i>)
BY13B	0,519	<i>Bacillus brevis</i>
BY15	0,353	<i>Bacillus flexus</i>
BY17	0,895	<i>P. stutzeri</i>

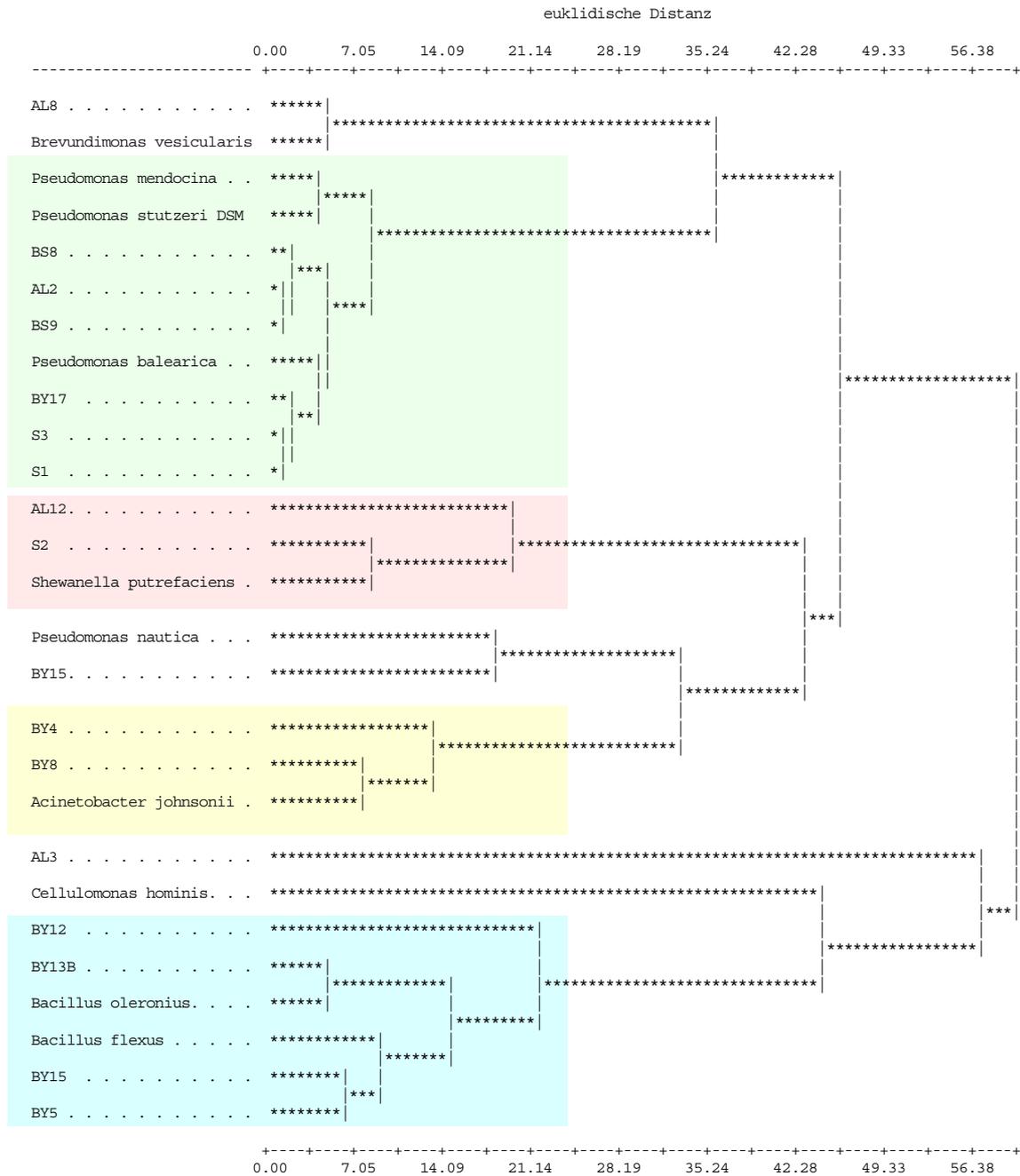


Abbildung 53. Auf der Membranfettsäureanalyse beruhendes Dendrogramm der aus dem Sediment isolierten heterotrophen schwefeloxidierenden Bakterien der Stationen AL93 und BY15 (April 1997) in der Ostsee und der Station 271GA (April 1998) im Arabischen Meer sowie von Typenstämmen aus der MIS-Datenbank (MIS: Microbial Identification System). Von oben nach unten: Grün: „*Pseudomonas-stutzeri/balearica*-Cluster“, rot: „*Shewanella-putrefaciens*-Cluster“, gelb: „*Acinetobacter-johnsonii*-Cluster“, blau: *Bacillus*-Cluster“. Die Gattungsgrenze befindet sich nach Angaben der Firma MIDI bei einer euklidischen Distanz von etwa 25, die Artgrenze bei 10.

Auffallend ist die häufige Isolierung von *Pseudomonas stutzeri* aus den Sedimenten der Gotlandsee, was die Bedeutung dieser fakultativ anaeroben heterotrophen Schwefeloxidierer am Standort hervorhebt. Die von L. Podgorsek isolierten Stämme BS8 und BS9 zeigten ebenfalls sehr hohe Übereinstimmungen (Similaritätsindizes von über 0,8) mit dem Datenbankeintrag von *Pseudomonas stutzeri*. Der DSM-Stamm von *Pseudomonas stutzeri* clusterte etwas außerhalb der aus den Sedimenten stammenden als *Pseudomonas stutzeri* identifizierten Isolate (Abbildung 53). Die enge Clusterung der *Pseudomonas-stutzeri*-Isolate AL2, BY17, S1 und S3 mit *Pseudomonas balearica* der Datenbank deutet auf eine enge Verwandtschaft der Stämme in marinen Sedimenten hin. Das gleichzeitige Auftreten von *Pseudomonas stutzeri* und *Shewanella putrefaciens* zeigte sich einerseits beim Isolat S2, welches ebenso wie die *Pseudomonas-stutzeri*-Isolate S1 und S3 aus dem schleimigen Bakterienfilm der Sedimentspalten im Arabischen Meer direkt an *Cold-seep*-Austrittstellen gewonnen wurde sowie andererseits beim Isolat AL12 aus dem Sediment des Gotlandtiefs, welches als *Shewanella putrefaciens* zusammen mit dem *Pseudomonas-stutzeri*-Isolat AL2 auftrat. Die Fähigkeit von *Pseudomonas stutzeri* und *Shewanella putrefaciens* zum fakultativ anaeroben Wachstum begünstigte möglicherweise deren Auftreten in den anoxischen und sulfidischen Sedimenten. Es wurden außerdem vier Isolate aus dem Gotlandtief der Gattung *Bacillus*, zwei der Gattung *Acinetobacter* und zwei weitere Isolate den Gattungen *Brevundimonas* und *Cellomonas* zugeordnet.

8.2.2 Genetische Charakterisierung der Anreicherungskulturen mittels DGGE

Da die Kultivierung von Stämmen auf Agarplatten nur bedingt erfolgreich war und eine Identifizierung mittels Fettsäurezusammensetzung nicht bei allen Stämmen gelang, wurde als relativ schnelle Methode die DGGE (denaturierende Gradientengelelektrophorese) herangezogen, um einen Überblick über die Diversität der angereicherten vorwiegend (fakultativ) heterotrophen Schwefeloxidierer am Standort zu gewinnen.

Mit eubakteriellen Primern amplifizierte DNS aus Anreicherungskulturen der schleimartigen Bakterienmatte am Seep-Standort 271GA sowie aus Anreicherungskulturen der Ostseesedimente der Standorte BY15 (Gotlandtief) und SR5 (Bottensee) wurde über die DGGE (denaturierender Gradient: 40–64 %) aufgetrennt. Nach der DGGE in gleicher Höhe verlaufende Banden stellen Fragmente mit gleichem Laufverhalten im Gel dar, von dem angenommen wird, daß es auf gleiche Sequenzen und damit den gleichen Organismus zurückzuführen ist. Die Anzahl der Banden ergibt Hinweise auf die Diversität der auf dem THSTh-Medium angereicherten Bakteriengemeinschaften.

Anreicherungskulturen aus den Bakteriengemeinschaften der Sediment-Spalten im Arabischen Meer. Aus Anreicherungskulturen wurde die DNS der schleimartigen Bakterienmatte der Station 271GA extrahiert, aufgereinigt und mittels einer PCR mit eubakteriellen „Muyzer“-Primern amplifiziert. Die DNS-Fragmente wurden mit einer DGGE aufgetrennt (Abbildung 54).

Es zeigten sich bei Proben der Anreicherungskulturen in heterotrophem Medium, die nach einer Woche Kulturdauer genommen wurden, zwei Banden auf mittlerer Höhe des Gels (Bande 2 und 3). Die beiden Banden wurden bei Proben von zwei Wochen Kulturdauer schwächer, während eine dritte Bande (Bande 1) im oberen Gelbereich neu erschien. Nach zwei Monaten Kulturdauer in heterotrophem Ansatz waren die beiden unteren Banden 2 und 3 verschwunden und nur noch die obere Bande 1 stark ausgeprägt. In autotrophem Medium waren die Banden 2 und 3 bereits nach einer Woche nur noch schwach, die Bande 1 jedoch deutlich erkennbar.

Die Sequenzierung dieser starken Bande 1 aus der zwei Monate alten Kultur in heterotrophem Medium durch R. Petri (IfM Kiel) erbrachte eine Identifizierung mit der Art *Pseudomonas stutzeri* (R. Petri, persönliche Mitteilung). Dabei zeigte die Sequenz (etwa 160 Basenpaare) eine Homologie von 99,0 % zu dem Stamm *Pseudomonas stutzeri* WM 88 der Datenbank. Für die unteren Banden 2 und 3 konnte keine Sequenzierung durchgeführt werden, da vermutlich keine ausreichende Trennung in Einzelbanden stattgefunden hatte und die Sequenzen (durch Verunreinigungen) nicht auswertbar waren. Es besteht daher der Verdacht, daß *Pseudomonas stutzeri* ursprünglich nur in geringen Mengen in der Bakterienmatte vorhanden war, jedoch im Wachstum gegenüber dem vorher häufigsten Organismus durch die Kultivierungsbedingungen begünstigt wurde. Offen bleibt, ob eine der beiden unteren Banden der Gattung *Shewanella* zugeordnet werden kann, was naheliegt, da, wie oben beschrieben, das Isolat S2 aus dem Schleimmaterial nach der Membranfettsäurezusammensetzung als *Shewanella putrefaciens* identifiziert wurde.

Die DNS des tiefgefrorenen Bakterienmateriales wurde ebenfalls extrahiert und aufgereinigt und eine PCR mit „Muyzer“-Primern durchgeführt, die das Bandenmuster im Gel in Abbildung 54 erbrachte. Es erschienen nur die Banden 2 und 3 in schwacher Ausprägung, wobei die Bande 2 deutlicher hervortrat. Daneben wurde eine PCR zur Amplifikation der gesamten eubakteriellen DNS durchgeführt, die eine Sequenzierung und Identifikation ermöglichen sollte. Die Sequenzierung des Produktes nach Amplifikation erbrachte jedoch keine verwertbaren Ergebnisse, was auf eine starke Verunreinigung durch Begleitorganismen schließen läßt. Nicht geklärt bleibt daher, ob die DNS des häufigsten Organismus überhaupt extrahiert und mit den eubakteriellen Primern erfaßt wurde oder ob nur die Begleitorganismen die Produktbildung verursachten.

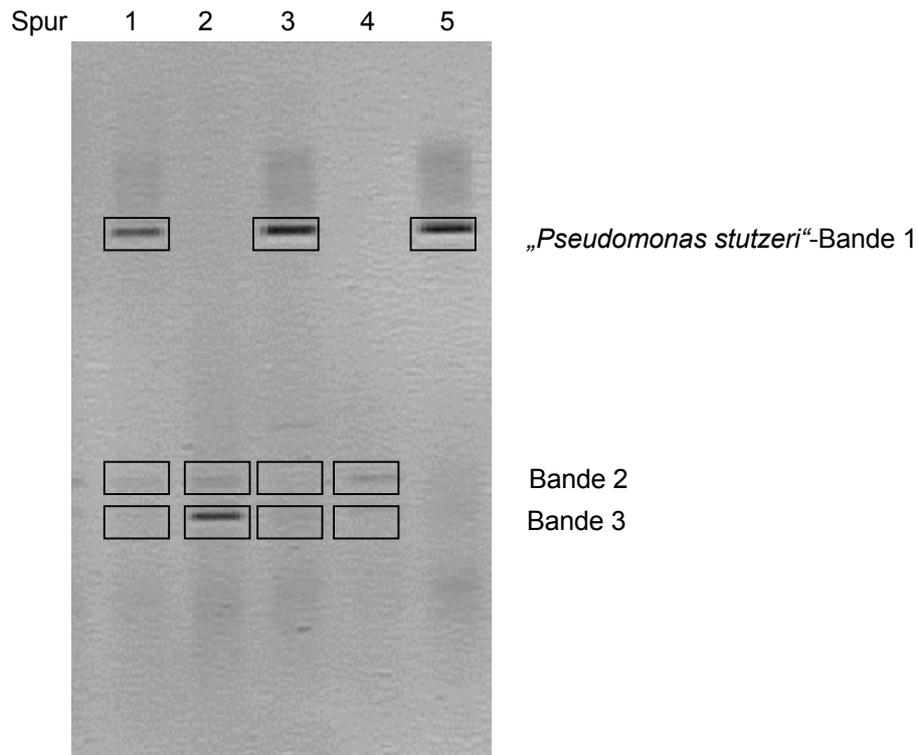


Abbildung 54. DGGE-Gel-Ausschnitt von Anreicherungskulturen der schleimartigen Bakterienmatte vom Standort 271GA im Arabischen Meer im Vergleich zu einer gleich nach der Probenahme tiefgefrorenen Probe des schleimartigen Mattenmaterials desselben Standortes. **Spur 1:** „Schleim“ 7 Tage in autotrophem Medium; **Spur 2:** „Schleim“ 7 Tage in heterotrophem Medium; **Spur 3:** „Schleim“ 14 Tage in heterotrophem Medium; **Spur 4:** „Schleim“ tiefgefroren; **Spur 5:** „Schleim“ 2 Monate in heterotrophem Medium.

Anreicherungskulturen aus Ostseesedimenten. Die Bakteriengemeinschaften von Sedimentproben der an organischen Substanzen reichen und anoxischen Station BY15 und der als oxisch eingestuften Station SR5 wurden in jeweils drei Tiefen (0–2 cm, 4–6 cm, 8–10 cm) nach Wachstum in Mineralsalzmedium mit Thiosulfat und Acetat (THSTh) mit Hilfe der DGGE untersucht. Das THSTh-Medium begünstigt das Wachstum von (fakultativ) heterotrophen schwefeloxidierenden Bakterien.

Die Auftrennung der DNS-Fragmente im denaturierenden Gel ergab, daß nur eine einzige Bande in gleicher Höhe des Gels bei allen Proben erschien (Abbildung 55). Die starke Intensität dieser Bande könnte auf die Überlagerung mehrerer Einzelbanden zurückzuführen oder durch eine dominierende Gattung verursacht sein. MUYZER *et al.* (1993) gehen davon aus, daß die Intensität einer Bande mit der Abundanz der dieser Bande zugeordneten Bakterienart in Zusammenhang steht.

Beide Stationen wiesen sonst ein unterschiedliches Bandenmuster auf, was auf unterschiedliche Bakteriengemeinschaften hindeutet. An Station SR5 lagen vier Banden in gleicher Höhe im Gel, an BY15 waren es fünf. Während sich für die SR5-Proben in allen Tiefen eine etwa gleiche Anzahl von Banden ergab (8–10 Banden), nahm bei den BY15-Proben die Anzahl der Banden von 14 in 4–6 cm auf 8 in 8–10 cm Tiefe ab. Die Anzahl der Banden kann als Maß für die Diversität der Bakteriengemeinschaft in den Anreicherungskulturen gewertet werden.

Die BY15-Proben der oberen beiden Sedimenthorizonte zeigten im Gegensatz zur 8–10-cm-Probe häufiger Banden im unteren Gelbereich.

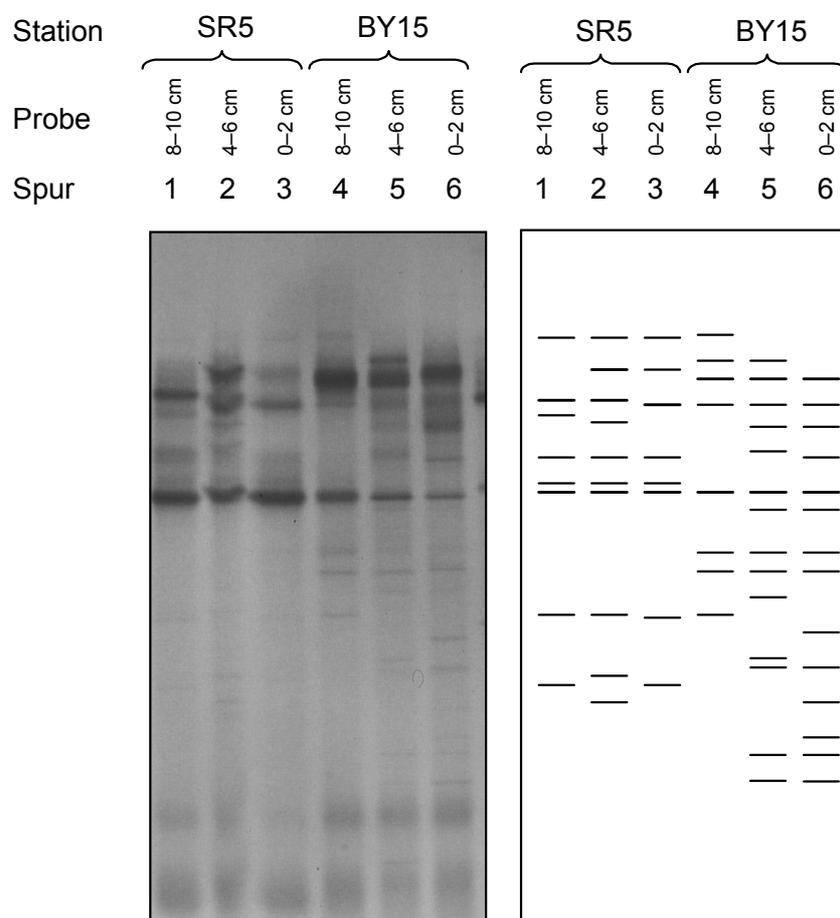


Abbildung 55. DGGE-Gel-Ausschnitt (links) und schematische Darstellung des Bandenmusters (rechts) von Anreicherungskulturen aus Sedimentmaterial der oxischen Station SR5 (Spur 1–3) und der anoxischen Station BY15 (Spur 4–6) aus drei Tiefen nach einer Woche Kulturdauer in heterotrophem Medium mit Thiosulfat (THSTh) bei Raumtemperatur.

8.2.3 Aerobe Umsetzung von Thiosulfat und Acetat in Batch-Kulturen

In sulfidischen Sedimenten stellt Thiosulfat ein häufig detektiertes Oxidationsprodukt dar (siehe Kapitel 6 und 7), das mikrobiologisch umgesetzt werden kann. Die Bedeutung der Thiosulfat-oxidation bei heterotrophen Bakterien wurde schon früher nachgewiesen (TUTTLE und JANNASCH, 1973; MASON und KELLY, 1988; SOROKIN, 1996). Die Untersuchungen von PODGORSEK (1998) am als *Pseudomonas stutzeri* identifizierten Isolat BS8 zur mit Acetat gekoppelten Oxidation von Thiosulfat deuteten auf die wichtige Rolle von *Pseudomonas stutzeri* im Schwefelkreislauf der Sedimente hin. Jedoch wurde für das Isolat BS8 lediglich die Bildung von Endprodukten nach 24 h (Tetrathionat: 45 %, Elementarschwefel: 18 %, Sulfat: 1,5 %) beschrieben, nicht der detaillierte Wachstumsverlauf und die Intermediatbildung (PODGORSEK, 1998). Der DSM-Typenstamm *Pseudomonas stutzeri* DSM 5190 wurde untersucht, um zur Klärung der Frage, ob die Fähigkeit zum Thiosulfatabbau für die *Pseudomonas-stutzeri*-Gruppe insgesamt charakteristisch ist, beizutragen. Bisher fehlt diese Untersuchung beim Typenstamm *Pseudomonas stutzeri* DSM 5190. Erst kürzlich veröffentlichten SOROKIN *et al.* (1999) die Ergebnisse ihrer Untersuchungen über die aeroben sowie die anaeroben Umsetzungen von Thiosulfat mit Nitrat als Elektronen-Endakzeptor bei *Pseudomonas-stutzeri*-Isolaten. Jedoch blieb auch hier der Vergleich mit dem Typenstamm aus.

Daher wurde in dieser Arbeit der Abbau von Thiosulfat durch den Typenstamm *Pseudomonas stutzeri* DSM 5190 und die als *Pseudomonas stutzeri* identifizierten Isolate BS8 und S3 in einem Fermenter mit heterotrophem Medium unter aeroben Bedingungen untersucht. Detaillierte Wachstumsverläufe und die Bildung von Schwefelverbindungen während der Thiosulfatoxidation sind in den folgenden Abbildungen 56 und 57 nur für den Typenstamm und BS8 dargestellt. S3 zeigte einen ganz ähnlichen Verlauf wie die Kultur BS8 und ist in der Schwefelbilanz (Tabelle 7) aufgeführt.

Die Anlaufzeit von *Pseudomonas stutzeri* DSM 5190 dauerte 12 h und war damit um etwa 8 h kürzer als die von BS8. Die exponentielle Wachstumsphase endete beim Typenstamm nach etwa 27 h und bei BS8 nach etwa 34 h und ist damit um die verlängerte lag-Phase zeitlich verschoben. Für die logarithmische Phase konnte eine Generationszeit (Verdopplungszeit) von 2,43 h beim Typenstamm und 2,69 h bei BS8 errechnet werden. Die Wachstumsrate in der exponentiellen Wachstumsphase betrug beim Typenstamm *Pseudomonas stutzeri* 0,285, bei BS8 dagegen bei 0,258.

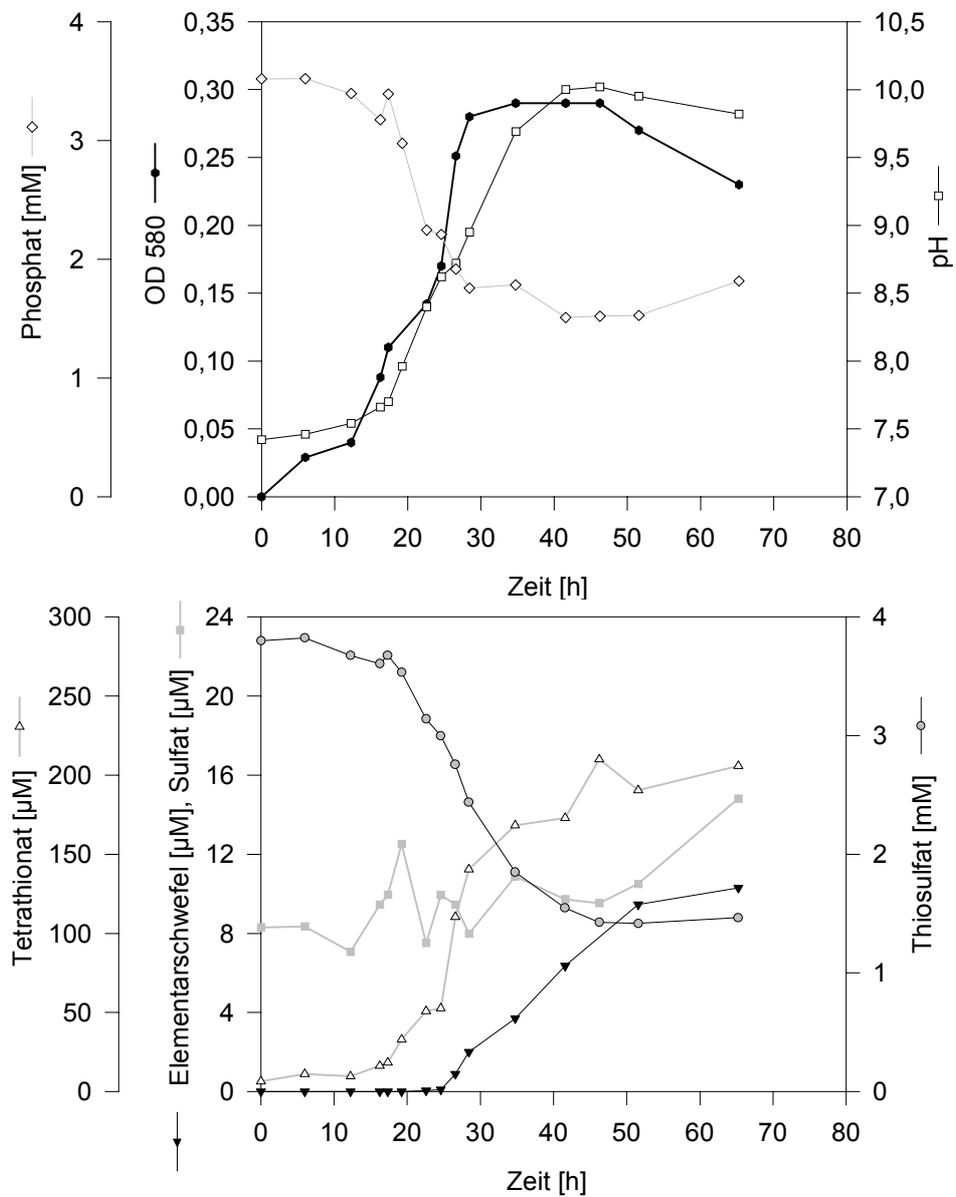


Abbildung 56. Mixotrophes Wachstum von *Pseudomonas stutzeri* DSM 5190 (oben) sowie Bildung von Schwefelverbindungen im Verlauf der Thiosulfatoxidation (unten). Verwendet wurde das Kulturmedium zur heterotrophen Thiosulfatoxidation (Kapitel 5.5), das bei 20 °C gerührt und mit synthetischer Luft begast wurde.

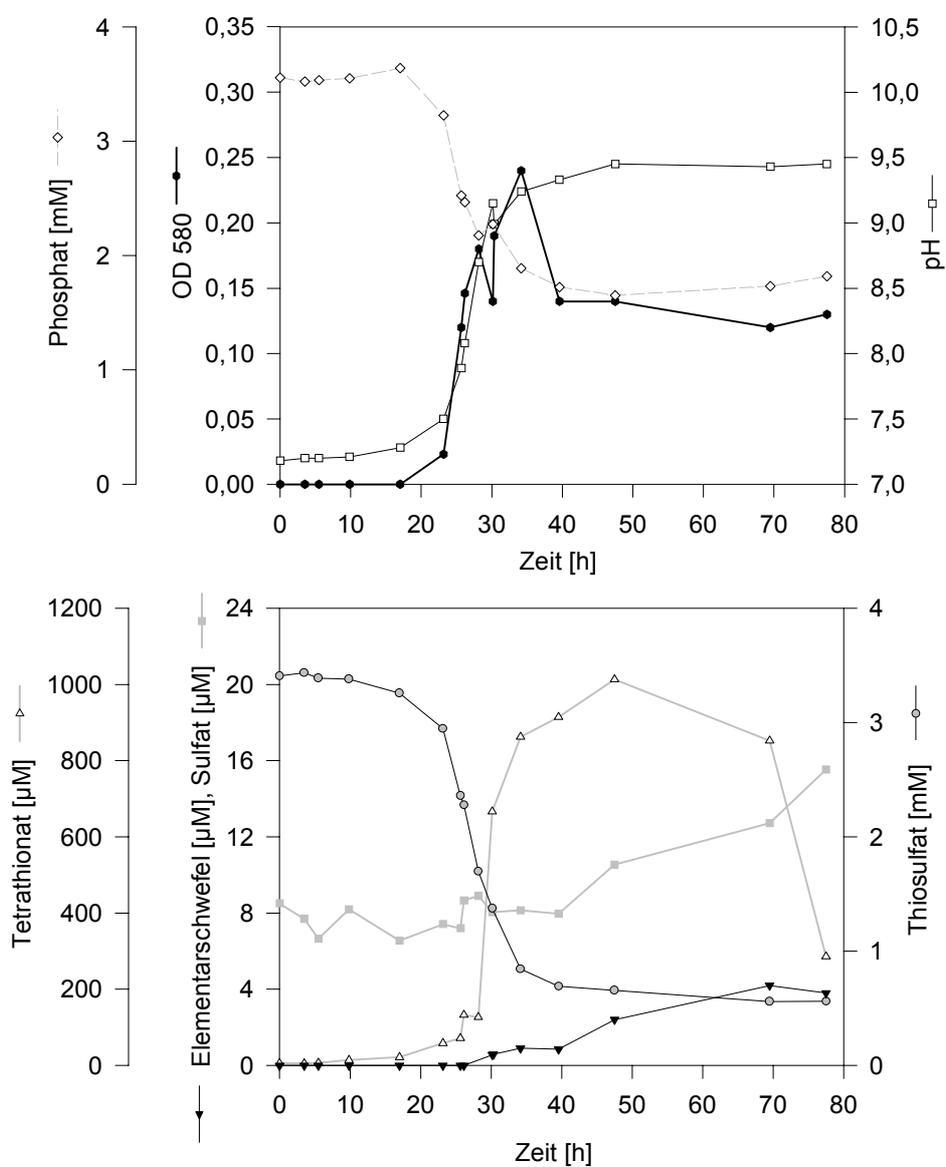


Abbildung 57. Mixotrophes Wachstum von Stamm BS8 (oben) sowie Bildung von Schwefelverbindungen im Verlauf der Thiosulfatoxidation (unten). Verwendet wurde das Kulturmedium zur heterotrophen Thiosulfatoxidation (Kapitel 5.5), das bei 20 °C gerührt und mit synthetischer Luft begast wurde.

Die maximale optische Dichte in der stationären Wachstumsphase betrug 0,29 nach 34 h Kulturdauer beim Typenstamm und 0,24 bei BS8 nach 40 h. Die optische Dichte in der Kulturlösung des Stammes BS8 ging ab diesem Zeitpunkt wieder auf etwa 0,14 zurück, was auf eine starke Flockenbildung während des Wachstums zurückzuführen war. Dieselbe Flockenbildung zeigte auch S3, doch war sie nicht so stark ausgeprägt. Während der exponentiellen Wachstumsphase stieg mit zunehmendem Thiosulfatverbrauch zugleich auch der pH-Wert erheblich an (um mehr als 2 Einheiten), so daß beim Typenstamm ein pH-Wert von 10 und bei BS8 von 9,45 erreicht wurde. Dies hängt vermutlich mit der Akkumulierung basischer Intermediate wie Tetrathionat zusammen. Neben der Änderung der optischen Dichte kam der Wachstumsverlauf auch durch eine entsprechende Phosphatabnahme zum Ausdruck. Parallel zur Thiosulfatabnahme stieg die Tetrathionatkonzentration im Kulturmedium mit dem Beginn der exponentiellen Wachstumsphase stark an und erreichte Werte von maximal 1013 μM bei BS8 und 988 μM bei S3, jedoch nur 210 μM bei *Pseudomonas stutzeri* DSM 5190. In der exponentiellen Wachstumsphase setzte BS8 maximal 250 μM Thiosulfat um, der DSM-Typenstamm dagegen nur 120 μM . Erst in der stationären Wachstumsphase beider Stämme konnte eine geringe Bildung von Sulfat gemessen werden. Sie betrug beim Typenstamm nach 65 h Kulturdauer 6,5 μM und bei BS8 nach 70 h 4,2 μM . Elementarschwefel als Produkt wurde bei allen Stämmen nur in geringen Konzentrationen nachgewiesen. Sie erreichten maximal 11 μM nach 47 h (beim Stamm S3).

Die Stämme unterschieden sich somit in der Ausbildung von Flocken während des Wachstums, die bei BS8 und S3 auftraten, bei *Pseudomonas stutzeri* DSM 5190 dagegen nicht, sowie in der Menge des gebildeten Tetrathionats, die bei BS8 und S3 etwa den vierfachen Wert des bei *Pseudomonas stutzeri* DSM 5190 gemessenen erreichte, obschon der Thiosulfatverbrauch nach 47 h Kulturdauer sich bei den drei Ansätzen nur wenig unterschied (Tabelle 7).

Schwefelbilanz. Zur Bilanzierung des in der Kulturlösung vorhandenen Schwefels wurden die Gehalte der Schwefelverbindungen auf μM Schwefel (Atome) umgerechnet. Aus der Differenz der bei Versuchsbeginn vorhandenen Konzentration von Thiosulfat und der Konzentration nach 47 h Kulturdauer wurde die Menge des verbrauchten Thiosulfats berechnet; die Menge der daraus gebildeten Produkte wird in μM Schwefel und als prozentualer Anteil des verbrauchten Thiosulfat-Schwefels angegeben (Tabelle 7).

Tabelle 7. Produktbildung aus der Thiosulfatoxidation nach 47 h Kulturdauer (Beginn der stationären Wachstumsphase). Angegeben werden die Mengen des verbrauchten Thiosulfats in μM Schwefel und der daraus gebildeten Produkte in μM Schwefel und als Prozentanteile.

<i>Pseudomonas stutzeri</i> DSM 5190		
4800 μM Thiosulfat-Verbrauch (in μM Schwefel) nach 47 h. Daraus entstehen:		
Elementarschwefel	8 μM	0,20 %
Tetrathionat	814,4 μM	17,0 %
Sulfat	1,2 μM	0,03 %
unbekannt	3976 μM	82,8 %
BS8		
5510 μM Thiosulfat-Verbrauch (in μM Schwefel) nach 47 h. Daraus entstehen:		
Elementarschwefel	2,4 μM	0,04 %
Tetrathionat	4028 μM	73,1 %
Sulfat	2 μM	0,04 %
unbekannt	1478 μM	26,8 %
S3		
6080 μM Thiosulfat-Verbrauch (in μM Schwefel) nach 47 h. Daraus entstehen:		
Elementarschwefel	2,1 μM	0,03 %
Tetrathionat	3929 μM	64,6 %
Sulfat	3 μM	0,05 %
unbekannt	2146 μM	35,3 %

Diskussion

9 Übersicht

Die frühe Diagenese im Sediment erfolgt durch ein vielschichtiges und verzweigtes Zusammenspiel der verschiedenen Stoffkreisläufe (wie dem Kohlenstoff-, Eisen- und Phosphatkreislauf). Unterschiedliche Einflüsse auf die Sedimentstruktur können kleinräumig zu starken Variationen (beispielsweise durch Wurmgänge, Schiffsabfälle) führen oder großräumig (beispielsweise durch die Salzwassereinbrüche ins Gotlandbecken der Ostsee oder vor Makran die geotektonische Subduktionsbewegung) zu starken Veränderungen nicht nur der Sedimentbeschaffenheit, sondern damit verbunden auch der benthischen Lebensgemeinschaften führen (wie der Ansiedlung von typischen Lebensgemeinschaften an *Cold seeps*).

Wichtige Prozesse des Schwefelkreislaufs in den *Cold-seep*-beeinflussten Sedimenten vor Makran im Arabischen Meer werden anhand der Aktivitäts- und Konzentrationstiefenprofile nachgezeichnet. Die Struktur der Sedimente und die Einträge aus der Primärproduktion sind neben dem Einfluß von *Cold seeps* insbesondere für die Sulfatreduktion von entscheidender Bedeutung. Von dieser wiederum werden die Bakteriengemeinschaften wie die *Thioploca*- und Seep-Spaltengemeinschaften geprägt.

An den Sedimenten der tiefen Ostseebecken wird die Kopplung des Schwefelkreislaufs mit dem Eisenkreislauf betrachtet. Die Dynamik der Aktivität und der Konzentrationstiefenprofile von Schwefelverbindungen wird über eine Zeitreihe verfolgt. Es schließen sich detaillierte Betrachtungen zur Elementarschwefelakkumulation im Gotlandtief sowie zum Auftreten von Tetrathionat und Sulfit an.

Kulturversuche zur aeroben Thiosulfatoxidation und Modellrechnungen zur Sulfatreduktion werden genutzt, um spezielle oxidative und reduktive Prozesse im Sediment näher zu beleuchten.

9.1 Die Kopplung des Schwefel- und Kohlenstoffkreislaufs

9.1.1 Die Mineralisierung organischer Substanzen in marinen Sedimenten

Das Arabische Meer und die Ostsee sind durch die hohe Sedimentation organischen Materials gekennzeichnet. Während im Arabischen Meer der Eintrag hauptsächlich aus monsunabhängiger und auftriebsbedingter Phytoplanktonproduktion herrührt, stammt er in der Ostsee vorwiegend aus dem allochthonen Eintrag (Eutrophierung), den jahreszeitlich bedingten starken Phytoplanktonblüten und der Erosion flacherer Sedimente. Der erste Schritt des Abbaus organischer Substanz ist die Spaltung organischer Makromoleküle, welche dann durch die extrazelluläre Hydrolyse in die für Bakterien aufnehmbare Größe abgebaut werden und damit dem bakteriellen Endabbau (der Mineralisierung) zur Verfügung stehen.

In beiden Seegebieten kommt es bereits in der Wassersäule zur Aufzehrung des Sauerstoffs durch aerobe Respiration. Unter den sauerstoffreduzierten Bedingungen am Meeresboden gewinnt die bakterielle dissimilatorische Sulfatreduktion im Sediment für die anaerobe Mineralisierung der organischen Substanzen eine herausragende Bedeutung (z. B. JØRGENSEN, 1978, 1982; 1996; CANFIELD und THAMDRUP, 1996).

Abbausequenz. Der Endabbau organischer Verbindungen folgt in einem idealisierten Sediment mit oxischem Wasserkörper der Verfügbarkeit verschiedener Elektronenakzeptoren im Sedimenttiefenprofil. Je nach den Redoxbedingungen von oxisch zu anoxisch gewinnen die Prozesse Respiration, Denitrifikation und dissimilatorische Nitratreduktion, Manganreduktion, Eisenreduktion, Sulfatreduktion, Acetogenese und Methanogenese an Bedeutung (SANTSCHI *et al.*, 1990; LOVLEY, 1991; FRITSCHKE, 1999; siehe Abbildung 58).

Je nach der Sauerstoffeindringtiefe, die in eutrophen Sedimenten teilweise nur wenige Millimeter beträgt (REVSBECH *et al.*, 1980; JØRGENSEN und REVSBECH *et al.*, 1983), kann eine Zonierung der Sedimentbereiche in oxisch (sauerstoffhaltig), suboxisch (sauerstoff- und sulfidfrei) und anoxisch (sauerstofffrei) vorgenommen werden (JØRGENSEN, 1988).

Redoxsprungschicht. Von großer Bedeutung für den Endabbau organischen Materials ist die in unterschiedlicher Tiefe im Sediment gelegene Redoxsprungschicht, die durch eine starke Änderung des Redoxpotentials angezeigt wird und durch einen Wechsel von oxischen zu anoxischen Bedingungen charakterisiert ist. Die drastische Änderung des Redoxpotentials beruht auf Gradienten von redoxsensitiven Ionen, die durch die Aktivität von Mikroorganismen und chemischen Prozessen verursacht werden.

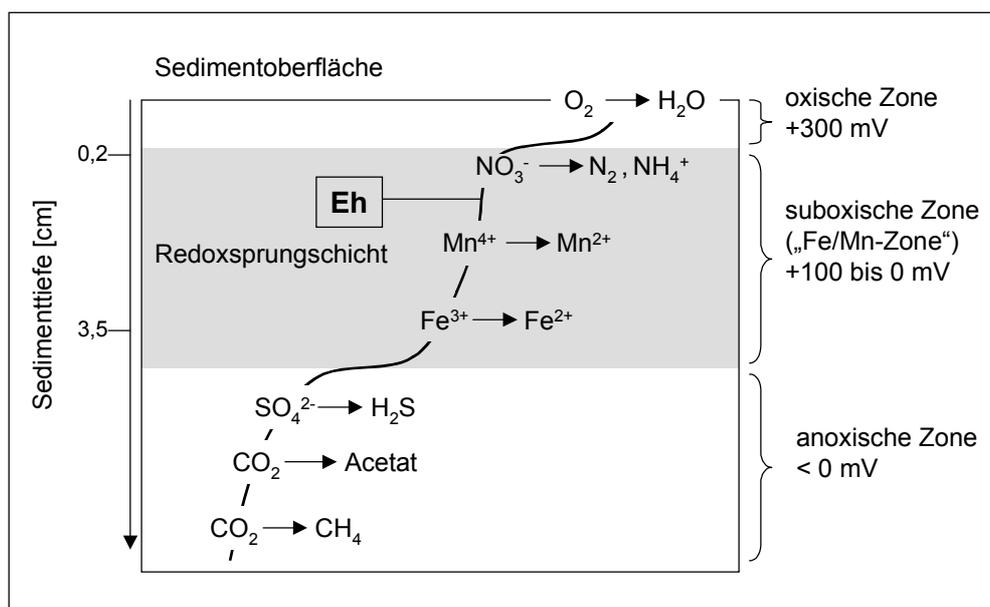


Abbildung 58. Schematische Darstellung des Zusammenhanges des Redoxpotentials (Eh) mit der Mineralisierung durch mikrobielle Oxidation unter Verbrauch verschiedener Elektronenakzeptoren. Die Konzentrationen der Elektronenakzeptoren und der resultierenden Produkte bestimmen unmittelbar das Redoxpotential. Die Angaben über die Zonierung und Höhe des Redoxpotentials stammen von JØRGENSEN (1988), die idealisierte Sequenz zur Nutzung von Elektronenakzeptoren wurde nach SANTSCHI *et al.* (1990), LOVLEY (1991) und FRITSCH (1999) aufgetragen. Der Bereich der Redoxsprungschicht ist grau unterlegt.

Abweichungen von der idealisierten Sequenz der Abbauprozesse im Sediment in Abbildung 58 treten mit Sicherheit sehr häufig auf, da einerseits lokale Einflüsse, zum anderen großräumige Änderungen dieses Schema stören.

Die Reduktion von Nitrat, Mangan, Eisen oder auch Sulfat kann auch nebeneinander erfolgen. So wurde die Möglichkeit zur gleichzeitig ablaufenden Fe(III)- und Sulfatreduktion in Abhängigkeit vom Eisengehalt und pH-Wert des Sedimentes von POSTMA und JAKOBSEN (1996) beschrieben. Auch im oxischen Oberflächenhorizont können in suboxischen oder anoxischen Mikrohabitaten (wie z.B. Schneckengehäusen oder Muschelschalen) diese Reduktionen stattfinden (JØRGENSEN, 1977). In neuerer Zeit wurde immer häufiger auf die Sulfatreduktion im oxischen Milieu hingewiesen (siehe Literatur in der Einleitung); im anoxischen Bereich wurde neben der Sulfatreduktion und Methanogenese auch der Acetogenese durch homoacetogene Bakterien eine größere Bedeutung zugeschrieben (FERDELMAN *et al.*, 1997; FRITSCH, 1999). Dies zeigt, daß die Grenzen der im Sediment favorisierten redoxabhängigen Umsetzungen fließend sind und sich oft überschneiden.

Das Aneinanderstoßen extrem gegensätzlicher Milieubedingungen in der Redoxsprungschicht kann zur Stimulierung der mikrobiellen Stoffwechselaktivitäten führen (z.B. gesteigerte CO₂-Fixierung, erhöhter enzymatischer Abbau, erhöhte Bakterienzahlen und Biomasseproduktion; REICHARDT, 1988; KÖSTER, 1992, 1993). Außerdem ist die Redoxsprungschicht mit ihrem starken Sauerstoff- und Sulfidgradienten der Lebensraum für die speziell angepassten Lebensgemeinschaften mattenbildender schwefeloxidierender Bakterien der Gattungen *Beggiatoa* und *Thioploca* (JØRGENSEN und REVSBECH, 1983; NELSON *et al.*, 1986).

Eigene Standorte. Als wichtiger Parameter zur Charakterisierung der Sedimente wurde das Redoxpotential an allen untersuchten Standorten ermittelt. Bei den suboxischen Ostseesedimenten im Finnischen Meerbusen (Kapitel 7.4) und dem oxischen Sediment in der Bottensee (Kapitel 7.5) sowie an den Seep-beeinflußten Standorten im Arabischen Meer 223MC, 232V1K und 304V1K (Kapitel 6.2) zeigte sich die Redoxsprungschicht im Bereich der beprobten Sedimentsäule. Dagegen lag die Redoxsprungschicht in anoxischen Sedimenten der Ostsee meistens im überstehenden Wasser, so daß das Tiefenprofil durchgehend negative Potentiale aufwies (Kapitel 7.2 und 7.3). An den Seep-unbeeinflußten Standorten im Arabischen Meer wurde zwar meist eine stete Abnahme des Redoxpotentials mit der Tiefe beobachtet (Abbildung 10), jedoch lag die Sprungschicht vermutlich in erheblich größerer Tiefe, als das Sediment beprobt wurde.

10 Arabisches Meer

10.1 Akkumulation und Mineralisierung organischer Substanzen in Sedimenten des Arabischen Meeres

Sedimentation. Die Höhe des organischen Eintrages am Makran-Kontinentalhang wird hauptsächlich durch drei Komponenten bestimmt: 1. den fluviatilen Eintrag im wesentlichen aus dem Indus, 2. den äolischen Eintrag durch den Monsun und 3. den monsunabhängigen auftriebsbedingten Eintrag aus der Phytoplanktonblüte (VON RAD *et al.*, 1995, 1996). Von diesen liefert die hohe monsungesteuerte Phytoplanktonblüte vor der Küste Omans vermutlich den quantitativ bedeutendsten Beitrag. Nach LÜCKGE (1997), dessen Untersuchungsgebiet auch Stationen am Makran-Kontinentalhang umfaßte (im Untersuchungsgebiet B und D), besteht der überwiegende Anteil des sedimentierenden organischen Materials aus Phytoplankton und Bakterien und nur zu geringem Teil aus terrigenem organischem Eintrag. Im Vergleich zu den Sedimentationsraten, die für das gesamte Gebiet des Arabischen Meeres von SUNTHHOF *et al.* (2000) mit $0,4 \text{ mm yr}^{-1}$ angegeben werden, sind die Raten am Kontinentalhang vor Makran mit $1,2\text{--}1,5 \text{ mm yr}^{-1}$ (Untersuchungsgebiete A und B; VON RAD *et al.*, 1999) und mit bis zu > 1 bis 5 mm yr^{-1} bei den Hangsedimenten (VON RAD *et al.* 1994) erheblich höher.

Struktur der Sedimente im Bereich der Sauerstoffminimumzone. Die hohen Sedimentationsraten im Seegebiet vor Makran führen bei einer hohen Sauerstoffzehrrate im Tiefenbereich zwischen 150 und 1100 m zur Ausbildung der an den Kontinentalhang stoßenden Sauerstoffminimumzone (WYRTKI, 1973). Es kommt hier zur Ausbildung von Warvensedimenten, also Sedimenten, die eine auf jahreszeitlich bedingte Sedimentation zurückzuführende gleichmäßige Laminierung aufweisen. Bei der Untersuchung der Kerne zeigten sich die Warven teilweise unterbrochen durch eingeschaltete Schichten einige Zentimeter mächtiger allochtoner Turbidite aus terrigenem oder tonigem Silt (DIETRICH *et al.*, 1995). Diese Störungen können nach DIETRICH *et al.* (1995) auf Rutschungen vom Kontinentalhang und die folgenden Trübestrome zurückgeführt werden. Die helleren Schichten bestehen größtenteils aus sortiertem terrigenem schluffigem Ton, der während des NO-Wintermonsuns abgelagert wird, wohingegen die dunkleren Schichten biogene und terrigene Laminae des SW-Sommermonsuns bilden (VON RAD *et al.*, 1999).

Die Probenahme während der SONNE-130-Expedition erfolgte im April 1998, also in der Zeit des Intermonsuns, in der die Primärproduktion ihren Jahrestiefststand erreicht. Vermutlich führt der zu diesem Zeitpunkt geringe biogene Eintrag auch zu reduzierten mikrobiellen Aktivitäten und

möglicherweise Veränderungen der bakteriellen Gemeinschaften im Sediment (siehe Kapitel 10.3.1 unten).

Anteil organischer Substanz. Die Glühverluste lagen in den oberen 5 cm des Sedimentes an den Stationen 223MC (Untersuchungsgebiet E) und 309MC (Untersuchungsgebiet B) zwischen 12 und 15 % des Sedimenttrockengewichtes. Untersuchungen aus der Literatur legen aber nahe, daß der Gehalt an organischem Kohlenstoff erheblich niedriger ist, als die Glühverluste anzeigen. LÜCKGE (1997) fand im Sediment des Untersuchungsgebietes D (Bereich des Indus-Deltas nahe den Stationen 285MC und 288MC) in bis zu 20 cm Tiefe Gehalte an organischem Kohlenstoff von nur höchstens 3,7 % des Trockengewichtes, während zugleich der Karbonatanteil des Sedimentes 17,5 % betrug. DIETRICH *et al.* (1995) fanden in den Gebieten A und B in den oberen 50 cm des Sedimentes durchschnittlich 11–13 % Kalziumkarbonat und nur 1,1–1,3 % organischen Kohlenstoff. Auch SUNTHHOF *et al.* (2000) geben für die Oberflächenschicht (ca. 0–2 cm) laminiertes Sedimente in der Sauerstoffminimumzone vor Makran Werte für organischen Kohlenstoff von nur 1,2–2,9 % an.

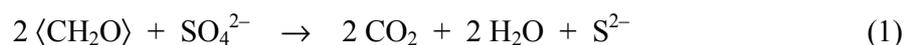
Die untersuchten Sedimente sind also vermutlich stark karbonathaltig und die vielfach beobachtete helle Sedimentfärbung ist nicht nur Anzeichen oxischer Verhältnisse, sondern weist auch auf einen hohen Karbonatgehalt hin.

Das Kalziumkarbonat im Sediment stammt überwiegend aus dem Abbau kalkschaliger Phytoplanktonorganismen und nur zu einem geringen Anteil von Schnecken und Muscheln des Makrobenthos (siehe Kapitel 4.3). Ab der sog. Kalzitkompensationstiefe, deren genaue Lage durch den hydrostatischen Wasserdruck, den CO₂-Partialdruck, die Temperatur und den pH-Wert bestimmt wird, kann das Karbonat des Sedimentes wieder gelöst werden (GERSONDE und KUHN, 1993). Die Kalzitkompensationstiefe liegt in Hochproduktivitätsgebieten bei etwa 3000 bis 3500 m (GERSONDE und KUHN, 1993 und darin zitierte Literatur), wird an den beprobten Stationen also bei weitem nicht erreicht.

Als weitere mögliche Fehlerquelle bei der Bestimmung der organischen Anteile des Sedimentes über den Glühverlust kommt der Umstand in Frage, daß beim Erhitzen des Sedimentes je nach dessen Zusammensetzung in unterschiedlichem Maße mineralisch gebundenes Wasser ausgetrieben wird.

10.1.1 Bedeutung der Sulfatreduktion für die Mineralisierung von Kohlenstoff in Seep-beeinflußten Sedimenten des Arabischen Meeres

Der Anteil der Sulfatreduktion an der Mineralisierung der ins Sediment eingetragenen organischen Substanzen wurde mit Hilfe der summarischen Abbaugleichung von SØRENSEN *et al.* (1979) und INGVORSEN und BROCK (1982) berechnet:



Die Gleichung (1) sagt aus, daß während der Sulfatreduktion 2 Mol organische Substanz verbraucht werden ($\langle \text{CH}_2\text{O} \rangle$ gibt in Annäherung die Zusammensetzung der organischen Substanz aus C, H und O an), entsprechend 24 g Kohlenstoff (C_{org}), pro 1 Mol Sulfid (S^{2-}). Hierbei ist zu berücksichtigen, daß die Sulfatreduktion vorwiegend den Endabbau des organischen Materials durchführt, nachdem die Spaltung der Makromoleküle bereits erfolgt ist (siehe Abschnitt 9.1 oben). Die Berechnung des Mineralisierungsanteils der Sulfatreduktion ist also auch aus diesem Grunde als lediglich hypothetisch anzusehen.

Aus der Integration der Sulfatreduktionsraten an den Stationen 309MC, 223MC und 302 über die Tiefe ergibt sich eine Menge von 69–80 g organischen Kohlenstoffs, der pro Jahr und Quadratmeter durch die Sulfatreduktion oxidiert wird (Tabelle 8). SUNTHHOF *et al.* (2000, und darin zitierte Literatur) geben für das Gebiet vor Makran eine Primärproduktionsrate von 180 bis 369 g $\text{C}_{\text{org}} \text{m}^{-2} \text{yr}^{-1}$ an. Dieser Wert ist ähnlich hoch wie die Primärproduktionsrate von 200 bis 400 g $\text{C}_{\text{org}} \text{m}^{-2} \text{yr}^{-1}$, die von BERGER *et al.* (1987) für Auftriebsgebiete angegeben wird. QASIM (1983) ermittelte eine durchschnittliche Phytoplanktonproduktionsrate für die Monsun-Zeiträume von 335 g $\text{C}_{\text{org}} \text{m}^{-2} \text{yr}^{-1}$ und für die Zeit des Intermonsuns (Februar bis Mai) von 268 g $\text{C}_{\text{org}} \text{m}^{-2} \text{yr}^{-1}$. Letzterer Wert entspricht in etwa dem Mittelwert der Angaben bei SUNTHHOF *et al.* (2000). Unter Hinzunahme dieser Primärproduktionsraten läßt sich errechnen, welchen Anteil die Sulfatreduktion an der Mineralisierung des organischen Kohlenstoffs aus der Phytoplanktonblüte besitzt (Tabelle 8). Werden die Werte von SUNTHHOF *et al.* (2000) zugrunde gelegt, so ergibt sich, daß höchstens etwa 19–45 % der organischen Substanz durch die Sulfatreduktion mineralisiert werden können (Tabelle 8, Spalte 4).

Tabelle 8. Über die Tiefe integrierte Sulfatreduktionsraten (iSRR) pro Tag (Spalte 1) und pro Jahr (Spalte 2) und die damit höchstens oxidierbare Menge organischen Kohlenstoffs (C_{org}) (Spalte 3 errechnet aus der Abbaugleichung: $2 \langle CH_2O \rangle + SO_4^{2-} \rightarrow 2 CO_2 + 2 H_2O + S^{2-}$) und dessen prozentualer Anteil an der jährlichen Primärproduktion ($180\text{--}369 \text{ g } C_{org} \text{ m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$, Spalte 4) an Seep-beeinflußten Stationen in der Sauerstoffminimumzone vor der Küste Pakistans (April 1998).

	1	2	3	4
Station	iSRR [mmol m ⁻² d ⁻¹]	iSRR [mol m ⁻² yr ⁻¹]	durch Sulfatreduktion oxidierbare Menge von C_{org} [g m ⁻² yr ⁻¹]	prozentualer Anteil von (3) an der jährlichen Primärproduktion
309MC	über 20 cm: 7,87	2,87	68,94	18,7–38,3 %
223MC	über 20 cm: 9,17	3,35	80,47	21,8–44,7 %
302Ref	über 5 cm: 8,8	3,21	77,11	20,9–42,8 %

Jedoch ist zu berücksichtigen, daß der größte Anteil der Primärproduktion bereits in der Wassersäule respiriert wird und daher nur ein Teil auf den Meeresboden gelangt. Von diesem wird wiederum eine gewisse Menge als schwer abbaubare organische Substanz im Sediment festgelegt (nach FOSSING, 1990: etwa 50 %; nach JØRGENSEN, 1996 und darin zitierter Literatur: etwa 10 %).

Sedimentationsfluß. Im Bereich der im Untersuchungsgebiet zeitlich und räumlich stabilen Sauerstoffminimumzone (WYRTKI, 1973) ist die aerobe Respiration im Vergleich zu sauerstoffreichen, nährstoffarmen küstenfernen Seegebieten sehr gering. Im folgenden wird die Menge organischen Kohlenstoffs, die aus der euphotischen Zone bis zur Obergrenze der Sauerstoffminimumzone in 150 m Tiefe (WYRTKI, 1973) gelangt, als Abschätzung der Menge, die höchstens auf den Meeresboden gelangen kann, rechnerisch bestimmt. SOMMER (1998) schlägt zur Berechnung die Formel (2) von BETZER *et al.* (1984) vor, die den Sedimentationsfluß als Funktion der Primärproduktion und der Wassertiefe angibt:

$$J = \frac{0,409 \cdot PP^{1,41}}{z^{0,628}} \quad (2)$$

J : Sedimentationsfluß [g C_{org} m⁻² yr⁻¹]

PP : Primärproduktion [g C_{org} m⁻² yr⁻¹]

z : Wassertiefe [m]

Dagegen verwendete CANFIELD (1991) zur Ermittlung des Sedimentationsflusses organischen Kohlenstoffs die Formel (3) von BERGER *et al.* (1987):

$$J = \frac{9 \cdot PP}{z} + \frac{0,7 \cdot PP}{z^{0,5}} \quad (3)$$

J: Sedimentationsfluß [mmol C_{org} cm⁻² yr⁻¹]

PP: Primärproduktion [mmol C_{org} cm⁻² yr⁻¹]

z: Wassertiefe [m]

Diese Formel berücksichtigt zwei Typen organischen Materials: Der erste Typ ist eine schnell abbaubare Fraktion, deren Abbaurrate proportional zu 1/*z* ist, der zweite Typ eine langsamer abbaubare Fraktion mit einer zu 1/*z*^{0,5} proportionalen Abbaurrate (BERGER *et al.*, 1987).

Die nach beiden Formeln berechneten Werte für den Sedimentationsfluß von organischem Material auf den Meeresboden und auf den 150-m-Horizont als Obergrenze der Sauerstoffminimumzone sind in Tabelle 9 zusammengetragen. Die Formel von BERGER *et al.* (1987) ergibt nur etwa einen Anteil von 57 % des Sedimentationsflusses, der nach der Formel von BETZER *et al.* (1984) ermittelt wird.

Tabelle 9. Die Menge des auf die 150-m-Grenze und des auf den Meeresboden gelangenden organischen Kohlenstoffs C_{org} nach der Formel von BETZER *et al.* (1984) und nach der von BERGER *et al.* (1987) bei einer jährlichen Primärproduktion PP von 180 bis 369 g C_{org} g m⁻² yr⁻¹ an Seep-beinflußten Stationen in der Sauerstoffminimumzone (SMZ, 150–1100 m) vor der Küste Pakistans.

Station	Wassertiefe	Sedimentationsfluß von C _{org}		Sedimentationsfluß von C _{org}	
		BETZER <i>et al.</i> (1984)		BERGER <i>et al.</i> (1987)	
		g C _{org} m ⁻² yr ⁻¹	% Anteil an der PP	g C _{org} m ⁻² yr ⁻¹	% Anteil an der PP
Obergrenze SMZ	150 m	26,6–73,2	14,8–19,8 %	17,5–43,2	9,7–11,7 %
309MC	609 m	11,0–30,4	6,1–8,2 %	7,8–15,9	4,3 %
223MC	580 m	11,4–31,3	6,3–8,5 %	8,0–16,5	4,5 %
302Ref	713 m	10,0–27,5	5,6–7,5 %	7,0–14,3	3,9 %

Nach BETZER *et al.* (1984) können demnach an den untersuchten Stationen zwischen 5,6 und 8,5 % der Primärproduktion den Meeresboden erreichen, nach BERGER *et al.* (1987) sind es nur etwa 3,9–4,5 %. Die Menge, die bis zur 150-m-Wasserschicht gelangt, beträgt nach der Rechnung von BETZER *et al.* (1984) 15 bis 20 % und nach BERGER *et al.* (1987) 10–12 % der Primärproduktion (Tabelle 8).

LEE *et al.* (1998) berechneten anhand des C_{org} -Gehaltes und der C_{org} -Festsetzung im Sediment für das Arabische Meer vor der Küste Omans, daß sogar nur etwa 4,3–8,2 % des Kohlenstoffs aus der Primärproduktion die 100-m-Wasserschicht erreicht und im Jahresmittel nur 0,2–0,01 % auf den Meeresboden in 1400–4400 m Tiefe gelangt.

Herkunft der organischen Substanz. Es ergibt sich das Problem, daß die berechnete Menge des durch Sulfatreduktion umgesetzten organischen Kohlenstoffs von 69–80 g C_{org} $\text{m}^2 \text{yr}^{-1}$ (entsprechend 19–45 % der Primärproduktion; Tabelle 8) ein vielfaches dessen beträgt, was nach den Rechnungen am Meeresboden überhaupt ankommen kann (7–31 g C_{org} $\text{m}^2 \text{yr}^{-1}$, entsprechend 4 bis 8,5 %; Tabelle 9). Wird angenommen, daß in der Wassersäule im Bereich der Sauerstoffminimumzone keine organische Substanz mehr abgebaut wird und statt dessen die berechnete Menge Kohlenstoff, die die 150-m-Schicht erreicht, zugrunde gelegt, wird die Fehlmenge am Boden entsprechend geringer oder verschwindet ganz. Jedoch ist diese Betrachtungsweise als extrem anzusehen.

Zur Erklärung der Diskrepanz kommen auch andere Möglichkeiten in Betracht: 1. Zusätzlicher organischer Kohlenstoff aus anderen Quellen als der Primärproduktion wird in das Seegebiet eingetragen. Hier sind in erster Linie der fluviatile (durch den Indus) und der äolische Eintrag (durch den Monsun) zu nennen sowie der laterale Transport von Bodenmaterial, dem die Bodenmorphologie am Hang zugrunde liegt. Letzteres Phänomen wird von JAHNKE *et al.* (1990) für den Kalifornischen Kontinentalabhang und von FOSSING (1990) für den Küstenabschnitt vor Peru für wahrscheinlich gehalten. Nach LÜCKGE (1997) sind die terrigenen Einträge ins Untersuchungsgebiet von geringerer Bedeutung (siehe Kapitel 10.1). 2. Die Höhe der Primärproduktion ist unsicher, da sie saisonalen und jahresweisen Schwankungen unterliegt. 3. Den Messungen der Sulfatreduktionsrate liegen nur drei Standorte zugrunde. Es ist unklar, inwieweit diese repräsentativ sind.

Desweiteren gibt es Hinweise, daß die Sulfatreduktion an dem Standort 302 durch die Tätigkeit von *Cold seeps* stimuliert wurde. Die Ratenmessungen der Sulfatreduktion am Standort 302 zeigen drei- bis viermal so hohe Werte im oberen 5-cm-Sedimenthorizont (integrierte Raten über 5 cm: 8,8 $\text{mmol m}^{-2} \text{d}^{-1}$) wie an 223MC (integrierte Raten über 5 cm: 2,4 $\text{mmol m}^{-2} \text{d}^{-1}$) und an 309MC (integrierte Raten über 5 cm: 2,8 $\text{mmol m}^{-2} \text{d}^{-1}$). Für die Tätigkeit von *Cold seeps* sprechen auch die hohe Methankonzentration im Sediment, die vorgefundene typische Seep-Makro-

fauna sowie das Auftreten von Bakterienmatten auf der Sedimentoberfläche. An den Stationen 223MC und 309MC wurden diese Indizien bis auf das Vorhandensein von Matten schwefeloxidierender Bakterien nicht angetroffen. Es kann für den Standort 302 vermutet werden, daß mit der anaeroben Methanoxidation gekoppelte Sulfatreduktion vorliegt (IVERSEN und JØRGENSEN, 1985; HOEHLER *et al.*, 1994; CRAGG *et al.*, 1996; HINRICHS *et al.*, 1999; BOETIUS *et al.*, 2000), die zur erhöhten Sulfatreduktionsrate geführt hat. Dabei ist die Höhe der Stimulierung im Vergleich zur Aktivität der Sulfatreduktion im Subduktionsgebiet vor der Küste Oregons (Cascadia convergent margin) in 600–800 m Wassertiefe anscheinend eher gering. Hier, wo Gashydrate an die Sedimentoberfläche reichen, ermittelten erst kürzlich BOETIUS *et al.* (2001) im Bereich der anaeroben Methanoxidation integrierte Sulfatreduktionsraten (0–15 cm) von mehr als $100 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$.

Ein anderes Seegebiet. Ein zum Kontinentalabhang vor Makran vergleichbares Untersuchungsgebiet stellt das Auftriebsgebiet vor der Küste Perus dar. Auch FOSSING (1990), der über *Cold seeps* nichts berichtet, steht vor dem Problem der Fehlmenge an Kohlenstoff, der durch die Sulfatreduktion abgebaut wird. Der Autor ermittelte vor Peru in ebenfalls mit *Thioploca* bewachsenen Sedimenten der Sauerstoffminimumzone (in 130–500 m Wassertiefe) für die oberen 20 cm an drei Stationen integrierte Sulfatreduktionsraten von 6,0 mmol, 4,4 mmol und 9,3 mmol $\text{m}^{-2} \text{ d}^{-1}$. Daraus ergibt sich bei der Berechnung der Kohlenstoffmineralisierung durch Sulfatreduktion nach Gleichung (1) eine Menge von 38,5–81,5 g $\text{C}_{\text{org}} \text{m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$. Bei Verwendung dieser Daten und der Annahme einer Primärproduktionsrate von 365 bis 1460 g $\text{C}_{\text{org}} \text{m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ (FOSSING, 1990) läßt sich errechnen, daß die Sulfatreduzierer 3–22 % der gesamten Primärproduktion vor der Küste Perus mineralisieren können, was im unteren Bereich der Leistung der Sulfatreduzierer vor Makran (18,7–44,7 %, Tabelle 6, Spalte 4) liegt. Wenn statt der oberen 20 cm das Integral über die gesamte beprobte Sedimentsäule (bis zu 4 m Tiefe) betrachtet wird, ergibt sich dieser Wert zu 9 bis 29 % (FOSSING, 1990).

Weiter stellte FOSSING (1990) aufgrund von Messungen mit Sedimentfallen fest, daß etwa 10–15 % der Primärproduktion auf den Meeresboden absinkt. Von diesen würden nach seinen eigenen Messungen etwa die Hälfte nicht abgebaut, sondern permanent im Sediment festgesetzt. Den Fehlbetrag gegenüber der mittels der integrierten Sulfatreduktionsrate ermittelten Menge sulfidisch abgebauten organischen Kohlenstoffs sucht FOSSING (1990) durch von Jahr zu Jahr schwankende Sedimentationsraten sowie ebenfalls durch hangabwärts gerichteten Materialtransport zu erklären.

10.2 Sedimente am Makran-Akkretionskeil im Arabischen Meer

Befunde während früherer Ausfahrten. Während der SO-90-Ausfahrt im Jahre 1993 wurden *Cold seeps* innerhalb der Sauerstoffminimumzone in einer Wassertiefe von 850 m gefunden und erstmals mit dem videogesteuerten Großkastengreifer beprobt (VON RAD *et al.*, 1996). Die Untersuchungen erfolgten während dieser Reise unter anderem in den Gebieten A und B (siehe Abbildung 5). Auf der Sedimentoberfläche zeigten sich *Pockmarks*, Karbonatkrusten und vermutlich aus Schwefelbakterien bestehende weiße Matten. Auch wurden in bestimmten Schichten der Wassersäule erhöhte Methankonzentrationen (Methanplumes) gemessen; Makrofauna-Vent-Lebensgemeinschaften wurden dagegen im Bereich der Sauerstoffminimumzone nicht angetroffen (VON RAD *et al.*, 1996; 2000; LINKE *et al.*, in Vorbereitung).

Auf der MAKRAN-I-Ausfahrt (SO-122) erfolgten geophysikalische Untersuchungen wie die Bathymetrie des Untersuchungsgebietes. Seismische Untersuchungen führten zur Entdeckung sogenannter BSR-Lagen („bottom-simulating reflector layers“) im Sediment des Makran-Akkretionskeils (ROESER *et al.*, 1997), die während der SO-123-Expedition 1997 im Rahmen des „Makran-Muray-Traverse“-Projektes (MAMUT) näher untersucht wurden (FLUEH *et al.*, 1997). Die BSR-Lagen bilden die Grenze des Bereichs der Methan-Gashydrate und des darunterliegenden freien (gasförmigen) Methans. Werden die Gashydrate durch die tektonischen Prozesse in Wassertiefen angehoben, in denen sie nicht mehr stabil sind, zerfallen sie zu Wasser und Methan (ZATSEPINA und BUFFETT, 1998) und treten als *Cold seeps* aus dem Sediment heraus. Dies ist im Bereich unter 800 m der Fall, wie theoretische Überlegungen zeigen (VON RAD *et al.*, 2000).

Neue Befunde während der SO-130-Ausfahrt. Die SO-130-Ausfahrt im Rahmen des Projektes MAKRAN II hatte geologische und geochemische Untersuchungen zum Schwerpunkt. Im Bereich der Subduktionszone vor der Küste Makrans wurde versucht, *Cold seeps* aufzufinden, wobei wiederum *Pockmarks* auf der Sedimentoberfläche, Karbonatkrusten im Sediment, Methanplumes in der Wassersäule und weißlich-gelbe Bakterienmatten auf der Sedimentoberfläche als Indiz für deren Vorhandensein verwendet wurden (VON RAD *et al.*, 2000). In einer Wassertiefe von 2357 Metern, also weit unterhalb der Sauerstoffminimumzone, wurde in einem tiefen Canyon im Untersuchungsgebiet A ein bisher nicht bekanntes Seep-Feld entdeckt (VON RAD *et al.*, 1998; 2000; VON MIRBACH, 2000; LINKE *et al.* in Vorbereitung).

Hier konnte der vom GEOMAR entwickelte VESP I abgesetzt werden. LINKE *et al.* (in Vorbereitung) ermittelten unter Einsatz dieses Gerätes einen schwachen Fluidstrom. An allen anderen Stationen ergaben sich lediglich indirekte Beweise für Seep-Tätigkeit anhand der bekannten Indi-

zien. Nur an 330GA (in unmittelbarer Nähe zum oben genannten Ort der Fluidstrommessung) zeigte sich mit $3 \mu\text{M}$ in 8,5 cm Tiefe eine geringe Konzentration von Sulfid, die mit einer horizontal verlaufenden fluidführenden Schicht in Verbindung gebracht wurde (VON MIRBACH, 2000). Es wurde lebende Makrofauna mit den typischen Vertretern der *Cold-seep*-Lebensgemeinschaft (*Calyptogena*, *Acharax* und *Pogonophora*) angetroffen; jedoch fanden sich auch viele Muschelschalen toter *Calyptogena* sp. (Abbildung 25). Der von VON MIRBACH (2000) bestimmte Zerfalls- bzw. Erhaltungsgrad der Muschelschalen und ihre große Anzahl im Vergleich zur Menge lebender Muscheln werden neben den als eher gering eingeschätzten Methankonzentrationen von 700 nl l^{-1} von LINKE *et al.* (in Vorbereitung) und VON MIRBACH (2000) dahingehend gewertet, daß dieses Seep-Gebiet allmählich versiegt. Als mögliche Erklärung dafür werden die kontinuierlich fortschreitenden tektonischen Bewegungen an der Subduktionszone angeführt, die einerseits zu neuen Seep-Strukturen durch Bildung von Bruchzonen führen, sie andererseits aber auch wieder verschließen.

Videoschlitten-Beobachtungen. Die Beobachtung mit dem Videoschlitten entlang mehrerer Transekte durch VON RAD *et al.* (1998) ergab, daß weiße Matten fleckenhaft im Bereich der Sauerstoffminimumzone bei 12–44 μM Sauerstoff im Bodenwasser auftraten, darüber hinaus in größerer Tiefe jedoch nicht.

Lebende Makrofauna fand sich dagegen im Bereich der Sauerstoffminimumzone nirgends. Erst unterhalb der Sauerstoffminimumzone bei Sauerstoffkonzentrationen um $200 \mu\text{M}$ wurden stellenweise lebende Vent-Makrofauna und vereinzelt weitere Makrofauna angetroffen (VON RAD *et al.*, 1998; 2000).

Eine Übergangssituation stellt offenbar der Standort 302 dar. Im Sediment dieser Seep-Station in der Sauerstoffminimumzone trat zugleich mit Muschelschalen der Gattung *Calyptogena* auch Bakterienbewuchs durch *Thioploca* auf. Daneben fanden sich Bakterienmatten in Seep-Spalten.

Möglicherweise handelt es sich bei der Fauna dieses Standortes um eine abgestorbene *Calyptogena*-Kolonie, an die anschließend sich Schwefelbakterienmatten ausbildeten. Die Ursache des Absterbens bleibt rätselhaft, da im Sediment hohe Methan- und Sulfidkonzentrationen gemessen wurden. Andererseits kann eine Vergiftung der Muscheln durch zeitweise hohe Sulfidkonzentrationen nicht ausgeschlossen werden. Nach BARRY *et al.* (1997) wird *Calyptogena* in Sedimenten mit bis zu 10 mM Sulfid angetroffen, bevorzugt jedoch geringere Konzentrationen. Am Standort 302 wurde eine Sulfidkonzentration von 2,6 mM gemessen (N. von Mirbach, GEOMAR, persönliche Mitteilung).

10.3 Bakteriengemeinschaften in der Sauerstoffminimumzone im Bereich von *Cold seeps*

Interpretation der mit dem Videoschlitten beobachteten weißen Flächen. Leider gelang es nicht, direkt Proben aus dem Zentrum der fleckenhaft auftretenden, teilweise nur weniger als 1 m² großen weißen bis gelblichen Flächen zu gewinnen. Somit fehlt der gesicherte Beweis, daß es sich bei den beobachteten Flächen um lebende Bakterienmatten der Gattungen *Thioploca* und/oder *Beggiatoa* handelt.

Eine Differenzierung zwischen aus *Beggiatoa*- und *Thioploca*-Filamenten aufgebauten Bakterienmatten ist durch Videoaufnahmen nur bedingt möglich. Bemerkenswert ist die für *Beggiatoa* charakteristische Netzstruktur (RUMOHR, 1996; MÖLLER *et al.*, 1985; MCHATTON *et al.*, 1996) der Oberfläche der vor Makran gefundenen weißen Matten (Photos in VON RAD *et al.*, 1998; 2000; SCHMALJOHANN *et al.*, 2001). Es sprechen aber auch die Funde von *Beggiatoa*-Büscheln auf der Sedimentoberfläche insbesondere an den Stationen 304V1K und 232V1K vom Randbereich der weißen Flächen für die Ausbildung von *Beggiatoa*-Matten. Im Gegensatz dazu wird bei hauptsächlich von *Thioploca* besiedelten Flächen von einem „weißen Rasen“ oder „schleimigen Gras“ gesprochen (HÜTTEL *et al.*, 1996 und darin zitierte Literatur). Diese Form war für die Makran-Sedimente nicht charakteristisch.

Inwieweit *Thioploca* an das Vorkommen von *Cold seeps* gebunden ist, bleibt unsicher, da zwar auch *Thioploca* auf Sulfidzufuhr angewiesen ist, jedoch in geringerem Maße als *Beggiatoa* (Abschnitt 10.3.1).

Andere Möglichkeiten zur Deutung der weißen Matten sind: 1. An Stellen, an denen die lockere, flaumige Sedimentauflage durch Strömungen abgetragen wird, können weiße Schichten sichtbar werden. Eine solche weiße Schicht, die nicht mit der Besiedelung durch Schwefeloxidierer in Verbindung stand, sondern im mikroskopischen Bild lediglich weiße mineralische Partikel (vermutlich Silikat) erkennen ließ, war an den Standorten 304V1K und 232V1K (Schicht B, Abbildung 21 und 23) unter der *fluffy*-Auflage zu erkennen. VAN DEN ENDE (1997) fand im hydrothermal beeinflussten Gebiet vor Milos (Griechenland) in 9 bis 10 m Wassertiefe „white patches“ und „white lanes“, die eine Oberflächenschicht aus weißem Silikat bildeten, an die darunter eine schwarze sulfidische Schicht (FeS) anschloß. 2. Bei den weißen Flächen könnte es sich auch um vor kurzem abgestorbene Bakterienmatten handeln. Weiße Flächen blieben nach JANNASCH (1995) in hydrothermal beeinflussten Sedimenten aufgrund von Schwefelglobuli aus den zerfallenen Zellhüllen zurück. Dies setzt voraus, daß die auf dem Cytochrom-Gehalt der *Beggiatoa*-Zellen beruhende Gelbfärbung (PRINCE *et al.*, 1988) mit dem Absterben der Zellen verschwindet und als sichtbare Matte lediglich die weißen Schwefelglobuli eine Zeitlang zurückbleiben.

3. Zuletzt kann auch nicht ausgeschlossen werden, daß es sich bei den Matten vor Makran um den gleichen erst kürzlich beschriebenen Typ filamentöser *Arcobacter*-Schwefelmatten handelt, der für den Bereich von Sulfid- und Sauerstoffgradienten in einem hydrothermalen Gebiet vor der Westküste Mexikos von TAYLOR *et al.* (1999) beschrieben wurde. TAYLOR und WIRSEN (1997) beobachteten in einem mit natürlichem Seewasser eines anoxischen Küstenstandortes kontinuierlich betriebenen Reaktor bei Sulfidkonzentrationen von über 400 μM die Bildung von flockigen, myzelartigen Elementarschwefelfilamenten (20–500 μm lang, 0,5–20 μm dick). Diese schnellwachsenden Schwefelmatten werden von TAYLOR *et al.* (1999) auf die Aktivität von bis zu 2 μm langen, vibrioformigen Bakterien der Gattung *Arcobacter* zurückgeführt, die zur CO_2 -Fixierung befähigt sind und damit vermutlich autotroph wachsen können. SIEVERT *et al.* (2001) bezeichneten die mikroaerophilen, Elementarschwefel ausscheidenden Bakterien anhand ihrer 16S rRNA als neue Art Candidatus *Arcobacter sulfidicus*. Aufgrund verschiedener Funde von Schwefelfilamenten und Schwefelmatten von *Arcobacter sulfidicus* an nicht näher spezifizierten Salzmarsch- und Küstenstandorten sowie Funden von Nicht-*Beggiatoa*-Schwefelmatten im Bereich des hydrothermal beeinflussten Gebietes im Guaymas Basin (Kalifornien) vermuten TAYLOR *et al.* (1999), daß diese Bakterien kosmopolitisch auftreten.

Gegen die *Arcobacter*-Theorie bei den Funden vor Makran sprechen die im allgemeinen zu geringen Sulfidkonzentrationen von unter 400 μM im oberen Sedimentbereich.

10.3.1 Zur Natur der *Thioploca*-Bakteriengemeinschaften

Vorkommen. Die erste Beschreibung von *Thioploca* erfolgte bereits durch LAUTERBORN (1907) anhand von Funden im Sediment des Bodensees in 15 bis 20 m Wassertiefe. Daran schlossen sich weitere Beschreibungen über Vorkommen in verschiedenen Binnenseen und an Quellen an (Zusammenfassung bei JØRGENSEN und GALLARDO, 1999).

Thioploca wurde bislang neben dem ausgedehnten Fundort in der Sauerstoffminimumzone vor der chilenischen und peruanischen Küste (SCHULZ *et al.*, 1996) nur in wenigen anderen Meeresgebieten entdeckt, wie der Küste von Namibia (GALLARDO *et al.*, 1998) und im Mittelmeer im Bereich von hydrothermalen Vents nahe Milos (DANDO und HOOPER, 1996). LEVIN *et al.* (1997) fanden *Thioploca* im nordwestlichen Arabischen Meer in der Sauerstoffminimumzone vor der Küste Omans, jedoch erfolgten dort keine detaillierten Untersuchungen der Begleitparameter. *Thioploca*-Gemeinschaften an Seep-Standorten wurden bisher nur selten beschrieben. DANDO und HOOPER (1996) fanden mehrere Zentimeter lange *Thioploca* zwischen weißen Matten in einem

diffusen kalten Vent-Feld vor Milos (Griechenland). BUCK und BARRY (1997) beschrieben *Thioploca*-Funde an *Cold seeps* im Monterey Canyon.

Die Vorkommen von *Thioploca* am Kontinentalabhang vor Makran im Bereich der Sauerstoffminimumzone und der *Cold seeps* wurden erst auf der SO-130-Reise entdeckt, bei der die zugehörigen Sedimente erstmals beprobt und geochemisch charakterisiert wurden. *Thioploca* wurde nur an Stationen in der Sauerstoffminimumzone in Wassertiefen zwischen 350 m und 850 m gefunden, an Stationen darunter oder darüber nicht (SCHMALJOHANN *et al.*, 2001).

Stoffwechsel mit Sulfid und Nitrat. Wie *Beggiatoa* lagert auch *Thioploca* Schwefel in Form von Globuli intrazellulär ein, wenn ein ausreichend großes Angebot an Sulfid vorhanden ist (LARKIN und STROHL, 1983; NELSON, 1992; NELSON und JANNASCH, 1993; JØRGENSEN und GALLARDO, 1999). Bei geringer Sulfidzufuhr werden die als Sulfidspeicher fungierenden Schwefeleinlagerungen abgebaut und verschwinden. Alle mikroskopisch untersuchten Filamente zeigten eine große Anzahl lichtbrechender Schwefelglobuli (siehe Abbildung 16).

Thioploca und *Beggiatoa* sind in der Lage, sowohl Sauerstoff als auch Nitrat zur Oxidation von Sulfid zu verwenden (SWEERTS *et al.*, 1990; FOSSING *et al.*, 1995; OTTE *et al.*, 1999) und Schwefelglobuli im Cytoplasma zu speichern (Abbildung 59). Sie sind sogar fähig, Nitrat in ihren Vakuolen in Konzentrationen anzureichern, die gegenüber dem Meerwasser mehrere hundertfach erhöht sind (maximal 160 mM Nitrat bei *Beggiatoa* und 500 mM bei *Thioploca*; MCHATTON *et al.*, 1996). Bei *Thioploca* wurde eine vertikale Wanderung in den selbstsynthetisierten Scheiden beobachtet. Auf diese Weise sind die Filamente in der Lage, Nitrat aus dem überstehenden Meerwasser aufzunehmen und sodann wieder in tiefere sulfidische Sedimentschichten abzugleiten (FOSSING *et al.*, 1995; HÜTTEL *et al.*, 1996; JØRGENSEN und GALLARDO, 1999; Abbildung 59). Dort können sie das gespeicherte Nitrat als Elektronenakzeptor zur Oxidation von Sulfid verwenden (Abbildung 59). *Thioploca* ist daher nicht abhängig von der Koexistenz und der Diffusion der Substrate Nitrat und Sulfid, sondern kann aktiv in ihrem Bewegungsradius den benötigten Konzentrationen der Substrate folgen. Nitrat in den Vakuolen von *Thioploca* kann einerseits denitrifiziert (FOSSING *et al.*, 1995), andererseits aber auch ammonifiziert werden (OTTE *et al.*, 1999).

Bei hohen Nitrat- und geringen Sauerstoffkonzentrationen in der Sauerstoffminimumzone vor Chile dominierten *Thioploca*-Matten vor *Beggiatoa*-Matten (SCHULZ *et al.*, 1996). Dies weist auf die unterschiedlichen Nitrat- und Sauerstoffbedürfnisse beider Mattentypen hin. Auch JØRGENSEN und GALLARDO (1999) vermuten, daß die Sauerstoff- und/oder Nitratverfügbarkeit am Standort wichtiger für das Wachstum von *Thioploca* ist als die Sulfidkonzentration.

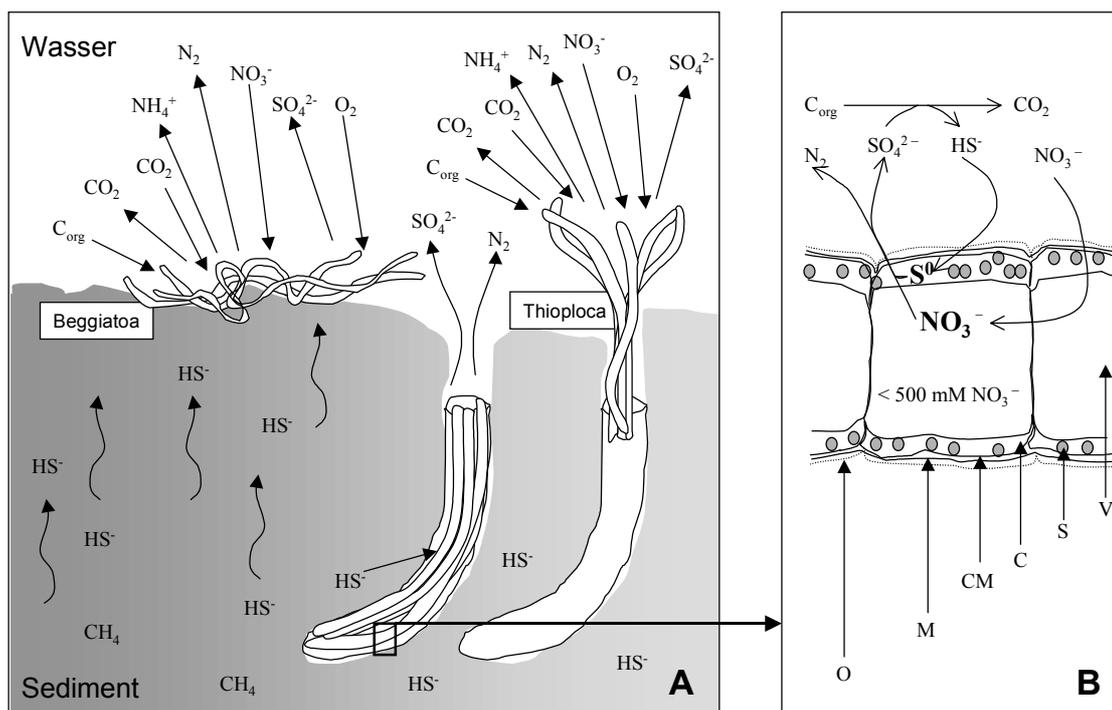


Abbildung 59. A) Schematische Darstellung einer Bakterienmatte in der Sauerstoffminimumzone im Bereich von *Cold seeps* und deren Lebensweise (nicht maßstäblich). Die Matte besteht aus *Beggiatoa*-Filamentbüscheln auf der Sedimentoberfläche und *Thioploca*-Filamenten, die in ihren Scheiden je nach Substratangebot im Sediment vertikal wandern können. **B)** Schematische Darstellung von *Thioploca*-Zellen, in denen Nitrat denitrifiziert und Schwefel oxidiert wird. Sulfid (HS^-) oder gespeichertes Sulfid in Form von Schwefelglobuli (S^0) kann bei Sauerstoffmangel mit Nitrat (NO_3^-) oxidiert werden. O: „outer membrane“, M: Mureinsacculus, CM: Cytoplasmamembran, C: Cytoplasma, S: Schwefelglobuli, V: Vakuole, angefüllt mit bis zu 500 mM Nitrat. Verändert nach FOSSING *et al.* (1995).

In den untersuchten Sedimenten vor Makran war Nitrat im allgemeinen (mit Ausnahme von Station 223MC mit Nitratkonzentrationen bis zu $4 \mu\text{M}$ ab 2 cm Tiefe) ausreichend vorhanden; nur in einzelnen Schichten lag die Konzentration unter dem Detektionslimit. Es ist aber nicht auszuschließen, daß durch die Zentrifugation zur Porenwassergewinnung (siehe Kapitel 3) Zellen zerstört wurden und Nitrat aus den Vakuolen freigesetzt und mitbestimmt wurde.

Sulfidverfügbarkeit und *Thioploca*-Tiefenverteilung. *Thioploca* kommt im Sediment der Sauerstoffminimumzone an der Station 309MC hauptsächlich zwischen 1 und 9 cm Tiefe (bis maximal 13 cm) und an den Seep-Stationen 232V1K und 304V1K zwischen 0 und 5 cm (bis maximal 11 cm) vor. Daraus geht hervor, daß die Sedimentbereiche mit den geringsten Sulfidkonzentrationen für die Besiedelung bevorzugt werden. Dies steht im Einklang mit den Funden von *Thioploca* vor Chile, wo ebenfalls sehr geringe Sulfidkonzentrationen im Porenwasser des besiedelten Sedimentes gemessen wurden (FERDELMAN *et al.*, 1997, JØRGENSEN und GALLARDO, 1999). Dagegen wurden *Beggiatoa*-dominierte Gemeinschaften häufiger an Standorten mit hoher Sulfidkonzentrationen gefunden.

tration angetroffen (JANNASCH *et al.*, 1989; MCHATTON *et al.*, 1996), wie z. B. auf sulfidischen Sedimenten der Ostsee (RUMOHR, 1996).

Detaillierte Untersuchungen zur Chemotaxis von *Thioploca* vor der chilenischen und peruanischen Küste gegen Sauerstoff und Sulfid führten HÜTTEL *et al.* (1996) durch und fanden, daß eine Sauerstoffkonzentration von mehr als 15 μM und eine Sulfidkonzentration von mindestens 150 μM im überstehenden Wasser einen Rückzug der Filamente ins Sediment bewirkten. Weiter stellten sie fest, daß *Beggiatoa* eine höhere Toleranz gegen beide Substanzen besitzt als *Thioploca*.

Die großen *Thioploca*-Filamente (bis zu 7 cm Länge) vor der Küste Chiles und Perus besitzen Scheiden von 10–15 cm Länge (FOSSING *et al.*, 1995). Sie können sich dadurch in Bereiche optimaler Nitrat- und Sulfidverhältnisse bewegen und größere Sedimenttiefen bewohnen als die *Thioploca*-Filamente mit ihren nur bis zu 2 cm langen Scheiden vor Makran. Letztere müssen ihre Versorgung mit Sulfid also bei eingeschränktem Bewegungsradius und sehr geringen Sulfidkonzentrationen im Sediment (von nur bis zu 18 μM) sicherstellen. Nach JØRGENSEN und GALLARDO (1999) können an den *Thioploca*-Filamenten anheftende fadenförmige sulfatreduzierende Bakterien (Gattung *Desulfonema*) eine Kopplung von Sulfidproduktion und Sulfidverbrauch bewirken, so daß trotz hoher Sulfatreduktionsraten nur wenig Sulfid ins Sediment freigesetzt wird. Fadenförmige Bakterien wurden auf den Makran-*Thioploca*-Filamenten nicht gefunden (SCHMALJOHANN *et al.*, 2001). Es kann aber nicht ausgeschlossen werden, daß ihre Rolle hier von anderen Sulfatreduzierern übernommen wird.

Vergleich mit *Thiomargarita*. SCHULZ *et al.* (1999) entdeckten während einer Ausfahrt im April 1997 vor der Küste Namibias die bisher größten gefundenen schwefeloxidierenden Bakterien und führten sie als neue Art *Thiomargarita namibienses* (lockere Zellketten, Durchmesser von Einzelzellen meistens 100–300 μm , jedoch teilweise bis zu 750 μm) ein. SCHULZ *et al.* (1999) ermittelten im namibischen *Thiomargarita*-Sediment höhere Sulfatreduktionsraten (14–76 $\text{mmol m}^{-2} \text{d}^{-1}$) und höhere Sulfidkonzentrationen (100–800 μM in 0–3 cm Sedimenttiefe), als im *Thioploca*-Sediment vor Makran gemessen wurden (Sulfatreduktionsraten: 8,6–10,1 $\text{mmol m}^{-2} \text{d}^{-1}$; 0 bis 500 μM Sulfid in 0–3 cm Tiefe). *Thiomargarita* ist mit *Thioploca* eng verwandt und ähnelt *Thioploca* insofern, als sie ebenfalls Schwefelglobuli einlagert, eine große Nitrat-Vakuole besitzt und von einer Schleimhülle umgeben ist. Beide treten im Sedimentbereich zwischen 0 und 14 cm auf. Nach SCHULZ *et al.* (1999) ist *Thiomargarita* aber im Gegensatz zu *Thioploca* unbeweglich. Die Autoren vermuten daher, daß *Thiomargarita* im Sediment durch passive periodische Resuspension des lockeren Oberflächensedimentes mit Nitrat versorgt wird. Möglicherweise spielt dieser Mechanismus bei der Versorgung der relativ kleinen und damit in ihrem Aktionsradius einge-

schränkten *Thioploca*-Filamente vor Makran (Scheidenlänge bis zu 2 cm) mit Nitrat ebenfalls eine Rolle (SCHMALJOHANN *et al.*, 2001).

Heterotropher oder mixotropher Stoffwechsel. Fakultativ chemolithoautotrophes Wachstum mit der Fähigkeit zum mixotrophen Stoffwechsel wurde durch Inkorporation von radioaktiv markiertem Substrat und die gleichzeitig ablaufende Sulfidoxidation für *Thioploca* vor der chilenischen Küste von OTTE *et al.* (1999) nachgewiesen. MCHATTON *et al.* (1996) wiesen in großen marinen *Beggiatoa* von der Kalifornischen Küste und von hydrothermalen Vents im Guaymas Basin Autotrophie durch CO₂-Fixierung anhand von Enzymaktivität (Ribulosebisphosphat-carboxylase-Oxygenase und 2-Oxoglutaratdehydrogenase) nach. CO₂-Fixierung und damit chemoautotrophes Wachstum wurde ebenfalls schon von NELSON und JANNASCH (1983) bei einem marinen *Beggiatoa*-Isolat entdeckt. Dagegen zeigten *Beggiatoa*-Populationen aus Süßwassersedimenten häufig mixotrophes oder heterotrophes Wachstum (SCHMIDT *et al.*, 1987; LARKIN und STROHL, 1983; HAGEN und NELSON, 1996).

Biomasse der *Thioploca*-Gemeinschaften vor Makran. Die Größenklassen der Filamentdurchmesser der *Thioploca*- und *Beggiatoa*-Population vor Makran werden bei SCHMALJOHANN *et al.* (2001) detailliert beschrieben. Die Verteilung der Größenklassen und die Besiedlungsdichte gleichen in etwa der des vor Oman von LEVIN *et al.* (1995) entdeckten und zur Zeit des Intermonsuns im Oktober und November 1994 beprobten *Thioploca*-Vorkommens.

Die Biomasse der *Thioploca*-Matte vor Makran im Vergleich zu dem Massenaufreten von *Thioploca* vor der chilenischen Küste erscheint dagegen gering. Das Biovolumen von *Thioploca* an der Station 309MC betrug etwa 117–193 cm³ m⁻² (SCHMALJOHANN *et al.*, 2001); für die mächtig entwickelte Population vor Chile dagegen geben SCHULZ *et al.* (1996) bis zu 800 g Frischgewicht m⁻² an. Trotz unterschiedlicher Maßeinheiten macht dies deutlich, wie massenhaft das Vorkommen vor Chile ist (photographische Dokumentationen bei HÜTTEL *et al.*, 1996; JØRGENSEN und GALLARDO, 1999). Die geringere *Thioploca*-Populationsdichte vor Makran könnte einerseits darauf beruhen, daß bei der Beprobung der Matten ihr Zentrum nicht getroffen wurde, aber andererseits auch auf das jahreszeitliche Minimum der Höhe der Primärproduktion zurückgeführt werden. Während zum Zeitpunkt der Probenahmen vor Chile Primärproduktionsraten von 9,6 g C_{org} m⁻² d⁻¹ gemessen wurden (FOSSING *et al.*, 1995), war die Primärproduktionsrate vor Makran im April während des Intermonsuns sehr wahrscheinlich fast auf dem Jahrestiefstand angelangt (VON RAD *et al.*, 1999). Die Vermutung, daß geringe Primärproduktionsraten zur Abnahme der beobachteten *Thioploca*-Biomasse führen, wird durch Untersuchungen in *Thioploca*-Sedimenten der Sauerstoffminimumzone vor der namibischen Küste, die im April 1997 von SCHULZ *et al.* (1999) durchgeführt wurden, gestützt. Die Autoren bezeichneten hier die Ausprägung der *Thioploca*-Matten als zum Zeitpunkt der Probenahme schwach.

10.3.2 Bakteriengemeinschaften in Seep-Spalten

Vorkommen. An den beiden Stationen 302 und 271GA in der Sauerstoffminimumzone wurden in Sedimentspalten Bakterienmatten von schleimartiger Konsistenz entdeckt. Die makroskopisch auffallenden gelblich-braunen Matten kleideten Sedimentspalten in Form eines zähen Schleimes aus (Abbildung 19). Diese besondere Ausprägung einer Bakterienmatte wurde bisher in der Literatur nicht beschrieben.

Hohe Methankonzentrationen ($2,0 \text{ mmol dm}^{-3}$ im 0–5-cm-Sedimenthorizont; Abschlußbericht SO-130 MAKRAN II 1999) und Sulfidkonzentrationen (bis zu 2,6 mM; N. von Mirbach, persönliche Mitteilung) am Standort 302 sprechen dafür, daß hier Seep-Tätigkeit stattfand. Hinweise darauf, daß Fluide durch die als Kanäle fungierenden Sedimentspalten an die Oberfläche entlassen wurden, sind die vertikale Ausrichtung der Sedimentspalten, ihre Ausdehnung in bis mindestens etwa 40–50 cm Sedimenttiefe, der leichte Bruch an diesen Stellen und die Tatsache, daß beide Wandungen (Bruchflächen) in gleicher Weise mit fest anhaftendem Schleim ausgekleidet waren. Die Station 271GA befand sich in unmittelbarer Nähe zur Station 302 und damit wahrscheinlich im Bereich des gleichen Seep-Feldes.

Morphologie. Die mikroskopische Untersuchung des frischen Materials an Bord zeigte, daß es sich um überwiegend gleichartige, unbewegliche Kokken von 1 bis 1,5 μm Durchmesser handelte, die in eine Schleimmatrix eingebettet waren. Dieser Befund wurde durch rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen bestätigt (Abbildung 52); hier zeigten sich neben den im Schleimnetz überwiegenden zusammenhängenden Kokken auch vereinzelt Spirochaeten und kleinere Stäbchen. Die Funktion des Schleimes liegt vermutlich in dem Anheften der Bakterien an den für sie günstigen Lebensraum. Die gelblich-braune Färbung des Mattenmaterials deutet auf Carotinoide als Pigmente hin. Von R. Schmaljohann (Abschlußbericht SO-130 MAKRAN II 2000) durchgeführte transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen von Ultradünnschnitten durch die Kokken erbrachten Details über die Zellstrukturen. Die Zellen waren mit dem Speicherstoff PHB angefüllt, der bei vielen Bakteriengruppen verbreitet ist und in den Zellen akkumulieren kann, wenn ein Übermaß an energielieferndem organischem Substrat vorhanden ist (BROCK *et al.*, 1994). FRITSCH (1999) gibt an, daß PHB eingelagert wird, wenn ein Überschuß der Kohlenstoffquelle vorliegt, aber Stickstoff- und Phosphatmangel herrscht und daher kein Zellwachstum stattfinden kann. Zwar wurden im Sediment des Greifers (302GA) und des Referenzkernes (302Ref) hohe Nitrat- oder Phosphatkonzentrationen nachgewiesen (Abbildung 18), jedoch bleibt offen, ob dies auch für die unmittelbare Nähe der Sedimentspalten und den Schleim selbst gilt, denn diese wurden nicht beprobt.

Im zentralen Cytoplasma fanden sich Stapel von flachen Vesikeln (Membranstapel). Der Gram-negativen Zellhülle lag nach außen eine transparente Zwischenschicht auf, an die sich eine schuppige Struktur anschloß, die in die äußere Schleimschicht und den Schleim selbst überging.

Morphologische Ähnlichkeiten zu anderen Bakteriengruppen. Die beschriebenen morphologischen Eigenschaften finden sich bei verschiedenen Bakteriengruppen wieder: 1. Myxosporen von Gram-negativen, aeroben (heterotrophen) Myxobakterien, die in Schleim gebettet sind (Vertreter der Familie *Cystobacteriaceae*), können Carotinoide als Pigmente und PHB besitzen. 2. Bekapselte Dauerzellen (Mikrocysten) von Vertretern der Cytophaga-Gruppe (*Sporocytophaga*) ähneln morphologisch den in den Seep-Spalten angetroffenen Zellen. 3. Für die Zugehörigkeit zu den methanotrophen Bakterien sprechen die äußere Ähnlichkeit zu „Azotobacter-Typ“-Cysten (WYSS *et al.*, 1961) und das Vorhandensein von Membranstapeln, PHB-Speicher im Cytoplasma und Carotinoiden als Pigmenten (HEYER, 1990). Methanotrophe Bakterien wurden auch aus anderen Seep-beeinflußten Sedimenten vor Makran isoliert (R. Schmaljohann, persönliche Mitteilung).

Cystenbildung. Wenn angenommen wird, daß es sich bei den Kokken um methanotrophe Bakterien handelt, und daß die Sedimentspalten die Austrittstellen der Fluide sind, kann als mögliche Erklärung der Cystenbildung angeführt werden, daß in den Spalten selbst zwar Methan reichlich vorhanden ist, jedoch die Nährstoffe Phosphor und Nitrat rasch aufgezehrt und durch das ausströmende Fluid daran gehindert werden, sich aus dem angrenzenden Sediment oder aus dem Bodenwasser hinreichend rasch zu regenerieren. Cystenbildung bei methanotrophen Bakterien kann jedoch auch auf Sauerstoffmangel zurückgeführt werden (HEYER, 1990). Dieser wäre dann auch möglicherweise für das Absterben der *Calyptogena* an Station 302 verantwortlich zu machen.

Genetische Analysen und Isolate. Eine definitive taxonomische Einordnung der schleimumgebenen Kokken konnte bisher nicht getroffen werden. Auch die Versuche zur Extraktion der DNS aus dem Schleimmaterial zur Identifikation erbrachten keine Erfolge. Wahrscheinlich führte die verwendete Methode zur Lysis der Zellwand nicht zum Aufbrechen der Wandstruktur. Nach Amplifikation mit eubakteriellen Primern erschienen auf dem DGGE-Gel lediglich sehr schwache Banden (Abbildung 54). Es besteht aber auch die Möglichkeit, daß es sich nicht um *Eubacteria*, sondern um *Archaea* handelte und somit eine Amplifikation der Kokken-DNS mit den verwendeten Primern nicht möglich war. In diesem Falle wurde vermutlich nur DNS der Begleitorganismen amplifiziert und als DGGE-Bandenmuster sichtbar. Dafür spricht, daß die methanogenen Bakterien, welche nach HOEHLER *et al.* (1994) die anaerobe Methanoxidation mitbetreiben (siehe Abschnitt 10.4), zur Domäne der *Archaea* gehören (WOESE und FOX, 1977) und an diesem Standort geeignete Lebensbedingungen vorfinden.

Auf dem Nährmedium konnten Vertreter der Begleitflora angereichert und drei Stämme (S1, S2, S3) isoliert werden, die aufgrund ihrer Zellmorphologie (Stäbchen) offensichtlich nicht mit dem

kokkenförmigen Hauptvertreter der Schleimmatte identisch sein können. Die Isolate S1 und S3 konnten aufgrund ihrer Membranfettsäurezusammensetzung (Similaritätsindex der Fettsäuremuster zum entsprechenden Wert der MIDI-Datenbank: 0,89) und der 16S rRNA-Sequenzierung des Isolates S1 (identisch mit *Pseudomonas stutzeri* - Makran; PETRI und IMHOFF, 2000) als *Pseudomonas stutzeri* identifiziert werden (Tabelle 6). Dagegen ist das Isolat S2 mit hoher Wahrscheinlichkeit der Gattung *Shewanella* (Art: *Shewanella putrefaciens*) zuzuordnen (Similaritätsindex der Fettsäuremuster im Vergleich zur MIDI-Datenbank: 0,49).

Pseudomonas stutzeri gehört zu den fakultativ heterotrophen schwefeloxidierenden Bakterien. Diese sind in der Lage, anstelle von Sauerstoff auch Nitrat als Elektronenakzeptor zu nutzen und damit zum fakultativ anaeroben Wachstum befähigt (ZUMFT, 1992). Im Co-Metabolismus können neben der Oxidation organischer Substrate reduzierte Schwefelverbindungen wie Thiosulfat oxidiert werden (SOROKIN *et al.*, 1999; PODGORSEK und IMHOFF, 1999; siehe auch Kapitel 12.2). *Shewanella* ist ebenfalls fakultativ anaerob und kann zudem Fe(III) und Mn(IV) (LOVLEY, 1991) sowie auch Thiosulfat und Tetrathionat reduzieren (BARRETT und CLARK, 1987 und darin zitierte Literatur).

Möglich erscheint, daß *Pseudomonas stutzeri* und *Shewanella putrefaciens* als sekundäre Begleitflora den Schleim (der üblicherweise hauptsächlich aus Polysacchariden und Glycoproteinen besteht, BROCK *et al.*, 1994) als Kohlenstoffquelle nutzen. Dies wäre auf ihr ubiquitäres Vorkommen zurückzuführen und müßte nicht in direktem Zusammenhang mit der Seep-Tätigkeit stehen.

10.4 Schwefelkreislauf in Seep-beeinflußten Sedimenten der Sauerstoffminimumzone vor Makran

Auf der Grundlage der Aktivitätsmessungen, der Konzentrationstiefenprofile und der Redoxmessungen wird eine Modellvorstellung des Sedimentes in der Sauerstoffminimumzone vor Makran entwickelt, die die Mechanismen und Reaktionswege der Schwefelumsetzungen und die Akkumulation der Schwefelverbindungen beschreibt (Abbildung 60). Anschließend werden Einzelaspekte diskutiert.

Überblick. Die Sulfatreduktion und auch die Thiosulfatoxidation zeigen die höchste Aktivität an der Sedimentoberfläche und im Falle der Sulfatreduktion auch im Bereich von Schichtgrenzen, insbesondere der Redoxsprungschicht. Im oberen oxischen bis suboxischen Sedimentbereich, wo Sulfid nicht gefunden wird, ist Elementarschwefel das Hauptprodukt der Sulfidoxidation, die chemisch, bakteriell oder durch chemische Reaktion des bakteriell gebildeten Tetrathionats und Sulfids ablaufen kann.

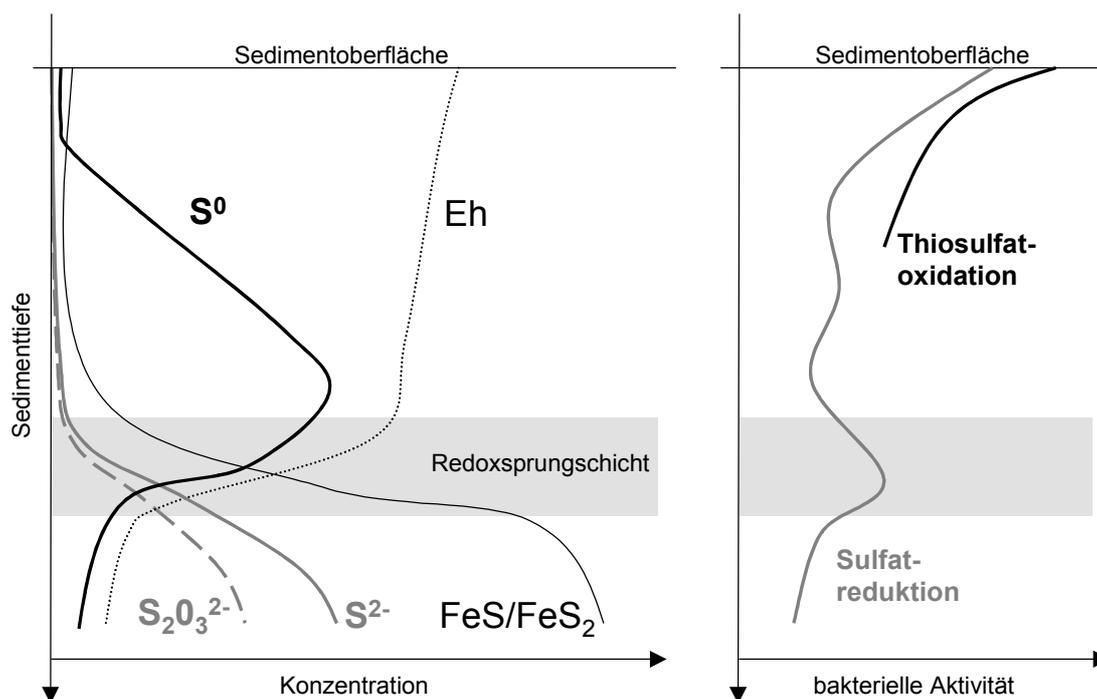


Abbildung 60. Schematische Darstellung zur Akkumulation von reduzierten Schwefelverbindungen (links) und zur bakteriellen Aktivität (rechts) an Standorten der Sauerstoffminimumzone vor Makran. Die Redoxsprungschicht ist grau hinterlegt. S^0 : Elementarschwefel, $S_2O_3^{2-}$: Thiosulfat, S^{2-} : Sulfid, FeS: Eisensulfid, FeS_2 : Pyrit.

In der Redoxsprungschicht gewinnt die Oxidation von Sulfid durch Eisen- oder Manganoxide eine größere Bedeutung und führt unterhalb der Sprungschicht zur verstärkten Ausfällung von Eisenschwefelverbindungen, vermutlich vorwiegend FeS und FeS_2 . In diesem stärker reduzierten Bereich ist die Sulfidfracht aus den Fluiden und/oder der erhöhten Sulfatreduktion in manchen Schichten so hoch, daß im Porenwasser gelöstes Sulfid auftritt, denn Fe(II) steht nicht mehr in solchen Mengen zur Verfügung, daß alles Sulfid gebunden werden kann. Hier wird zusätzlich Thiosulfat als lösliches Oxidationsprodukt gebildet, während Elementarschwefel nur noch in geringerem Maße akkumuliert und auch zu Sulfid und Sulfat disproportioniert wird.

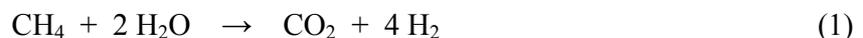
Vergleich der Sulfatreduktionsraten. Die dissimilatorische Sulfatreduktionsrate in den Seep-beeinflußten Sedimenten (Messungen an den Stationen 223MC und 309MC) vor Makran ist etwa gleich hoch wie die in anderen Küsten- und Schelfsedimenten, soweit sie nicht eutrophiert sind (FERDELMANN *et al.*, 1997; z. B. JØRGENSEN *et al.*, 1990; THAMDRUP *et al.*, 1994a; SKYRING, 1987). Dagegen sind die Raten im Auftriebsgebiet vor Peru etwas höher als vor Makran (FOSSING, 1990; siehe auch Kapitel 10.1.1).

Die höchste Sulfatreduktionsrate wurde an der Seep-Station 302 angetroffen (integrierte Sulfatreduktionsraten über 5 cm Tiefe: $8,8 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$). Die Überschlagsrechnung ergibt, daß hier der Eintrag aus der Primärproduktion oder aus erodierten Sedimenten nicht ausreicht, um die Sulfatreduktionsrate zu erklären (vergleiche Kapitel 10.1.1). Im Skagerrak zeigten in über 300 m Wassertiefe Methan-seep-Standorte mehr als 20fach höhere Raten als Seep-unbeeinflusste Kontrollstandorte (DANDO *et al.*, 1993). BOETIUS *et al.* (2001) ermittelten in der Konvergenzzone vor der Küste Oregons in 600–800 m Wassertiefe in Gebieten, in denen Gashydrate an die Sedimentoberfläche reichen, integrierte Sulfatreduktionsraten von mehr als dem 10fachen (integrierte Sulfatreduktionsraten über 15 cm Tiefe: $100 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$) der an der Makran-Station 302 gemessenen Werte. Dies belegt die fördernde Wirkung des Methans auf die Sulfatreduktion.

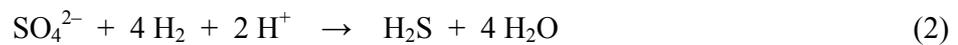
Mit der Sulfatreduktion gekoppelte anaerobe Methanoxidation. Für die sehr hohen Sulfatreduktionsraten am Standort 302 kann die Seep-Tätigkeit, durch die Methan aus den Fluiden zur anaeroben Methanoxidation bereitgestellt wird, als Erklärung herangezogen werden.

Die Hypothese, daß es eine mit der Sulfatreduktion gekoppelte anaerobe Methanoxidation gibt, geht einerseits auf Messungen stabiler Isotope durch WHITICAR und FABER (1986) sowie CRAGG *et al.* (1996) und andererseits auf direkte Messungen der Oxidation markierten Methans durch IVERSEN und BLACKBURN (1981), IVERSEN und JØRGENSEN (1985) sowie HARDER (1997) zurück. Der genaue Mechanismus ist bisher ungeklärt; die beteiligten Bakterien wurden noch nicht isoliert.

HOEHLER *et al.* (1994) und HANSEN *et al.* (1998) vermuten, daß die Sulfatreduktion durch ein Konsortium aus einem methanoxidierenden und einem sulfatreduzierenden Bakterium betrieben wird, indem der Methanoxidierer dem Sulfatreduzierer Wasserstoff als Elektronendonator bereitstellt. Das methanoxidierende Bakterium produziert vermutlich selbst das Methan (methanogenes Bakterium, das nach WOESE (1977) zur Domäne der *Archaea* gehört) und betreibt die Methanogenese rückwärtig nach Gleichung (1):



Die Kopplung mit der Sulfatreduktion besteht darin, daß der entstehende Wasserstoff durch den Sulfatreduzierer nach der Gleichung (2) oxidiert wird:



Thermodynamisch ist die rückläufige Methanogenese nur dann günstig, wenn die Wasserstoffkonzentration durch den Sulfatreduzierer unter 0,29 nM gehalten wird (HOEHLER *et al.*, 1994). Erst kürzlich fanden BOETIUS *et al.* (2000; 2001) mikroskopisch unter Verwendung von Oligonukleotid-Sonden zur *in-situ*-Hybridisierung Hinweise auf ein solches Konsortium in Form dichter Aggregate von *Archaea*, die von Sulfatreduzieren umgeben waren. Diesen Aggregaten, die vor der Küste Oregons in gashydrathaltigen Sedimenten angetroffen wurden, wird die anaerobe Methanoxidation zugeschrieben.

„Bakterielle Oxidationskraft“ des Sedimentes. Die Übereinstimmung der Profile der potentiellen Thiosulfatoxidationsrate mit den Profilen der Zellzahlen koloniebildender (fakultativ) heterotropher Schwefeloxidierer zeigt, daß die Schwefeloxidierer an der Thiosulfatoxidation beteiligt sind. Die Abhängigkeit der zur Zellzahlbestimmung angereicherten Schwefeloxidierer von der Sauerstoff- und Nitratverfügbarkeit wird anhand des parallelen Verlaufs des Nitrat- und Redoxpotentialprofils mit den Zellzahlen ersichtlich. Positive Redoxpotentiale in den hell gefärbten Sedimentschichten oberhalb der Sprungschicht zeigen die zur Oxidation von Sulfid nötigen oxidischen Bedingungen an.

Die bakterielle Oxidation von Thiosulfat erzeugt in großer Menge Tetrathionat, welches in chemischer Reaktion mit Sulfid zu Elementarschwefel umgesetzt wird (siehe Kapitel 11.5). Im Gegensatz zur Methode der gepufferten Sedimentaufschlammung mit Thiosulfatzugabe, die zur Bestimmung der potentiellen Thiosulfatoxidationsraten verwendet wurde, reagiert Tetrathionat *in situ* anscheinend jedoch chemisch oder bakteriell weiter, bevor meßbare Mengen akkumulieren können. Die Tetrathionatkonzentration blieb dementsprechend im Porenwasser unter der Nachweisgrenze. Anscheinend ist das Vorhandensein von meßbaren Konzentrationen von Tetrathionat im Porenwasser auf anoxische, stark mit organischem Material angereicherte Sedimente beschränkt (siehe Kapitel 7.2.1, 7.2.5, 11.2.1 und PODGORSEK und IMHOFF, 1999) und möglicherweise von hohen Manganoxidgehalten abhängig, denn Thiosulfat wird durch Manganoxide zu Tetrathionat oxidiert (SCHIPPERS und JØRGENSEN, 2001).

Beteiligung von *Thioploca* und *Beggiatoa* an der Sulfid- und Thiosulfatoxidation. *Thioploca* und *Beggiatoa* sind aufgrund ihres Vorhandenseins offensichtlich auch an der Sulfidoxidation in den untersuchten Makran-Sedimenten beteiligt (siehe 10.3.1), jedoch nach der Biomassebestimmung nur in untergeordnetem Maße. *Thioploca* wurde für maximal 16–35 % der Sulfidoxi-

dation im Sediment vor der Küste Chiles verantwortlich gemacht (FERDELMAN *et al.*, 1997), wo sie jedoch in deutlich höherer Besiedlungsdichte auftrat.

Mögliche Beteiligung der Sulfatreduzierer an der Sulfidoxidation. Es ist verschiedentlich diskutiert worden, ob die sulfatreduzierenden Bakterien zugleich auch in umgekehrter Richtung an der Schwefeloxidation beteiligt sind, denn Sulfatreduzierer sind in der Lage, im oxischen Milieu nicht nur zu überleben, sondern sogar zu wachsen (DILLING und CYPIONKA, 1990; DANNENBERG *et al.*, 1992; FUSELER und CYPIONKA, 1995; KREKELER und CYPIONKA, 1995). VISSCHER *et al.* (1992a) stellten durch Molybdatzugabe (zur Hemmung der Sulfatreduktion) in einer mikrobiellen Matte fest, daß 70–90 % des Thiosulfatumsatzes durch Sulfatreduzierer geleistet werden.

Der Vergleich der Thiosulfatoxidationsraten mit den Sulfatreduktionsraten im Sedimenttiefenprofil an den eigenen Standorten 309MC und 223MC in der Sauerstoffminimumzone vor Makran (Abbildungen 15 und 17) zeigt, daß die Profile an der Sedimentoberfläche und in einigen tieferen Schichten sehr gut übereinstimmen. Die These, daß die Sulfatreduzierer zugleich auch an der Sulfidoxidation beteiligt sind, ist daher mit den eigenen Befunden verträglich, wenn auch zu deren Erklärung nicht unbedingt erforderlich.

Eine alternative Erklärung für den parallelen Profilverlauf beider Umsatzraten (mit den höchsten Aktivitäten an der Sedimentoberfläche) kann in der Abhängigkeit beider Bakteriengruppen vom Angebot an organischen Substanzen liegen. Es muß in dieser Hinsicht nicht unbedingt eine Konkurrenzsituation beider Schwefelbakteriengruppen gegeben sein, sondern eine Situation der gegenseitigen Bereitstellung von Stoffwechselintermediaten und Endprodukten ist ebenfalls denkbar.

Übereinstimmung der Sedimenttiefenprofile mit der sichtbaren Schichtstruktur. Die visuelle und strukturelle Schichtung des Sedimentes (Konsistenz- und Farbe) paßte mit den Schichten, wie sie durch das Redoxpotential beschrieben wurden, gut zusammen. Daher ist bereits der visuelle Befund in bemerkenswerter Weise aussagekräftig. Der Wechsel der Sedimentstruktur ist regelmäßig von einer Änderung der Konzentrationsprofile von reduzierten Schwefelverbindungen begleitet.

Reaktionswege des Sulfids im oxischen bis suboxischen Sedimentbereich. Oberhalb der Sprungschicht erreichte Sulfid trotz hoher Sulfatreduktionsaktivität nicht die Nachweisgrenze, was zeigt, daß es sofort nach der Produktion wieder oxidiert wird. Die Befunde deuten darauf hin, daß Sulfid in diesem Sedimentbereich vollständig zu Elementarschwefel oxidiert oder zu Sulfat reoxidiert. Dabei entstehende Intermediate (z. B. Tetrathionat, Sulfit) oxidieren vermutlich unmittelbar weiter oder tragen über Zwischenwege (siehe Kapitel 11.5) zur Elementarschwefelbildung bei. Elementarschwefel entsteht chemisch durch Sulfidoxidation über Metalloxide (Lite-

ratur im Kapitel 11.5) oder wird unter mikrobieller Beteiligung über die Reaktion von Sulfid und Tetrathionat angereichert (z. B. SOROKIN *et al.*, 1999; PODGORSEK und IMHOFF, 1999; siehe Kapitel 11.2). Im oxischen bis suboxischen Bereich ist Elementarschwefel die wichtigste reduzierte Schwefelverbindung.

Elementarschwefel in den *Beggiatoa*- und *Thioploca*-Filamenten. Der in den Schwefelglobuli von *Beggiatoa*- und *Thioploca*-Filamenten gespeicherte Elementarschwefel macht nur einen geringen Anteil der insgesamt im Sediment ermittelten Konzentration aus. Die Filamentdichten in den Proben korrelieren nicht mit den Elementarschwefelgehalten des Sedimentes (siehe Station 309MC, Abbildung 15). Dies fanden auch FERDELMAN *et al.* (1997) bei den chilenischen *Thioploca*-Vorkommen, wo im oxischen Bereich etwa die gleichen Elementarschwefelkonzentrationen wie vor Makran gefunden wurden. FERDELMAN *et al.* (1997) wiesen die Akkumulation von Elementarschwefel als Schwefelglobuli im Cytoplasma der *Thioploca*-Filamente in Konzentrationen von $268 \pm 74 \mu\text{mol g}^{-1}$ Feuchtgewicht *Thioploca* nach. JØRGENSEN und GALLARDO (1999) geben 200–300 μmol Schwefel pro cm^3 *Thioploca*-Filamente an. Dagegen sprachen TROELSEN und JØRGENSEN (1982) die Elementarschwefelkonzentration in einem Modellsediment hauptsächlich dem Schwefel in *Beggiatoa*-Filamenten zu. Hier korrelierten die Filamentdichte und die Schwefelkonzentration im Tiefenprofil stark.

Reaktionswege des Sulfids im suboxischen bis anoxischen Sedimentbereich. Sulfid und Thio-sulfat als Produkt der Sulfidoxidation werden nur in den suboxischen bis anoxischen Schichten in nennenswerten Konzentrationen angereichert. Erst hier akkumulieren auch unlösliche reduzierte Schwefelverbindungen (besonders FeS und FeS₂), da durch die Eisenreduktion in oder unter der Redoxsprungschicht Eisen(II)-Ionen freigesetzt werden und mit Sulfid reagieren (CANFIELD *et al.*, 1993; THAMDRUP *et al.*, 1993; LOVLEY und PHILLIPS, 1994; siehe Kapitel 11.3). Eine mögliche Erklärung für die Elementarschwefel-Abnahme unter der Sprungschicht besteht in der Reaktion von Elementarschwefel mit Eisen(II) zu FeS₂, die bereits von BERNER (1970) postuliert wurde. Im anoxischen Bereich fehlen Manganoxide, die Eisensulfid zu Elementarschwefel oxidieren können (SCHIPPERS und JØRGENSEN, 2001), so daß die Eisensulfide nicht weiter umgesetzt werden und akkumulieren. Die Elementarschwefelabnahme und Sulfidzunahme im anoxischen Sedimentbereich vor Makran ist vermutlich zusätzlich durch die Disproportionierung von Elementarschwefel zu Sulfat und Sulfid (siehe Kapitel 11.5) verursacht.

An allen untersuchten Standorten glich der Verlauf der Thiosulfatkonzentration im Tiefenprofil dem der Sulfidkonzentration. Dies läßt vermuten, daß Thiosulfat ein Oxidationsprodukt der anaeroben Sulfidoxidation ist. Dasselbe Ergebnis erhielten auch JØRGENSEN und BAK (1991), die die Oxidation von Sulfid zu Thiosulfat in reduzierten Sedimentschichten des Kattegat (Dänemark) nachwiesen. Von TROELSEN und JØRGENSEN (1982), BAK und PFENNIG (1991) und VISSCHER *et*

al. (1992a) wurde Thiosulfat dagegen eher in oxischen und suboxischen Sedimentschichten mit erwartungsgemäß hoher Sulfidoxidationsrate nachgewiesen. FOSSING und JØRGENSEN (1990) fanden mit Hilfe von Radiotracern in einem eutrophierten Küstensediment des Kysing Fjord (1 m Wassertiefe) bei hohen Sulfidkonzentrationen über 50 % der Produkte aus der Sulfidoxidation in Form von Thiosulfat. Als Reaktionsmechanismen, die zur Thiosulfatanreicherung führen, kommen einerseits die bakterielle und chemische Sulfidoxidation und andererseits die Bildung von Thiosulfat als Intermediat sowie auch während der Disproportionierung von Elementarschwefel in Frage (THAMDRUP *et al.*, 1994b).

11 Ostsee

11.1 Akkumulation organischer Substanzen in Becken der Ostsee

Anteil der organischen Substanz. Der Glühverlust stellt bei den karbonatarmen Sedimenten der Ostsee eine gute Näherung an den Anteil organischer Substanzen im Sediment dar (JONSSON, 1992). In der Abbildung 61 sind die Glühverluste und Wassergehalte im oberen 5-cm-Horizont der Stationen AL93, BY15a und BY15 zusammen mit den von G. Edlund (Universität Stockholm, Schweden, persönliche Mitteilung) bestimmten Werten und mit Literaturdaten (SCHMALJOHANN *et al.*, 1998; JONSSON, 1992) dargestellt. Die Glühverluste sind in der zentralen Ostsee (Gotlandsee) erheblich höher als in der Bottensee und im Finnischen Meerbusen. Zum gleichen Ergebnis kam JONSSON (1992). In der zentralen Bottensee (126 m Wassertiefe) geben TUOMAINEN *et al.* (1984) Glühverluste von 9,8 % im 0–5-cm-Horizont an, was mit den Werten von JONSSON (1992) übereinstimmt.

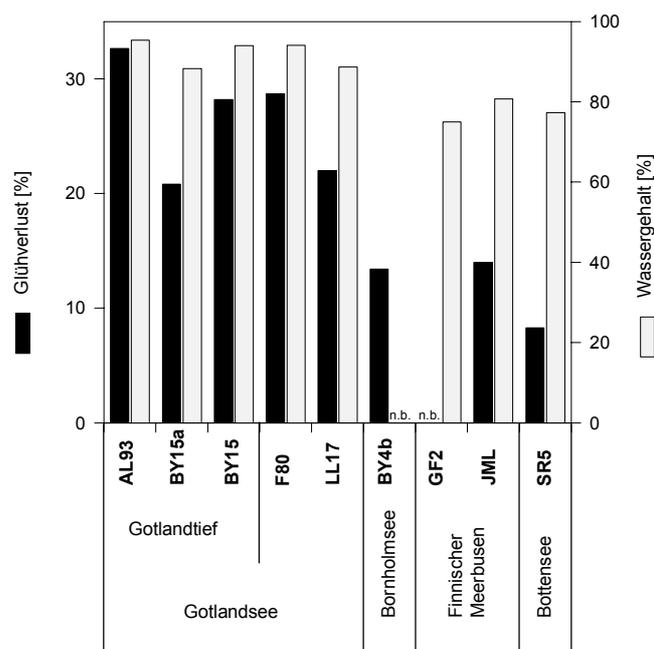


Abbildung 61. Mittlere Glühverluste in Prozent vom Trockengewicht und Wassergehalte im 0–5-cm-Sedimenthorizont an allen Ostseestationen. Die Daten der Glühverluste und Wassergehalte der Stationen F80, LL17 und JML sowie des Wassergehaltes von SR5 und GF2 stammen von G. Edlund (Universität Stockholm, Schweden; persönliche Mitteilung), des Glühverlustes in der Bornholmsee (nahe BY4b) von SCHMALJOHANN *et al.* (1998) und des Glühverlustes in der Bottensee (nahe SR5) von JONSSON (1992). n.b.: nicht bestimmt, es liegen keine Literaturdaten vor.

Glühverlust und organischer Kohlenstoff im Gotlandtief. Die eigenen Untersuchungen erbrachten Glühverluste von 30–34 % in den oberen 5 cm des Sedimentes am Standort AL93 (Abbildung 26). SCHMALJOHANN *et al.* (1998) fanden hier ebenfalls Glühverluste von bis zu 29 %. Der Gehalt an organischer Substanz im Sediment war somit fast viermal so hoch wie der Gehalt im Sediment der Bottensee und mehr als doppelt so hoch wie der im Finnischen Meerbusen. Der mittlere Karbonatgehalt im trockenen Sediment liegt nach SCHMALJOHANN *et al.* (1998) etwa bei 5 % und geht bei der Bestimmung des Glühverlustes mit ein. Dies führt bei der Berechnung des

organischen Kohlenstoffgehaltes (C_{org}), der etwa 50 % der organischen Substanz ausmacht (JONSSON, 1992), zu einem Kohlenstoffanteil zwischen 12,5 und 14,5 % C_{org} vom Sedimenttrockengewicht. Dieser Wert ist im Vergleich zu anderen Ostseebecken als sehr hoch einzustufen (JONSSON *et al.*, 1990; SCHMALJOHANN *et al.*, 1998). An der Station BY15a im Beckenrandbereich des Gotlandtiefs wurden dagegen geringere Glühverluste (19–23 % im 0–5-cm-Horizont) und daraus resultierend geringere Kohlenstoffgehalte (7–9 % C_{org} vom Sedimenttrockengewicht) ermittelt.

Herkunft des organischen Materials. Als Ursache für den höheren Gehalt des Sedimentes an organischer Substanz in den tiefen Ostseebecken und insbesondere im Gotlandtief kommt neben der geringeren Abbauleistung, die durch das Fehlen der aeroben Respiration während der langen Stagnationsphasen bedingt ist, auch ein höherer Eintrag von organischen Substanzen in Betracht. Für letzteren kommen verschiedene Ursachen in Frage: 1. Der Eintrag anthropogenen Stickstoffs und Phosphors weist vermutlich einen Ost/West- und Süd/Nord-Gradienten auf, ist also jedenfalls in der Bottensee geringer als in der westlichen und zentralen Ostsee (WULFF und RAHM, 1988). 2. Erodierendes Küstensediment sammelt sich in Becken der Ostsee. CHRISTANSEN und KUNZENDORF (1998) führen an, daß dieser Effekt durch die Zunahme der Stürme an der Ostseeküste verstärkt worden ist. 3. JONSSON *et al.* (1990) vermuten, daß die isostatische Landhebung (heute an der westlichen Seite der Bottensee; KÖSTER, 1996) zur zusätzlichen Erosion der flacheren Sedimente führt. Das freigesetzte Material akkumuliert dann im zentralen tiefen Ostseebereich. JONSSON *et al.* (1990) führen etwa 85 % der Akkumulation organischer Substanz im zentralen Ostseebecken auf diesen Mechanismus zurück.

Sedimentationsrate im Gotlandtief. Während frühere Autoren noch Sedimentationsraten von etwa 1–1,6 mm yr^{-1} annehmen (NIEMESTÖ und VOIPIO, 1974; Literatur in JONSSON *et al.*, 1990; SALONEN *et al.*, 1992), ermittelten CHRISTIANSEN und KUNZENDORF (1998) im Rahmen der GOBEX-Studie (Gotland Basin Experiment) mit Hilfe von ^{210}Pb - und ^{137}Cs -Datierungen im zentralen Gotlandtief eine durchschnittliche rezente Sedimentationsrate von 2 bis 6 oder 7 mm yr^{-1} . KUNZENDORF *et al.* (1999) bestätigen die hohe Akkumulation im Gotlandtief und datieren eine Sedimenttiefe von 12 cm auf das Jahr 1970, was einer Sedimentationsrate von 4 mm yr^{-1} entspricht. Die auf diese Weise ermittelten Raten sind um eine Größenordnung höher, als aus der Bestimmung der Flußraten mittels Sedimentfallen und der Konzentration des partikulären organischen Materials in der Wassersäule zu erwarten wäre. Daraus schließen CHRISTIANSEN und KUNZENDORF (1998), daß ein erheblicher Anteil des sedimentierenden Materials im tiefen Beckenbereich nicht aus der Wassersäule, sondern aus bodennahem lateralem Transport herrührt. Durch Warvenzählung ermittelten JONSSON *et al.* (1990) in der zentralen Ostsee Sedimentationsraten von 1,5–4,2 mm yr^{-1} in den oberen 5 cm der laminierten Sedimentschicht. Die eigene Zähl-

lung von Laminae am Standort BY15a ergab eine Sedimentationsrate von 4 mm yr^{-1} in der jüngsten oberen Schicht und $3,6 \text{ mm yr}^{-1}$ in wenig älteren Schichten bis in 6,3 cm Tiefe (Kapitel 7.2.2, Abbildung 27). SCHMALJOHANN *et al.* (1998) nutzten Echolot-Untersuchungen im Gotlandtief zur Bestimmung der Mächtigkeit der Ablagerungen seit der Ancyclus-Littorina-Übergangszeit und fanden am zentralen Standort AL93 eine größere Schichtdicke (5,4 m) als an den Randbereichen wie dem Standort BY15a (4,7 m). Die Sonar-Untersuchungen von ENDLER (1998) im Rahmen der GOBEX-Studie mit über 20 Profilen durch das Gotlandtief lieferten eine Auflösung der Sedimentschichten des Gotlandtiefs im Bereich von 0,3–0,5 m und reichten im allgemeinen bis tiefer als 30 m in das Sediment hinein. Diese Untersuchungen erbrachten detaillierte Einblicke in die Sedimentstruktur des Beckens. Es zeigte sich, daß im Osten des Beckens die Schichtdicken seit dem Entstehen der Ostsee etwa die doppelte Mächtigkeit aufweisen als im Westen. ENDLER (1998) schließt daraus, daß am Boden des Gotlandtiefs eine zirkulierende Strömung vorliegen muß. Die Hänge weisen etwas geringere Schichtdicken auf als der zentrale Beckenbereich und zeigen in der Tiefe des Sedimentes Unregelmäßigkeiten und Faltungen.

Strömungen im Gotlandtief. H. Rumohr fand bei Videountersuchungen selten stärkere Strömungen im Bereich des Gotlandtiefs (H. Rumohr, persönliche Mitteilung). Dagegen vermutet B. Winterhalter (GSF, Helsinki, Finnland, persönliche Mitteilung) aufgrund der Sedimentbeschaffenheit, daß es hier bodennahe Strömungen geben muß. HAGEN und FEISTEL (1996) fanden im Rahmen der GOBEX-Studie bei Untersuchungen über den Zeitraum von sechs Wochen im August und September 1994 bodennahe Strömungen mit Geschwindigkeiten von $2\text{--}5 \text{ cm sec}^{-1}$ und sporadische Spitzengeschwindigkeiten von 16 bis 20 cm sec^{-1} . Da die kritische Strömungsgeschwindigkeit, die zur Erosion führt, nach SIVKOV *et al.* (1998) bei Sedimenten mit 90 % Wassergehalt lediglich 15 cm sec^{-1} beträgt, können diese zumindest periodisch die Resuspension des Oberflächensedimentes bewirken.

In 180 m Tiefe (entsprechend etwa 60 m über dem Grund) fanden DIETRICH und SCHOTT (1974, zitiert bei FENNEL, 1996) durch direkte Messungen im weiteren Bereich des Gotlandtiefs in den Jahren 1967 und 1970 mittlere Strömungsgeschwindigkeiten von etwa $1\text{--}2 \text{ cm sec}^{-1}$.

Der massive Salzwassereinstrom 1993/94 ins Gotlandtief war mit einer mittleren Ausbreitungsgeschwindigkeit des einströmenden salzreichen Wassers von 16 cm sec^{-1} an der Darßer Schwelle sehr hoch im Vergleich zu früheren Salzwassereinbrüchen, bei denen von der Darßer Schwelle bis zum Gotlandtief nur $2,5\text{--}6 \text{ cm sec}^{-1}$ ermittelt wurden (NEHRING *et al.*, 1994).

Fluffy-Auflage. Die starke Sauerstoffreduzierung in der Wassersäule während der Stagnationsperioden führt dazu, daß absinkendes organisches Material nur sehr langsam und unvollständig abgebaut wird. Den Meeresboden erreichen daher vermehrt größere Aggregate, die überdies auch kleinere individuell absinkende Partikel mitnehmen und damit den Partikelfluß zusätzlich erhöhen

(GERSONDE und KUHN, 1993). Als Resultat bildet sich auf der Sedimentoberfläche eine *fluffy*-Schicht aus, die durch benthische Aktivität abgebaut, aber auch durch bodennahe Strömungen leicht resuspendiert und umgelagert werden kann (GERSONDE und KUHN, 1993). Der geringe Abbaugrad des organischen Materials führt dazu, daß sich diese *fluffy*-Schicht mit entsprechend hohem Wassergehalt ausbildet (siehe Abbildung 61). Ein hoher organischer Gehalt korreliert daher im oberen Bereich der Gotlandsee-Sedimente mit einem hohen Wassergehalt (Abbildung 61).

Laminierung der Sedimente. Das Fehlen der Bioturbation aufgrund von Sauerstoffarmut führt auch am Boden der Ostseebecken zur Ausbildung von laminierten Sedimentbereichen. Dabei finden sich rostbraune Schichten, die auf Eisenoxid- oder Eisenhydroxidreicherungen hindeuten (bei Station LL17, Abbildung 33) sowie auch Schichten, die durch Manganoxide schwarz gefärbt sind. JONSSON *et al.* (1990) fanden in Sedimenten der zentralen Ostsee laminierte Schichten von durchschnittlich 4,5 cm Mächtigkeit (im Tiefenbereich von 0,5–9 cm), von denen sie annehmen, daß sie etwa ein Drittel der zentralen Ostsee bedecken. Die eigenen Befunde in der Gotlandsee zeigten teilweise eine größere Mächtigkeit der laminierten Schichten von bis zu 20 cm (AL93, F80; siehe Abbildung 26 und 31). Dagegen war das hellgefärbte, oxische Sediment in der Bottensee (SR5) durch Bioturbation vollständig durchmischt (Abbildung 37). An den Stationen BY15a, BY15, F80, LL17, BY4b, GF2 und JML war die Laminierung direkt unter der lockeren *fluffy*-Auflage zu erkennen, bei der Station AL93 im Gotlandtief dagegen erst ab 20 cm Tiefe.

Fehlen der Laminierung. Typische Ursache homogener oberflächennaher Sedimentschichten ist die Durchmischung des Sedimentes durch benthische Tiere. Diese lagern nicht nur das Sediment um, sondern bringen auch Sauerstoff aus dem Bodenwasser in weit höherem Maße in tiefe Sedimentschichten, als dies allein durch Diffusion möglich wäre. Von den untersuchten Stationen besitzt jedoch nur die Station SR5 ausreichend Sauerstoff im Bodenwasser, um ein aktives Bodenleben zu ermöglichen. Die Benthosbesiedelung wird hier offenbar vom Flohkrebs *Monoporeia affinis* dominiert (GERLACH, 1994b; LEHTONEN, 1995), über dessen Aktivität die charakteristischen Gänge Zeugnis ablegen (H. Rumohr, IfM Kiel, persönliche Mitteilung; siehe Abbildung 37).

Im Gegensatz dazu ist die scheinbare Homogenität des meistens graugefärbten Sedimentbereiches, der typischerweise unter den laminierten Schichten angetroffen wird, wohl nicht auf frühere Bioturbation zurückzuführen, sondern beruht auf dem Verblässen der Laminierung, das durch die Reduktion von Eisen- und Manganoxiden und -hydroxiden und möglicherweise auch den anaeroben Abbau des farbgebenden organischen Materials verursacht wird.

Zur Deutung der oberflächennahen nicht-laminierten oder homogenen Bereiche an den Gotlandtief-Rand-Standorten BY15a und BY15 (siehe Abbildungen 27 und 29) können zwei Möglich-

keiten diskutiert werden: 1. Der Salzwassereinbruch 1994 führte zur Oxidation der Sedimentoberfläche und damit zum aeroben Abbau organischer Substanzen in der Oberflächenschicht. Dieser schnelle Abbau hatte eine Hellerfärbung des Sedimentes zur Folge. 2. Starke Strömungen (vermutlich im Zusammenhang mit den Salzwassereinbrüchen 1994, siehe Kapitel 11.2) führten zur Erosion von stark wasserhaltigem Material aus der Nähe (möglicherweise dem nahegelegenen Beckenhang) der Stationen BY15a und BY15 und nachfolgend zur gleichmäßigen Ablagerung des suspendierten Materials. Das Aussehen der Kerne von den Standorten BY15 und BY15a läßt diese Erklärungsmöglichkeit am plausibelsten erscheinen.

Die anscheinende Homogenität der oberen 20-cm-Sedimentschicht an der Station AL93 im zentralen Bereich des Beckens im Gotlandtief beruht ebenfalls mit hoher Wahrscheinlichkeit nicht auf Bioturbation. Da das Gotlandtief während der Stagnationsperioden aufgrund des Fehlens von Sauerstoff vollständig azoisch ist (H. Rumohr, IfM, Kiel, persönliche Mitteilung) und auch nach Salzwassereinbrüchen nur vereinzelt vom epibenthischen und nicht in den Boden eindringenden Polychaeten der Art *Harmothoe sarsi* besiedelt wird (RUMOHR, 1996; siehe Kapitel 11.2), kann eine nennenswerte Umwälzung des Sedimentes durch Bioturbation nicht erfolgt sein. Wahrscheinlich ist, daß hier die Laminierung aufgrund der dunkelgrauen bis schwarzen Färbung nicht erkennbar oder durch starke Umlagerungsprozesse durch Resuspension und Re-Akkumulation des Oberflächenmaterials undeutlich geworden ist.

Fischerei. Die sich gegenwärtig auf fast den gesamten Ostseeraum erstreckende Fischerei (WEBER und BAGGE, 1996) hat unter dem Einsatz von Scherbrett-Schleppnetzen Einfluß auf die Sedimente am Meeresboden. Scherbretter vor den Netzen durchfurchen das Oberflächensediment, wenn sie über den Grund gezogen werden. WEBER und BAGGE (1996) geben für die Eindringtiefe der Bretter auf schlickigem Grund eine Tiefe von bis zu 23 cm an. Damit ist eine erhebliche Veränderung der oberen Sedimentschicht mit entsprechenden Auswirkungen auf die mikrobielle Aktivität und die Sulfatreduktion zu erwarten. Während H. Rumohr (IfM Kiel, persönliche Mitteilung) regelmäßig Spuren der Schleppnetzfischerei am Meeresboden des Bornholmbeckens beobachtete, treten solche Spuren bei den Videobeobachtungen im Gotlandtief niemals auf. Fischereifahrzeuge wurden hier ebenfalls nicht beobachtet.

11.1.1 Bedeutung der Sulfatreduktion für die Mineralisierung von Kohlenstoff im Gotlandtief

Raten der dissimilatorischen Sulfatreduktion im Sediment wurden *in situ* an den beiden Gotlandtief-Randstationen BY15a und BY15 und an der im Zentrum des Gotlandtiefs gelegenen Station AL93 gemessen. Zur Bestimmung des Anteils der Sulfatreduktion an der Mineralisierung des durch die Primärproduktion gebildeten Kohlenstoffs wurden die über die Tiefe integrierten Sulfatreduktionsraten (Tabelle 10, Spalten 1 und 2) herangezogen. Dieser Anteil wurde nach der vereinfachten Abbaugleichung ($2 \langle \text{CH}_2\text{O} \rangle + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow 2 \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + \text{S}^{2-}$) von SØRENSEN *et al.* (1979) sowie INGVORSEN und BROCK (1982) abgeschätzt (siehe Kapitel 10.1.1).

Die Menge der durch die Sulfatreduktion im Sediment des Gotlandtiefs mineralisierten organischen Substanz beträgt danach zwischen 9 und 113 g C_{org} m⁻² yr⁻¹ (Tabelle 10).

GOCKE (1996) gibt für das Gotlandtief eine jährliche Primärproduktionsrate von 120 g organischen Kohlenstoffs (C_{org}) pro Quadratmeter an. HORSTMANN und HÜBEL (1996) erläutern Probleme der langfristigen Messung der Primärproduktionsraten und stellen fest, daß sich die Primärproduktion in der zentralen Ostsee in der Zeit von 1970–1985 etwa auf das 1,8fache der früheren Werte erhöht hat. Für 1970–1975 berichten sie für die Gotlandsee von Primärproduktionsraten von nur 60–90 g C_{org} m⁻² yr⁻¹, für 1980–1985 dagegen bereits von Raten zwischen 90 und 150 g C_{org} m⁻² yr⁻¹. Zudem kann die jährliche Primärproduktion wetterbedingt stark variieren (LENZ, 1996).

Wird von einem Schwankungsbereich der Primärproduktionsrate von 90–150 g C_{org} m⁻² yr⁻¹ für das Gotlandtief ausgegangen, so ergibt sich, daß an der Station AL93 etwa 6–24 % und an der Station BY15a etwa 8–13 % der organischen Substanz aus der Primärproduktion durch die Sulfatreduktion mineralisiert werden (Tabelle 10, Spalte 4). An der Station BY15 ist dieser berechnete Anteil zum Probenahmezeitpunkt entsprechend der stärkeren Sulfatreduktionsaktivität erheblich höher und beträgt 75–125 % (Tabelle 10, Spalte 4).

Tabelle 10. Über die Tiefe integrierte Sulfatreduktionsraten (iSRR) pro Tag (Spalte 1), pro Jahr (Spalte 2), und die damit oxidierte Menge organischen Kohlenstoffes (C_{org}) (Spalte 3 errechnet aus der Abbaugleichung: $2 \text{ (CH}_2\text{O)} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow 2 \text{ CO}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O} + \text{S}^{2-}$) und dessen prozentualer Anteil an der jährlichen Primärproduktion von 90–150 $\text{g C m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ (Spalte 4) an drei Stationen im Gotlandtief der Ostsee zu unterschiedlichen Probenahmezeitpunkten.

	1	2	3	4
Station	iSRR [$\text{mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$]	iSRR [$\text{mol m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$]	durch Sulfatreduktion oxidierte Menge von C_{org} [$\text{g m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$]	prozentualer Anteil von (3) an der jährlichen Primärproduktion
AL93 Okt. 1996	über 20 cm: 1,19	0,43	10,33	7–12 %
AL93 April 1997	über 20 cm: 2,49	0,91	21,86	15–24 %
AL93 Okt. 1998	über 20 cm: 1,02	0,37	8,89	6–10 %
BY15 April 1997	über 9 cm: 12,86	4,69	112,66	75–125 %
BY15a Okt. 1998	über 20 cm: 1,33	0,49	11,77	8–13 %

Die prozentualen Anteile der Mineralisierung durch Sulfatreduktion an der Primärproduktion bei der zentralen Gotlandtief-Station AL93 (6–24 %) sind kleiner als die, die PIKER *et al.* (1998) für AL93 angeben (27,7–55,5 % für Juni 1994, Mai 1995 und Oktober 1995, bei einer Primärproduktionsrate von $120 \text{ g C}_{org} \text{ m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$). PIKER (1996) fand am Gotlandtief-Rand-Standort „Helcom“ (zwei Seemeilen nördlich der Station BY15a im Oktober 1995) jedoch Raten, die etwa nur ein Viertel der zum gleichen Zeitpunkt an AL93 ermittelten erreichten.

Sedimentationsfluß. Nur ein Teil der Primärproduktion gelangt als organische Substanz auf den Meeresboden, denn auch in der Wassersäule findet bereits Mineralisierung statt; zudem wird am Boden ein Anteil schwer abbaubarer organischer Substanz festgelegt (siehe Kapitel 10.1.1). Aufgrund der geringeren Wassertiefe und des nur mäßigen Eutrophierungsgrades der zentralen Ostsee (HORSTMANN und HÜBEL, 1996) ist der Anteil des organischen Kohlenstoffes aus der Primärproduktion, der ins Sediment gelangt, im Bereich des Gotlandtiefs vermutlich geringer als bei eutrophierten Küstensedimenten. JØRGENSEN (1996) gibt für einige nur 10–30 m tiefe eutrophierte Küstenstandorte für den Kohlenstoffanteil aus der Primärproduktion, der jährlich sedimentiert, mit 26 % (südliches Kattegat), 32–45 % (Århus Bucht) und 30 % (Kieler Bucht) erheblich höhere Werte an.

Zum Sedimentationsfluß liegen für die Gotlandtief-Standorte keine Literaturdaten vor. Er kann aber nach den Formeln von BETZER *et al.* (1984) ($J = 0,409 \cdot PP^{1,41} / z^{0,628}$) oder BERGER *et al.* (1987) ($J = 9 \cdot PP / z + 0,7 \cdot PP / z^{0,5}$) aus der Primärproduktionsrate und der Wassertiefe grob abgeschätzt werden (siehe Kapitel 10.1.1).

Wird die Formel von BETZER *et al.* (1984) verwendet, so ergeben sich für alle drei Stationen 7 bis $15 \text{ g C m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$, die ins Sediment gelangen, was in etwa der Menge entspricht, die an den Stationen AL93 und BY15a durchschnittlich durch Sulfatreduktion umgesetzt wird (siehe Tabelle 11). Die Berechnung nach BERGER *et al.* (1987) ergibt auch für dieses Seegebiet mit $7 \text{ g C m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ etwas geringere Werte, als man nach der Formel von BETZER *et al.* (1984) erhält.

Dagegen sind die an der Station BY15 ermittelten Werte für die durch Sulfatreduktion umgesetzte Menge Kohlenstoff ($113 \text{ g C m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$) 8–16fach höher als nach den Formeln von BETZER *et al.* (1984) und BERGER *et al.* (1987) aus der Primärproduktion sedimentieren kann. Die höchsten an den Stationen BY15 und AL93 ermittelten Sulfatreduktionsraten stammen vom April 1997 und könnten auf dem hohen Eintrag frischer organischer Substanzen beruhen, die aus der eben erfolgten Frühjahrsphytoplanktonblüte für die Sulfatreduzierer leicht verfügbare Substrate enthielten und dadurch eine Stimulierung der Sulfatreduktionsaktivität bewirkten.

Kohlenstoffmineralisierung durch Methanogenese im Gotlandtief. In den anoxischen Sedimenten der Ostseebecken spielt auch die Mineralisierung des organischen Materials durch die Methanogenese eine wichtige Rolle (siehe Kapitel 9.1.1). Jedoch erfolgt die verstärkte Methanbildung erst unterhalb der Sulfatreduktionszone, wo das Sulfat fast vollständig verbraucht ist (HEYER, 1990). PIKER *et al.* (1998) wiesen im Gotlandtief erst unterhalb von 1 m Sedimenttiefe nennenswerte Methanogenese nach, eine geringe Produktion jedoch auch im oberen Sedimenthorizont in der Hauptaktivitätszone der Sulfatreduktion (über 20 cm Tiefe integrierte Methanproduktionsraten im Mai 1996 am Standort AL93: $28 \mu\text{mol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$; über 80 cm Tiefe integrierte Methanproduktionsraten: im Mittel $259 \mu\text{mol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$). Nach PIKER *et al.* (1998) beträgt der berechnete prozentuale Anteil von Kohlenstoff, der durch die Methanogenese mineralisiert wird, im Bereich von 0–20 cm Tiefe nur 0,1 % und im Bereich von 0–80 cm 4,6 % dessen, was die Sulfatreduktion mineralisiert, und ist für die Kohlenstoffmineralisierung in dieser Sedimentzone unbedeutend.

Über den Anteil der Acetogenese an der Mineralisierung organischen Materials in Ostseesedimenten liegen bisher keine Literaturwerte vor.

11.2 Auswirkungen des Salzwassereintruchs ins zentrale Gotlandtief 1994

Die Sedimentchemie und die Biologie des Gotlandtiefs werden entscheidend geprägt vom Vorhandensein oder Fehlen von Sauerstoff im Bodenwasser. Nach dem letzten großen Salzwassereintruch von 1993 fielen die eigenen Untersuchungen vom Oktober 1996 bis zum Oktober 1998 in eine Periode der andauernden Bodenwasserstagnation mit im Mittel weiter abnehmendem Sauerstoffangebot und zunehmenden Sulfidkonzentrationen (Abbildung 62). Im folgenden wird diskutiert, auf welche Weise und in welchem Maße der Wechsel von Salzwassereintrüchen und nachfolgenden Stagnationsphasen die chemischen Prozesse und die Bakterienfauna des Sedimentes im Gotlandtief prägt.

Sauerstoff- und Sulfidkonzentrationen im Tiefenwasser im Zeitraum von 1990 bis 1999. Die bisher längste beobachtete Stagnationsperiode von 1977 bis 1993 war durch eine stete Zunahme der Sulfidkonzentration in bodennahen Wasserschichten gekennzeichnet (Abbildung 62). Sauerstoff- und Salzgehalte nahmen stetig ab, während Sulfid in der Wassersäule bis auf 7 bis 8 mg l⁻¹ im Jahre 1991/92 anstieg (NEHRING *et al.*, 1994). Diese Stagnationsperiode wurde Ende 1993 durch einen massiven Salzwassereintruch unterbrochen, der im März 1994 das Gotlandtief erreichte, so daß Sauerstoff im Tiefenwasser nachgewiesen wurde (NEHRING *et al.*, 1995). Jedoch war dieser vermutlich bis zum Oktober 1995 zum größten Teil wieder aufgezehrt; stellenweise trat im bodennahen Wasser erneut Sulfid auf (NEHRING *et al.*, 1996; PIKER *et al.*, 1998; PODGORSEK, 1998). Der Zeitraum 1996 bis 1999 war im Gotlandtief durch mehrere kleine Einstromereignisse (Mai 1996, bis Mitte 1997 advective Umschichtungen, Herbst 1997), die sich mit dem langsamen Wiederauftreten von Sulfid im Bodenwasser abwechselten, gekennzeichnet. Vom Oktober 1998 an und das ganze Jahr 1999 waren die Verhältnisse anoxisch-stagnierend.

Auftreten von *Beggiatoa*-Matten im Gotlandtief. Gleichzeitig mit den Ausfahrten im Rahmen des DYSMON-Projektes vom Juni 1994 bis zum Juni 1996 verfolgte H. Rumohr (Arbeitsgruppe

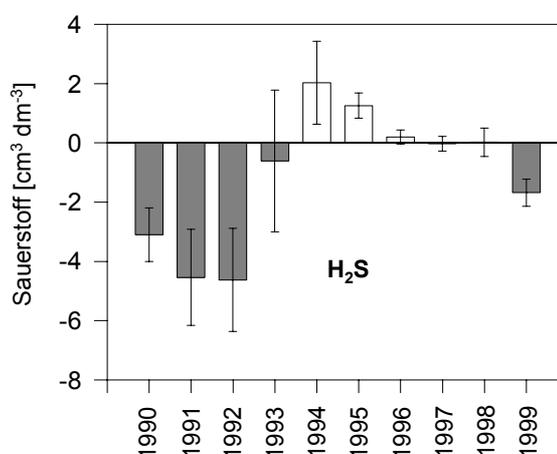


Abbildung 62. Jahresmittelwerte und Standardabweichungen der Sauerstoffkonzentration (dunkle Säulen: Sulfid gemäß der IOW-Berichte als negative Sauerstoffäquivalente entsprechend der Beziehung $S^{2-} + 2O_2 = SO_4^{2-}$) im Tiefenwasser (200 m) des Gotlandtiefs nach Werten von NEHRING *et al.* (1995) und MATTHÄUS *et al.* (1998; 2000).

Benthosökologie, IfM Kiel) mittels Videoaufnahmen den Benthosbewuchs der Sedimentoberfläche (PIKER *et al.*, 1998; H. Rumohr, persönliche Mitteilung).

Das Auftreten von *Beggiatoa* steht mit der Höhe der Sauerstoffkonzentration im Bodenwasser in engem Zusammenhang. Geeignete Wachstumsbedingungen für *Beggiatoa* stellen geringe Sauerstoffkonzentrationen im Bodenwasser und mäßige bis hohe Sulfidkonzentrationen im Sediment dar. Befindet sich der Gradient aus Sauerstoff und Sulfid an der Sedimentoberfläche, werden diese Bakterien hier sichtbar (JØRGENSEN und REVSBECH, 1983).

Im Juni 1994 (PIKER, 1995), im Mai 1996 (PIKER *et al.*, 1998) und im Juni 1995 (H. Rumohr, persönliche Mitteilung) traten weiße *Beggiatoa*-Matten flächenhaft auf. Vereinzelt wurden auch die epibenthisch lebenden Polychaeten der Art *Harmotoe sarsi* beobachtet. Beim Anstieg des Sulfidhorizontes in die Wassersäule im Oktober 1995 verschwanden die hellen, netzartigen Bakterienmatten bis auf einzelne kleine Flecken fast vollständig und Vertreter der Art *Harmotoe sarsi* lagen abgestorben auf dem wieder dunkel gefärbten Meeresboden. Der Sauerstoff aus dem kleinen Salzwassereinstrom im Frühjahr 1996 (im Mai 1996 nur $0,5 \text{ mg l}^{-1} \text{ O}_2$ im Tiefenwasser des Gotlandtiefs; PIKER *et al.*, 1998) war bereits im Herbst 1996 verbraucht und der wieder schwarz gefärbte Meeresboden nicht mehr von Benthostieren und sichtbaren Bakterienmatten besiedelt. Die Funde von *Beggiatoa* auf Sedimenten des Gotlandtiefs, die nach Salzwassereinbrüchen auftreten, sind bisher nicht weiter untersucht.

Verbreitung von *Beggiatoa*-Matten an anderen Ostseestandorten. *Beggiatoa* wurde an verschiedenen flacheren Standorten der südlichen und zentralen Ostsee recht häufig entdeckt (RUMOHR, 1996; Rumohr, persönliche Mitteilung). ENGLER (1882) beschrieb ihr Vorkommen an eutrophierten Küstenstandorten der Ostsee schon vor fast 120 Jahren.

Von R. Petri (IfM Kiel) mehrfach im Laufe des Jahres 1997 genommene Sedimentkerne der Station „Boknis Eck“ in der Kieler Bucht wiesen nach ein bis zwei Wochen Standzeit bei 4°C regelmäßig weißliche Bakterienmatten auf der Sedimentoberfläche auf. Eigene mikroskopische Untersuchungen bestätigten, daß es sich um fädige, schwefeloxidierende Bakterien der Gattung *Beggiatoa* handelte.

Bedingungen für die Entwicklung der *Beggiatoa*-Matten. Aus der Art und Weise des Auftretens von *Beggiatoa* auf Ostseesedimenten läßt sich schließen, daß *Beggiatoa*-Zellen vermutlich im Sediment persistieren und erst bei geeigneten Lebensbedingungen (O_2 - und H_2S -Gradient an der Sedimentoberfläche) nach einer Massenvermehrung auf der Sedimentoberfläche sichtbar werden. Inwieweit die *Beggiatoa*-Population im Sediment aktiv ist und auch wächst oder ob nur einzelne Zellen im Ruhezustand überleben, ist bisher unklar. Eine weitere Möglichkeit zur Erklärung des raschen massenhaften Auftretens von *Beggiatoa* wäre, daß einzelne, stets in geringen Zellzahlen

im Wasser vorhandene Filamente mit der Bodenströmung verfrachtet werden und nach dem Sedimentieren bei geeigneten Bedingungen zur Massenentwicklung kommen.

11.2.1 Mögliche Auswirkungen auf *in-situ*-Sulfatreduktionsraten und die Konzentration reduzierter Schwefelverbindungen

Der Sauerstoffeintrag durch die Salzwassereinträge in das Gotlandtief hat neben dem Auftreten von *Harmotoe sarsi* und *Beggiatoa* auch Auswirkungen auf den bakteriellen Stoffwechsel und die chemischen Umsetzungen im Sediment zur Folge.

Anscheinend bewirkte der Salzwassereintrich von 1993 eine zeitlich verzögerte Steigerung der Sulfatreduktion (Messungen am Standort AL93 durch PIKER *et al.*, 1998). Die Sulfatreduktionsraten in den nachfolgenden eigenen Untersuchungen blieben hinter diesen Messungen stets zurück (Abbildung 63). Während die Entwicklung der Sulfidkonzentration keinen eindeutigen Trend zeigte, erhöhte sich die Elementarschwefelkonzentrationen im Sediment am Standort AL93 gegenüber den zuvor von PODGORSEK (1998) bestimmten Werten. Das Auftreten von Tetrathionat am gleichen Standort (Abbildung 64) fällt in den Zeitraum direkt nach dem Salzwassereintrich.

Sulfatreduktionsraten. LEIN *et al.* (1982) geben integrierte Sulfatreduktionsraten von $19 \text{ mmol SO}_4^{2-} \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ (berechnet aus Messungen von drei Tiefenstufen in $\mu\text{g S kg}^{-1}$ Feuchtsediment d^{-1}) für eine Station in 240 m Wassertiefe im Gotlandtief an (Probenahme im Sommer 1978), wobei die höchsten Werte im Sedimenttiefenbereich von 25 bis 40 cm gemessen wurden. Diese Raten liegen damit weit über den eigenen ($1,0$ bis $2,5 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$) und denen von PIKER *et al.* (1998) am Standort AL93 im zentralen Gotlandtief ($3,8$ bis $7,6 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$). Nur am Standort BY15 im April 1997 wurde eine ähnlich hohe Rate gemessen ($12,9 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$). Neben den eigenen Messungen und den Messungen von PIKER *et al.* (1998) zu den Terminen Juni 1994, Mai 1995 und Oktober 1995 liegen weitere vergleichbare Werte für das Untersuchungsgebiet zentrales Gotlandtief nicht vor. PIKER *et al.* (1998) konnten eine zeitlich versetzte Zunahme der Sulfatreduktionsraten nach

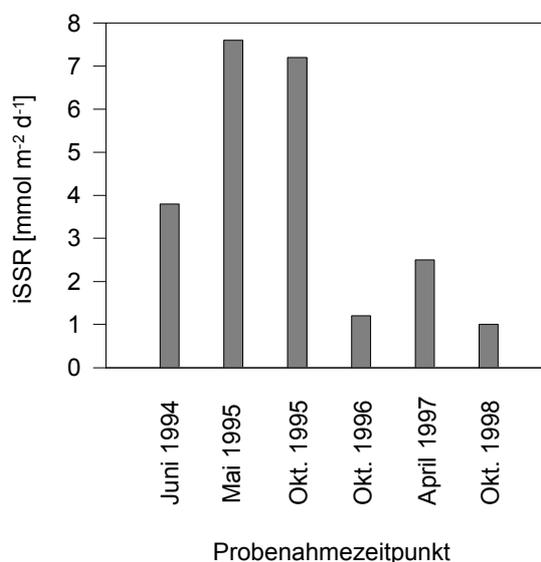


Abbildung 49. Integrierte Sulfatreduktionsraten (iSSR) im Sediment des Gotlandtiefs an der zentralen Stationen AL93. Die Daten vom Juni 1994 bis zum Oktober 1995 stammen von PIKER *et al.* (1998).

den Salzwassereinbrüchen 1994 nachweisen (Abbildung 63). Unter den stagnierenden Bedingungen im Gotlandtief ab Oktober 1996 blieben die Sulfatreduktionsraten geringer als sie unmittelbar nach dem Einstromereignis waren. Als Ursache für die hohen integrierten Raten von 1995 führen PIKER *et al.* (1998) ein zweites Maximum der dissimilatorischen Sulfatreduktion in der oberen Sedimentschicht bis in etwa 13 cm an, von dem vermutet wird, daß seine Entstehung auf den zusätzlichen Sauerstoffeintrag durch den Salzwassereinbruch zurückzuführen ist.

Die gesteigerte hydrolytische Aktivität durch extrazelluläre Enzyme und der oxische Abbau organischen Materials durch heterotrophe Bakterien machen vermutlich zusätzliche organische Substanz für die Sulfatreduktion verfügbar. Das unter anoxischen Bedingungen abgelagerte, wenig abgebaute organische Material wird durch zeitweiligen Sauerstoffeintrag einer aeroben Zerlegung unterzogen, der zur Bildung löslicher und leichter abbaubarer organischer Verbindungen (organische Säuren) führt. Den Beweis für die Substratlimitierung der Sulfatreduktion geben die Sulfatkonzentrationen, die (mit Ausnahme der Probenahme im Oktober 1998) erst unter 20 cm Tiefe den Wert von etwa 3 mM unterschreiten, der nach BOUDREAU und WESTRICH (1984) als Schwellenkonzentration, oberhalb derer die Sulfatreduktion nicht beeinträchtigt wird, anzusehen ist.

Sulfidkonzentration. SCHMALJOHANN *et al.* (1998) beobachteten eine starke Zunahme der Sulfidkonzentration im Sedimenthorizont von 5–10 cm vom Mai 1996 (durchschnittlich 0,8 mM) bis zum Oktober 1996 (durchschnittlich 8,8 mM) an verschiedenen Standorten des Gotlandtiefs. PIKER *et al.* (1998) fanden ebenfalls eine starke Zunahme der Sulfidkonzentration im Sediment der Station AL93 von 1994 bis 1996 (Juni 1994, Mai 1995: 1 mM; Oktober 1995: 3 mM; Mai 1996: 7 mM; Oktober 1996: 10 mM). PODGORSEK (1998) ermittelte im Juni 1994 an AL93 eine etwas höhere Sulfidkonzentration (2,7 mM). In der Zeitreihe Oktober 1996 bis Oktober 1998 zeigten die eigenen Werte eine Zunahme auf das Doppelte (Oktober 1996: 1,6 mM; April 1997: 1,3 mM; Juni 1997: 2,0 mM; Oktober 1998: 3,7 mM; vergleiche Abbildung 26), wobei zur Messung zwei unterschiedliche Methoden (photometrisch mit Methylenblau, ionenchromatographisch nach der Fixierung durch Monobromobiman, siehe Kapitel 4.1.2) verwendet wurden. Aufgrund der Widersprüchlichkeit der Meßwerte der einzelnen Autoren wird hier darauf verzichtet, die Sulfidkonzentrationen in der Folge der Salzwassereinbrüche näher zu diskutieren.

Elementarschwefelkonzentration. Die Elementarschwefelkonzentration am Standort AL93 zeigte über den gesamten untersuchten Bereich (40 cm) während der Stagnationsperiode einen massiven Anstieg (Oktober 1996 bis April 1997: von 28 $\mu\text{mol cm}^{-3}$ auf maximal 37 $\mu\text{mol cm}^{-3}$, Abbildung 26). Zu den Probenahmezeitpunkten im Juni 1997 und Oktober 1998 blieb die Konzentration auf diesem Niveau erhalten. Dagegen ermittelte PODGORSEK (1998) im Zeitraum direkt nach den Einstromereignissen Konzentrationswerte von höchstens 8 $\mu\text{mol cm}^{-3}$ (Abbildung A3,

Anhang). Die möglichen Ursachen, die im Laufe der Stagnationsperiode zur Akkumulation der hohen Elementarschwefelkonzentrationen geführt haben können, werden im Kapitel 11.5 näher diskutiert.

Eine weitere Möglichkeit, die Zunahme der Schwefelkonzentration insbesondere an der Oberfläche zu erklären, kann in dem intrazellulär gelagerten Schwefel von *Beggiatoa* liegen, der nach dem Absterben der Filamente im Frühjahr 1996 ins Sediment abgegeben wurde. Da eine Wanderung der Filamente in größere Tiefen (einige Zentimeter) möglich ist, kann auch unterhalb der Sedimentoberfläche ein Anteil der Schwefelgehalte im Sediment aus den Zellen stammen. Für diese Hypothese sprechen die Ergebnisse von TROELSEN und JØRGENSEN (1982), die Elementarschwefelgehalte in einem Experimentalsedimentbecken fast ausschließlich auf die Schwefelgehalte innerhalb der *Beggiatoa*-Filamente zurückführten. Die Menge des in den Zellen eingelagerten Schwefels kann jedoch stark variieren (siehe Kapitel 10.4); zudem ist der Schwankungsbereich der Biomassendichte von *Beggiatoa* im Gotlandtief bisher auch gänzlich unbekannt.

Tetrathionatkonzentration. Die Übergangsperiode vom Salzwassereinbruch bis zu den wieder stagnierenden Verhältnissen kann an dem Auftreten von Tetrathionat im Sediment verfolgt werden (Abbildung 64). Erstmals wurde Tetrathionat im Sediment des Gotlandtiefs im August 1994 von PODGORSEK (1998) an der Station AL93 nachgewiesen. Zu diesem Zeitpunkt war Sauerstoff im Bodenwasser vorhanden. Dies läßt vermuten, daß nach den Salzwassereinbrüchen 1994, die zu einer Oxidation des Bodenwassers und der Sedimentoberfläche führten, Tetrathionat zeitlich versetzt im Sediment der Station AL93 angereichert wurde.

PODGORSEK und IMHOFF (1999) wiesen das gleichzeitige Vorhandensein sulfidischer Bedingungen und hoher organischer Gehalte als Voraussetzung für das Auftreten von Tetrathionat nach. Möglicherweise werden heterotrophe tetrathionatbildende Bakterien, ähnlich wie es auch für die Sulfatreduzierer vermutet wird, unter sulfidischen Bedingungen durch die Bereitstellung leichter verwertbarer organischer Substrate zu verstärktem Wachstum und Stoffwechsel angeregt.

Da die eigenen Untersuchungen den Nachweis von Tetrathionat nicht nur im zentralen Gotlandtief erbrachten, sondern auch in tiefen Sedimentschichten der nördlichen Gotlandsee am anoxischen Standort LL17 (in 21 und 36 cm Tiefe im April 1997 bis Oktober 1998), muß man vermuten, daß neben dem Sauerstoff aus dem Salzwassereinbruch noch andere, bisher unbekannte Ursachen zur Tetrathionatakkumulation führten. In tiefen Sedimentschichten sind daran möglicherweise die fakultativ anaeroben Schwefeloxidierer (z. B. *Pseudomonas stutzeri*, siehe Kapitel 12.2) beteiligt, die das in diesen Tiefen vorhandene Thiosulfat zu Tetrathionat oxidieren.

Der kürzlich von SCHIPPERS und JØRGENSEN (2001) erbrachte Nachweis, daß Tetrathionat zu hohen Anteilen aus der chemischen Oxidation von Thiosulfat durch Manganoxide entsteht, ist als andere mögliche Erklärung für die Bildung von Tetrathionat in tiefen Sedimentschichten heranzu-

ziehen. Dafür spricht, daß an LL17 im April 1997 das Tetrathionat-Maximum im gleichen Horizont wie das der Thiosulfatkonzentration auftrat (Abbildung 33). Zudem wurden am Standort AL93 jeweils die höchsten Thiosulfat- und Tetrathionatkonzentrationen ermittelt (Abbildung 41), was ebenfalls auf eine enge Kopplung beider Verbindungen hindeutet. Dabei bleibt jedoch offen, wie Manganoxid unter stark anoxischen Bedingungen in diesen Tiefen entstehen kann.

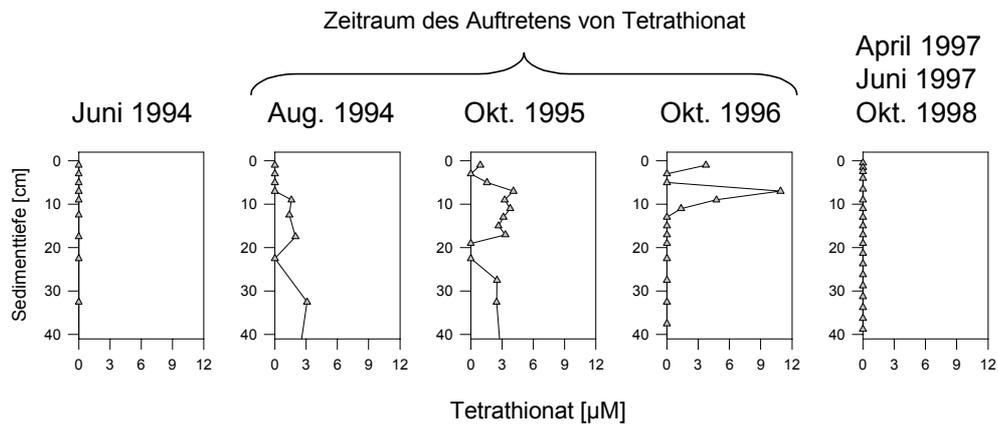


Abbildung 52. Tiefenprofile der Tetrathionatkonzentrationen im Sediment der Station AL93 im zeitlichen Verlauf (aus Abbildung 25) unter Verwendung der Daten von PODGORSEK (1998) für die Probenahmen Juni 1994, August 1994 und Oktober 1995.

Gleichzeitig mit dem Verschwinden von Tetrathionat aus dem Porenwasser ab spätestens April 1997 trat im Gotlandtief verstärkte Elementarschwefelakkumulation auf. Vermutlich steht Tetrathionat in einem kurzgeschlossenen Kreislauf, der zur Bildung von Elementarschwefel führt (siehe Kapitel 11.5), indem bakteriell gebildetes Tetrathionat mit Sulfid chemisch zu Thiosulfat und Elementarschwefel reagiert (ROY und TRUDINGER, 1970) und das gebildete Thiosulfat wieder bakteriell zu Tetrathionat reoxidiert wird (SOROKIN *et al.*, 1996, PODGORSEK und IMHOFF, 1999).

11.3 Die Kopplung des Schwefel- und Eisenkreislaufs

Eisen ist mit durchschnittlich 5,1 % aller Bestandteile das vierthäufigste Element der Erdkruste (STRAUB *et al.*, 2001). Es liegt überwiegend als Eisenoxidmineral vor, das ursprünglich als Verwitterungsprodukt eisenreicher Silikatminerale entstanden ist (PRESS und SIEVER, 1995). Aus diesen Mineralen freigesetztes Eisen wird durch Grundwasser- oder Oberflächenabfluß in die Flüsse und schließlich in die Meere eingetragen, wo es sedimentiert.

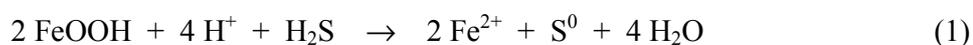
Im freien Wasser herrscht meistens ein Mangel an dem Spurenelement Eisen in löslicher Form, welches vom Phytoplankton aber essentiell benötigt wird und wachstumslimitierend wirkt (z. B. BRAND *et al.*, 1983; MARTIN und FITZWATER, 1988). Im Sediment dagegen kommt es zur Eisenanreicherung und zu Umsetzungen in enger Kopplung mit dem Schwefel-, Kohlenstoff- und Phosphatkreislauf, insbesondere an der Redoxsprungschicht. Im Porenwasser von Sedimenten ist die bakterielle Eisenreduktion vermutlich die wichtigste Quelle des auch als „reaktives Eisen“ bezeichneten löslichen Eisens (CANFIELD, 1989). Eisen wird in Form von Eisen(II)-Ionen im Wasser in Abhängigkeit vom pH-Wert bis zu mehreren mg l^{-1} gelöst, während das vergleichsweise unlösliche Eisen(III) überwiegend als Chelat oder in partikulärer Form auftritt (SANTSCHI *et al.*, 1990).

Anhand der an den Ostseestandorten gemessenen Eisenkonzentrationsprofile ($< 0,2 \mu\text{M}$ -Porenwasser-Filtrat) werden im folgenden mögliche Mechanismen zur Umsetzung von Eisen- und Schwefelverbindungen im Sediment diskutiert. Zum Seegebiet vor Makran liegen solche Konzentrationsprofile nicht vor.

11.3.1 Mechanismen der Eisenumsetzungen

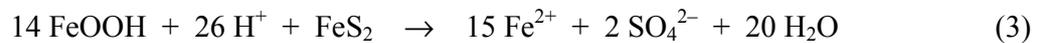
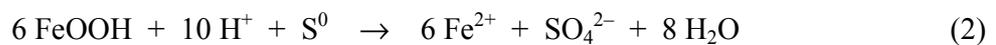
Zwei Aspekte des Eisenzyklus im Zusammenhang des Schwefelkreislaufs sind von besonderer Bedeutung: die Eisenreduktion, die zur Bildung von löslichem Eisen führt und die Reaktionen zwischen Eisen und reduziertem Schwefel.

Chemische Eisenreduktion. Die Eisenreduktion unter sauerstofffreien Bedingungen führt zur Bildung von löslichen Eisen(II)-Ionen nach den Gleichungen (1) bis (3) (JØRGENSEN, 1988):



Oxidierter Eisenminerale wie Hämatit (Eisen(III)-Verbindungen) reagieren mit Sulfid und werden unter der Bildung von Eisen(II) und Elementarschwefel umgesetzt (GOLDHABER und KAPLAN, 1974), wobei Protonen verbraucht werden, was den pH-Wert ansteigen läßt (siehe Kapitel 12.1). Vermutlich bildet Elementarschwefel das Hauptprodukt der Sulfidoxidation durch Eisen(III)oxide, wie YAO und MILLERO (1996) dies aufgrund von Laborversuchen mit Meerwasser beschreiben. Der Bildungsmechanismus von Elementarschwefel im Sediment wird im Kapitel 11.5 näher diskutiert.

Elementarschwefel (Gleichung 2) und auch Pyrit (Gleichung 3) können weiterreagieren und Eisen(III)oxide reduzieren. Hierbei werden ebenfalls Protonen verbraucht.

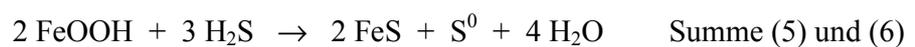


Die Reaktion nach Gleichung (3) erscheint JØRGENSEN (1997) im Sediment jedoch unwahrscheinlich, da zur Oxidation von Pyrit eine sehr große Menge (14 Mol!) an Eisen(III) zur Verfügung stehen muß. Die Prozesse aus den Gleichungen (1) bis (3) können allein chemisch ablaufen; vermutlich findet aber auch eine bakterielle Katalisierung statt, dessen Ausmaß bisher noch unklar ist.

Reaktionen zur Bildung von Eisenschwefelverbindungen. Die folgenden von JØRGENSEN (1997) zusammengestellten Gleichungen zeigen die weitere Reaktion des löslichen Eisens im Sediment. Die Gleichung (5) ist dabei gleichbedeutend zur Gleichung (1) (GOLDHABER und KAPLAN, 1974). Die Summengleichung aus den Gleichungen (5) und (6) geht auf PYZIK und SOMMER (1981) und die Gleichung (7) auf BERNER (1970) zurück.



und



und



Die durch die Eisen(III)-Reduktion gebildeten Fe(II)-Ionen gehen beim Übergang zum anoxischen Sedimentbereich in Lösung und reagieren bei Anwesenheit von Sulfid zu präzipitierendem Eisensulfid (FeS). Damit und durch die nachfolgend mögliche Pyritbildung nach Gleichung (7) wird das lösliche Eisen dem Porenwasser entzogen und gleichzeitig das toxische Sulfid im Sediment immobilisiert.

Pyritbildung. Laboruntersuchungen von BERNER (1970) ergaben, daß aus löslichem Fe(II) mit Sulfid, das zunächst zu FeS reagiert, unter Reaktion mit Elementarschwefel Pyrit (FeS₂) gebildet wird (Gleichung 7). DROBNER *et al.* (1990) stellen im Laborexperiment die Bildung von Pyrit und molekularem Wasserstoff unter anaeroben Bedingungen im wäßrigen System aus FeS und H₂S dar. WILKIN und BARNES (1996) fanden, daß zur Oxidation von FeS zu Pyrit nicht nur Polysulfide oder Elementarschwefel, sondern auch O₂, H₂O₂, Fe(III), Mn(IV, III), NO₃, organische Verbindungen oder Bikarbonat als Oxidationsmittel dienen können. DONALD und SOUTHAM (1999) wiesen sogar eine bakterielle Beteiligung an der Pyritbildung in Kulturuntersuchungen mit Sulfat-reduzierern nach.

Pyrit stellt im Sediment eine relativ unreaktive Ablagerungsform für Schwefel dar. BOESEN und POSTMA (1988) fanden im Sediment des Gotlandtiefs und im Bornholmbecken Pyrit in erheblich höheren Konzentrationen als Eisensulfid. In Küstensedimenten wiesen ELSGAARD und JØRGENSEN (1992) durch Inkubationsexperimente unter Zugabe radioaktiver Schwefelverbindungen nach, daß etwa 10 % des oxidierten Schwefels als Pyrit festgesetzt wird. FOSSING und JØRGENSEN (1990) fanden nach Zugabe von radioaktivem synthetischem Pyrit in Sedimentkern-Inkubationsexperimenten (bis zu 24 h Inkubation von sandigem Schlick des Kysing Fjord, Dänemark, aus 1 m Tiefe) keine nennenswerte Umsetzung, was die Stabilität dieser Verbindung belegt. Der Anteil des als Pyrit festgelegten Sulfids wird durch die Menge des vorhandenen Eisens begrenzt (ELSGAARD und JØRGENSEN, 1992).

Bakterielle Eisenreduktion. Die zum großen Teil bakteriell ablaufende Eisenreduktion (CANFIELD, 1989) findet unter der Beteiligung fakultativ anaerober fermentierender Bakterien (wie Gruppen der Gattungen *Bacillus* und *Clostridium*) oder auch wasserstoffoxidierender Bakterien (wie *Shewanella putrefaciens*, früher *Alteromonas putrefaciens*) statt (LOVLEY, 1991; STRAUB *et al.*, 2001). Ein intensiv untersuchter Eisenreduzierer ist *Geobacter metallireducens* (limnisch, ehemals GS-15), der Acetat vollständig zu CO₂ oxidieren kann (LOVLEY und PHILLIPS, 1988).

Eine Eisen(III)-Reduktion mit Elementarschwefel wurde bei *Thiobacillus ferrooxidans*, *Thiobacillus thiooxidans* und *Sulfolobus acidocaldarius* festgestellt (BROCK und GUSTAFSON, 1976). Anaerobe Eisenreduktion wurde auch bei phototrophen Bakterien und Nitratreduzierern nachgewiesen (STRAUB *et al.*, 2001). HAUCK und SCHINK (1999) fanden die Eisen(III)reduktion in

Gradientenkulturen bei den nitratreduzierenden Bakterien der Arten *Pseudomonas stutzeri* und *Paracoccus denitrificans* nicht nur anaerob mit Nitrat, sondern auch mit Sauerstoff.

Unter den eigenen Isolaten aus Sedimenten des Gotlandtiefs fanden sich vier Vertreter der Gattung *Bacillus*, zwei Vertreter der Art *Pseudomonas stutzeri* und ein Isolat der Art *Shewanella putrefaciens* (siehe Kapitel 8.2). PETRI (2000) isolierte aus Ostseesedimenten Vertreter der Art *Shewanella putrefaciens*, die in hoher Abundanz im Gotlandtief auftraten. Dagegen fand PETRI (2000) Vertreter der Gattung *Clostridium* nur im Finnischen Meerbusen und an flachen Stationen der westlichen Ostsee. An den anoxischen und sulfidischen Standorten der zentralen Ostsee lassen starke Sulfatgradienten (Kapitel 7.6) auf eine hohe Aktivität und Abundanz sulfatreduzierender Bakterien schließen. Deren Fähigkeit zur Eisen(III)reduktion wurde häufig beschrieben (COLEMAN *et al.*, 1993; RODEN und LOVLEY, 1993; CACCAVO *et al.*, 1994; COATES *et al.*, 1995).

Reduktion von Eisen durch Humussubstanzen. Humussubstanzen (insbesondere Huminsäuren) können chemisch Eisen(III)-Ionen reduzieren (Literatur bei STRAUB *et al.*, 2001). Die Reduktion von Eisen durch organischen Kohlenstoff beschreiben ALLER *et al.* (1986, in JØRGENSEN, 1988: $\langle \text{CH}_2\text{O} \rangle + 4 \text{FeOOH} + 7 \text{H}^+ \rightarrow 4 \text{Fe}^{2+} + \text{HCO}_3^- + 6 \text{H}_2\text{O}$).

Komplexierung von Eisen durch organische Substanz. Nach EHRLICH (1990) ist eine Komplexbildung von Fe(III)-Ionen mit organischen Verbindungen wie Oxalat, Huminsäuren oder Citrat möglich. In Vulkanascheböden fanden ANTWEILER und DREVER (1988) (in BERNER und BERNER, 1996) eine positive Korrelation löslichen Eisens und gelöster organischer Substanz, was auf eine Chelatbildung von organischen Verbindungen mit Eisen zurückgeführt wurde. YOUNG und HARVEY (1992) wiesen in limnischen Sedimenten eine pH-abhängige Präzipitation von Eisen-Humus-Substanzen nach, wobei niedrige pH-Werte dies förderten.

11.3.2 Lösliches Eisen im Porenwasser der Ostseesedimente

Vergleich der Konzentration gelösten Eisens im freien Wasser mit der im Porenwasser. Der Eintrag von Eisen ins Sediment beruht auf der Sedimentation von Partikeln, etwa Tonmineralen, die mit Eisen angereichert sind oder Eisen adsorbiert haben. Es kommt daher zu einer erheblichen Anreicherung von Eisen im Sediment im Vergleich zum freien Wasser.

Die Messungen zeigen, daß die Konzentration löslichen Eisens in der Wassersäule um Größenordnungen unter der Konzentration im Porenwasser (höchste Werte aller Standorte zwischen 33 bis 540 μM) liegt, was die hohe Eisen-Bindungs- und -Akkumulationsfähigkeit des Sedimentes zum Ausdruck bringt. In der Festphase des Sedimentes im Gotlandtief ist der Eisenanteil nochmals um das 400 bis über 1000fache höher als im Porenwasser ($27 \mu\text{mol cm}^{-3}$ im Sediment

gegenüber $68 \mu\text{M}$ im Porenwasser an der Sedimentoberfläche bei der Station AL93; Abbildung 26).

Die Gesamteisenkonzentration ($< 0,2 \mu\text{M}$ -Porenwasser-Filtrat) im Oberflächenwasser verschiedener Standorte der zentralen und nördlichen Ostsee variiert zwischen einigen $\mu\text{g l}^{-1}$ und $30 \mu\text{g l}^{-1}$ (entsprechend $0,5 \mu\text{M}$) (KOROLEFF und TERVO, 1984). LÖFFLER (1997) fand eine mittlere Konzentration gelösten Eisens in der Bottensee von $3,7 \mu\text{g dm}^{-3}$ ($0,07 \mu\text{M}$) und im Finnischen Meerbusen von $7 \mu\text{g dm}^{-3}$ ($0,13 \mu\text{M}$), wohingegen im Gotlandtief die Konzentration während der Stagnationsperiode 1992 bei $100 \mu\text{g dm}^{-3}$ ($1,8 \mu\text{M}$) lag. KOROLEFF und TERVO (1984) fanden im Boden- und Oberflächenwasser der Bottensee Konzentrationen gelösten Eisens ($0,4\text{-}\mu\text{m}$ -Filter) von 1 bis $4 \mu\text{g dm}^{-3}$ ($0,02\text{--}0,07 \mu\text{M}$).

Die Redoxsituation im zentralen sulfidischen Bereich führt während Stagnationsperioden zu einer Erhöhung der Eisen(II)-Konzentration im freien Wasser, insbesondere im Tiefenwasser. Dabei bewirken anoxische bis suboxische Bedingungen die Stabilisierung der gelösten Fe(II)-Ionen in bodennahen Wasserschichten. Im Gotlandtief 1992 lagen vor den großen Salzwassereinbrüchen über 90 % des Eisens ($1,8 \mu\text{M}$) in gelöster Form im Bodenwasser vor (LÖFFLER, 1997). Dieser Anteil verringerte sich deutlich nach den Salzwassereinbrüchen 1994/95 auf etwa 50 %. Grund für die Eisen-Immobilisierung ist vermutlich die Reoxidation des Eisen(II) zu Eisen(III)- oder Eisen(IV)-Verbindungen. Der Einfluß der Sauerstoffkonzentration auf die Immobilisierung von Eisen im marinen Sediment wurde auch durch Versuche mit Laborsystemen bestätigt (z. B. SUNDBY *et al.*, 1986).

Einfluß der Redoxbedingungen und der Sprungschicht auf die Konzentration gelösten Eisens. Die suboxische Station JML (Finnischer Meerbusen) und die oxische Station SR5 (Bottensee) wiesen im Vergleich zu den anoxischen und stark sulfidischen Stationen der südlichen und zentralen Ostsee (Maximalwerte im Konzentrationsbereich von $33\text{--}165 \mu\text{M}$) deutlich höhere Eisenkonzentrationen im Porenwasser auf (Maximalwert an JML $487 \mu\text{M}$ und an SR5 $540 \mu\text{M}$). Für diese Unterschiede können zwei Mechanismen verantwortlich gemacht werden: 1. Der fluviatile Eintrag von Eisen aus Tonmineralien und Verwitterungsprodukten ist im Finnischen Meerbusen im Vergleich zur zentralen und südlichen Ostsee größer (LÖFFLER, 1997), da im skandinavischen Festgesteinsbereich ein stärkerer Oberflächenabfluß insbesondere durch Schmelzwasser herrscht (AUDARA, 1996). 2. In der Redoxsprungschicht findet verstärkt die bakterielle Eisenreduktion statt (Abbildung 58), welche die Freisetzung von Eisen(II)-Ionen zur Folge hat. SÖRENSEN und JØRGENSEN (1987) wiesen im Bereich der Sprungschicht in suboxischen Küstensedimenten im Kattegat und Skagerrak erhöhte lösliche Eisen(II)-Konzentrationen ($20\text{--}50 \mu\text{M}$) nach. Da die Sprungschicht an den oxischen und suboxischen Ostseestandorten in etwa $2\text{--}5 \text{ cm}$ Sedimenttiefe lag (vergleiche Abbildungen 35 und 36), an den anoxischen Standorten dagegen im

allgemeinen in der Wassersäule, kann an den erstgenannten Standorten die höhere Konzentration gelösten Eisens ihre Ursache in der verstärkten Eisenreduktion finden.

Einfluß der Bioturbation auf die Konzentration gelösten Eisens. Die Bioturbation spielt auch von daher eine wichtige Rolle in der Umlagerung von Eisen- und Schwefelverbindungen im Sediment, daß Eisen ein Transportmittel der Schwefelverbindungen darstellt (JØRGENSEN, 1997). An der oxischen Station SR5 wird durch Bioturbation Sauerstoff in tiefe Sedimentschichten eingetragen, so daß auch dort die Oxidation reduzierter Eisenverbindungen wie Eisensulfid und Pyrit erfolgen kann, was wiederum zur Remobilisierung von löslichem Eisen führt. Für diesen Standort ist daher zu vermuten, daß der Eisenpool in einer hohen Dynamik befindlich ist.

Einfluß von Sauerstoffmangel und hohen Sulfidkonzentrationen auf die Menge gelösten Eisens. Der Befund, daß im Porenwasser hohe Konzentrationen von reduzierten Schwefelverbindungen mit vergleichsweise geringen Konzentrationen von gelöstem Eisen korrelieren (siehe Kapitel 7.10.2 und Abbildungen 41 und 46), kann darauf zurückgeführt werden, daß der an den anoxischen Stationen in großen Mengen vorhandene Schwefelwasserstoff mit Eisen(II)-Ionen zu Eisensulfid reagiert, wodurch das lösliche Eisen gebunden und dem Porenwasser entzogen wird. Eisensulfid präzipitiert und verursacht die Schwarzfärbung des Sedimentes. Mit diesem Mechanismus, d. h. der verstärkten Bindung von Eisen(II) mit Sulfid, sind auch die geringeren Konzentrationen gelösten Eisens in den tieferen Sedimentschichten aller Standorte im Vergleich zum oberen 10-cm-Horizont (siehe Abbildung 46) zu erklären.

An den anoxischen Standorten ist die Menge des produzierten Sulfids so hoch, daß die Menge an Eisen(II) nicht dazu ausreicht, das gesamte Sulfid zu binden, so daß es zur Freisetzung von Sulfid aus dem Sediment ins Bodenwasser kommt. Die konzentrationsbestimmende Wirkung von Sulfid auf gelöstes Eisen wurde auch von BOULEGUE *et al.* (1982) für das Salzmarsch-Sediment in Delaware (USA) nachgewiesen.

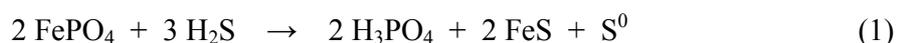
Einfluß des Gehaltes organischer Substanzen auf die Konzentration gelösten Eisens. Die oben beschriebenen Mechanismen zur Reduktion von Eisen durch Humussubstanzen (ALLER *et al.*, 1986; STRAUB *et al.*, 2001) und die Chelatbildung organischer Substanzen mit Eisen (ANTWEILER und DREVER, 1988) lassen erwarten, daß Sedimente mit hohem Organikgehalt auch hohe Konzentrationen von löslichem Eisen aufweisen. Tatsächlich zeigten unter den anoxischen Standorten in der zentralen Ostsee die beiden Stationen mit dem höchsten organischen Gehalt im Sediment (AL93 und F80, Abbildung 61) auch die höchsten Konzentrationen von gelöstem Eisen im Porenwasser (Abbildung 46).

11.4 Die Kopplung des Schwefel-, Eisen- und Phosphatkreislaufs

Phosphat verbindet sich im Sediment nicht mit Schwefelkomponenten, jedoch verändert die Sulfidbildung durch die Erniedrigung des Redoxpotentials die möglichen Bindungsformen und den Löslichkeitszustand des Phosphats. Damit besitzt die Sulfatreduktion einen wichtigen Einfluß auf den Nährstoffhaushalt des Sedimentes und des freien Wassers.

Im Gegensatz zum Eisen tritt Phosphat im Sediment in der Regel nicht in unterschiedlichen Oxidationsstufen auf. Der Phosphatkreislauf besteht daher nur darin, daß das im freien Wasser vorhandene Phosphat vom Phytoplankton assimiliert und nach dessen Absterben in der Wassersäule oder am Meeresboden wieder aus der organischen Bindung gelöst und hier entweder (wenigstens vorübergehend) festgesetzt oder direkt den Organismen in gelöster Form erneut zur Verfügung gestellt wird (JØRGENSEN, 1996).

Eisenphosphatkomplexe und andere Eisenphosphatverbindungen werden unter sulfidischen Bedingungen nach der Reaktionsgleichung (1) umgesetzt, wobei lösliches Phosphat entsteht (EHRlich, 1990):



Phosphat bildet eines der für Organismen essentiellen Elemente und kommt abiotisch meistens als Orthophosphat in Verbindung mit Kalzium (z. B. Apatit), Magnesium, Aluminium oder Eisen (z. B. Vivianit, Strengit) vor. Im anoxischen Sediment des Landsorttiefs in der westlichen Gotlandsee wies SUESS (1979) Phosphat-Präzipitate in Form von Manganphosphaten und gemischten Eisen-Kalzium-Phosphaten nach.

Vergleich der Phosphatkonzentrationen im Sediment und im freien Wasser. Im aeroben Wasserkörper der Weltmeere beträgt die Konzentration von Phosphat im allgemeinen unter $3 \mu\text{M}$ (SOMMER, 1998). Unter oxischen Bedingungen wird Phosphat im Sediment als Eisen(III)oxidphosphat- oder Eisen(III)hydroxidphosphat-Verbindung gebunden und immobilisiert. Unter anoxischen Verhältnissen wird das Phosphat dagegen remobilisiert. Dies trifft auf das anoxische Tiefenwasser der zentralen Ostsee während der Stagnationsperioden zu, wo zusammen mit dem Phosphat unter diesen Bedingungen auch Eisen(II) aus dem Sediment verstärkt freigesetzt wird (siehe Kapitel 11.3) (NEHRING, 1996). Die deutlich ansteigenden Konzentrationen von Phosphat im Tiefenwasser des Gotlandtiefs erreichten im Jahre 1992 zum Ende der 16 Jahre andauernden Stagnationsperiode nach NEHRING (1996) ihre Höchstwerte (5 bis $10 \mu\text{M}$).

Die Konzentrationen von Phosphat im Sediment übertrafen nach den eigenen Messungen während der Stagnationsphase in den Jahren 1996 und 1998 diese Werte erheblich. Es fanden sich im

suboxischen und anoxischen Sediment der Ostsee Konzentrationen von im allgemeinen um 50 μM , teilweise aber bis zu 120 μM (AL93, F80). Am oxischen Standort SR5 wurde erst unter 9 cm Phosphat nachgewiesen; die höchste Konzentration betrug hier 58 μM .

Vergleich der Sulfid- und Phosphattiefenprofile. Nach der Reaktionsgleichung (1) ist ein in etwa paralleler Verlauf von Phosphat- und Sulfidprofilen im Sediment zu erwarten. Die gemessenen Konzentrationsprofile zeigten diese Abhängigkeit jedoch nur in unterschiedlichem Maße. Bei der oxischen Station SR5 war der parallele Verlauf beider Profile gut ersichtlich. Bei den anoxischen Stationen ist nur deutlich, daß die jeweiligen Minima der Sulfid- und Phosphatkonzentration beide an der Sedimentoberfläche lagen.

In Sedimenten des Arabischen Meeres wurde der Mechanismus der Phosphatfreisetzung bei ansteigender Sulfidkonzentration an den Standorten 302 und 304V1K gut ersichtlich (siehe Kapitel 6.2.2.1 und 6.2.2.3).

Vergleich der Eisen- und Phosphattiefenprofile. Eine Übereinstimmung der Profile des löslichen Eisens mit den Phosphattiefenprofilen zeigte sich bei den Ostseestandorten nur in einigen Sedimentbereichen der Probenahmestationen BY15a und BY4b, obschon sie nach Gleichung (1) unter anoxischen Bedingungen ebenfalls zu erwarten wäre. Die Ursache für die Entkopplung beider Profile liegt vermutlich darin, daß lösliches Eisen an Sulfid gebunden wird (siehe Kapitel 11.3). Zu den Sedimenten vor Makran kann leider keine Aussage getroffen werden, da hier das lösliche Eisen nicht bestimmt wurde.

11.5 Akkumulation und Abbau von Elementarschwefel im Sediment des Gotlandtiefs

Die Sedimente aller drei beprobten Standorte des Gotlandtiefs zeigten sehr hohe Elementarschwefelkonzentrationen, die auf die Akkumulation dieser relativ stabilen unlöslichen Form des Schwefels schließen lassen. Elementarschwefel (S^0) wurde in Konzentrationen nachgewiesen, die bisher nicht für dieses Seegebiet beschrieben wurden (PODGORSEK, 1998; PODGORSEK und IMHOFF, 1999; siehe Tabelle 11) und die auch sonst nur selten und nur im Bereich von bakteriellen Matten oder in einzelnen Schichten erreicht werden (TROELSEN und JØRGENSEN, 1989; CANFIELD und THAMDRUP, 1996; siehe Tabelle 11). Die Werte aller untersuchten Küstenstandorte liegen unter denen des Gotlandtiefs (Tabelle 11).

Die Ergebnisse zeigen, daß der mit der Oxidationsstufe null (siehe Abbildung 1) vergleichsweise reduzierte Elementarschwefel eine vorübergehende Ablagerungsform des Schwefels im Sediment darstellt. Welche möglichen Reaktionen und Umsetzungen zu einer Akkumulation in den unter-

suchten Sedimenten beigetragen haben, wird im folgenden diskutiert; die gefundenen Konzentrationen werden mit denen anderer Standorte verglichen.

Elementarschwefelakkumulation verursachende chemische Reaktionen. Die chemische Oxidation von Sulfid führt zur Bildung von Elementarschwefel (S^0) (z. B. WHITCOMB *et al.*, 1989). Auch durch den spontanen langsamen Zerfall von Thiosulfat wird neben Sulfid auch S^0 gebildet (ALMGREEN und HANGSTRÖM, 1973). Im alkalischen Sedimentmilieu kann Tetrathionat durch chemische Hydrolyse zur S^0 -Akkumulation beitragen, indem neben Thiosulfat und Sulfat direkt S^0 gebildet wird (ROY und TRUDINGER, 1970; siehe Kapitel 11.2).

Die abiotische Oxidation von Sulfid durch Mangan(IV)-Verbindungen wurde von LOVLEY (1991) und die abiotische Oxidation von Sulfid durch Eisen(III)-Verbindungen (amorphes Eisenoxid) von PYZIK und SOMMER (1981) beschrieben. BURDIGE und NEALSON (1986) zeigten die Oxidation von Sulfid durch Manganoxide zu S^0 im Laborversuch, während ALLER und RUDE (1988) dies in anoxischen Sedimenten nachwies und dabei auch Hinweise auf eine bakterielle Beteiligung fanden. Auch nach THAMDRUP *et al.* (1994a) kann es in der suboxischen Zone zur Akkumulation von S^0 kommen, indem Sulfid abiotisch durch Eisen- und Manganoxide zu Schwefel oxidiert wird (siehe Kapitel 11.3). SCHIPPERS und JØRGENSEN (2001) wiesen die chemische Oxidation von Eisensulfid mit Manganoxid nach, wobei neben Sulfat überwiegend S^0 entsteht. Jedoch ist offenbar der Mechanismus der abiotischen Oxidation des Sulfids oder Eisensulfids durch Metalloxide in den untersuchten anoxischen Gotlandtiefsedimenten von geringerer Bedeutung, da die Redoxpotentiale im Sedimentbereich der S^0 -Akkumulation stark negativ sind und die Metallverbindungen in reduzierter Form vorliegen. Andererseits ist an der Sedimentoberfläche die vorübergehende Bildung von Mangan- und Eisenoxiden möglich, wenn durch Salzwassereinträge Sauerstoff eingetragen wird.

Beteiligung der Sulfatreduzierer am Elementarschwefelumsatz. Die während der Untersuchungsperiode 1996–1998 im Gotlandtief und insbesondere am Standort AL93 gemessenen hohen Sulfatreduktionsraten waren stets begleitet von hohen S^0 -Konzentrationen. Es stellt sich die Frage, ob die Sulfatreduzierer unmittelbar durch die Umwandlung von Sulfid zu S^0 an der Elementarschwefelakkumulation beteiligt sind.

THODE-ANDERSEN und JØRGENSEN (1989), die S^0 in Küstensedimenten mit unterschiedlichen Redoxbedingungen und Sulfatreduktionsaktivitäten bestimmten, fanden ebenfalls, daß Sedimente mit geringen Sulfatreduktionsraten und positivem Redoxpotential geringe S^0 -Konzentrationen ($1 \mu\text{mol cm}^{-3}$) aufwiesen, Sedimente mit höheren Sulfatreduktionsraten und negativerem Redoxpotential dagegen höhere S^0 -Konzentrationen ($7 \mu\text{mol cm}^{-3}$). Im Gegensatz dazu diskutieren TROELSEN und JØRGENSEN (1982) die hohe Dynamik des S^0 -Pools im Küstensediment des Kysing Fjord (Dänemark) und eine jahreszeitliche Abhängigkeit der S^0 -Akkumulation von der Sulfat-

reduktionsrate. Im Winter (bei geringerer Sulfatreduktion) vermindert sich nach Meinung der Autoren durch einen Wechsel von reduzierten zu oxidierten Bedingungen die bakterielle Umwandlung von S^0 , so daß eine stärkere Anreicherung von S^0 erfolgt. Eine solche jahreszeitliche Variation des Redoxpotentials wurde an den Gotlandtiefstandorten jedoch nicht beobachtet.

Regenerationszeit des Elementarschwefels. Zur Untersuchung der Frage, ob die hohen S^0 -Konzentrationen an den beprobten Standorten allein aus der jeweils gemessenen aktuellen Sulfatreduktion erklärt werden können, wurden die sogenannten *turn-over*-Zeiten (Regenerationszeiten) bestimmt, die angeben, wie lange es aufgrund der Daten einer einzelnen Probenahme dauern würde, den vorhandenen S^0 -Bestand eines Sedimenthorizontes aus der Sulfatreduktion zu regenerieren. Diese *turn-over*-Zeiten werden unter der Annahme berechnet, daß die Sulfatreduktion direkt und ausschließlich S^0 hervorbringt. Sie sind also nur eine den Mindestwert darstellende hypothetische Größe (Abbildung 65).

Für den Standort AL93 zeigt sich vom Oktober 1996 bis zum Oktober 1998 bis 20 cm Tiefe eine deutliche Zunahme der *turn-over*-Zeiten. Im Oktober 1998 benötigt die Sulfatreduktion bis zu 2 Jahre, um die im Sediment nachgewiesene Menge von S^0 zu bilden. In den tiefen Schichten ist diese Zeit sogar noch größer. Ab einer Tiefe von 15 cm reicht die Sulfatreduktion allein nicht mehr aus, um die S^0 -Akkumulation von 1996 auf 1997 zu erklären, so daß angenommen werden muß, daß andere Prozesse zur S^0 -Bildung beigetragen haben (siehe Kapitel 11.5), oder daß die Sulfatreduktionsrate zwischenzeitlich höher gewesen ist als die im April 1997 gemessene. Die Heterogenität der Gotlandtief- und Gotlandtief-Randstandorte zeigt sich in den sehr unterschiedlichen *turn-over*-Zeiten wiederum recht deutlich.

Die suboxischen Sedimente in der Sauerstoffminimumzone vor Makran besitzen sehr hohe Schwefelumsatzraten. Am Standort 223MC lag die Regenerationszeit von S^0 im Tiefenbereich bis 12 cm (in dem andere reduzierte Schwefelverbindungen noch kaum auftreten) bei höchstens zwei Wochen. Offenbar werden also an diesen suboxischen Standorten die gebildeten reduzierten Schwefelverbindungen sehr rasch reoxidiert.

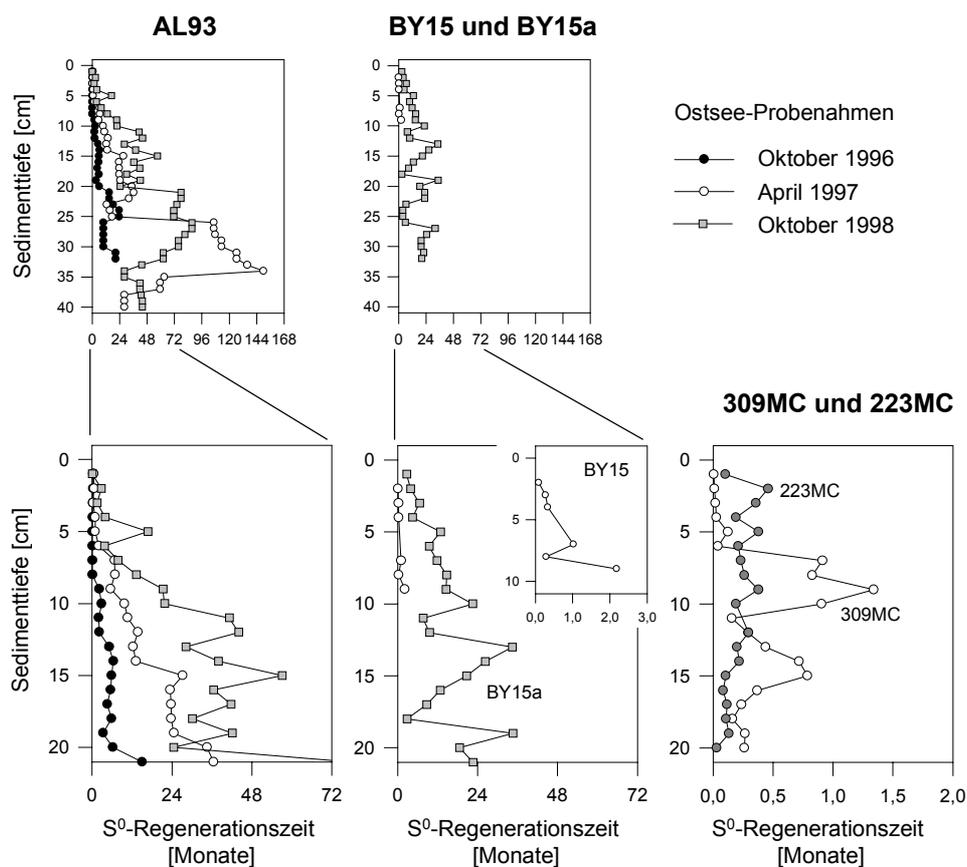


Abbildung 65. Berechnete Regenerationszeiten (*turn-over-Zeiten*, Quotient aus der Elementarschwefelkonzentration und der *in-situ*-Sulfatreduktionsrate) von Elementarschwefel für jede 1-cm-Sedimentschicht an allen Standorten, an denen *in-situ*-Sulfatreduktionsraten bestimmt wurden. Die Berechnungen erfolgten unter der Annahme, daß die Sulfatreduktion Sulfid bildet, das unmittelbar und ausschließlich zu Elementarschwefel oxidiert wird.

Disproportionierung von Elementarschwefel. In Kulturversuchen wurde die Schwefel-Disproportionierung nach Gleichung (1) (FINSTER *et al.*, 1998) überwiegend nur nachgewiesen, wenn im Medium oder Sediment vorhandene Metalloxide das Sulfid dem Reaktionsgleichgewicht entzogen (LOVLEY und PHILLIPS, 1994; FUSELER und CYPIONKA, 1995; JANSSEN *et al.*, 1996; FINSTER *et al.*, 1998).



CANFIELD und THAMDRUP (1996) fanden im Laborversuch mit marinem Sediment (Nordsee-Wattsediment), daß der Ausschluß von Sauerstoff und Nitrat eine Verstärkung der S^0 -Disproportionierung (begleitet von verstärkter CO_2 -Fixierung) bewirkt.

Einfluß von mikrooxischen Bedingungen auf die Elementarschwefelakkumulation. Durch eine starke Verminderung des Sauerstoffgehaltes (mikrooxische Bedingungen) wird in Kulturversuchen mit Schwefeloxidierern die S^0 -Bildungsrate entscheidend erhöht. So ist die Bildung von S^0 aus Thiosulfat unter Sauerstofflimitierung bei einigen marinen Thiobacilli bekannt (*Thiobacillus thioparus*, VAN DEN ENDE, 1997; *Paracoccus versutus* (ehemals *Thiobacillus versutus*), WENTZIEN *et al.*, 1994). *Thiobacillus thioparus* T5 (Isolat aus mariner mikrobieller Matte) ist unter den gleichen Bedingungen zur Bildung von S^0 (75 %) und Thiosulfat (17 %) befähigt (VAN DEN ENDE und VAN GEMERDEN, 1993). Von FUSELER und CYPIONKA (1995) wurde bei dem Sulfatreduzierer *Desulfobulbus propionicus* S^0 als Intermediat der Sulfidoxidation mit Sauerstoff nachgewiesen. STEFFESS und KUENEN (1989) und KUENEN *et al.* (1996) berichten von Untersuchungen zur Sulfidfällung aus sulfidbelasteten Abwässern, bei denen unter geringem Sauerstoffangebot Süßwasserstämme von *Thiobacillus neapolitanus* 70–100 % des Sulfids in S^0 umsetzten. ZHANG und MILLERO (1993 und darin zitierte Literatur) untersuchten die Sulfidoxidation in Experimenten mit Meerwasser und fanden, daß bei hohen Sulfidkonzentrationen (über 1 mM) und geringen Sauerstoffkonzentrationen S^0 als Oxidationsprodukt anfällt, während höhere Sauerstoffkonzentrationen die Bildung der Produkte Thiosulfat, Sulfit und Sulfat begünstigen.

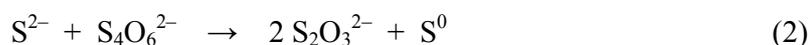
Beteiligung von *Beggiatoa* am Elementarschwefelumsatz. Es ist möglich, daß der massenhafte *Beggiatoa*-Bewuchs nach den Salzwassereinbrüchen 1994 zur S^0 -Anreicherung im Sediment (insbesondere an der Sedimentoberfläche) des Gotlandtiefs beigetragen hat, wie dies von TROELSEN und JØRGENSEN (1982) an einem Modellsediment mit *Beggiatoa* beobachtet wurde. Jedoch sind die hohen S^0 -Konzentrationen in tiefen Schichten dadurch nicht erklärbar.

Beteiligung von anderen (auto- und heterotrophen) schwefeloxidierenden Bakterien am Elementarschwefelumsatz. Von chemolithoautotrophen schwefeloxidierenden Bakterien, die S^0 als Intermediat bilden, ist die Bildung von S^0 aus der Thiosulfatoxidation in Anwesenheit von Sauerstoff gut bekannt (KUENEN und BEUDEKER, 1982; BEFFA *et al.*, 1991; 1992; WENTZIEN *et al.*, 1994). Die Fähigkeit des anaeroben heterotrophen Bakteriums *Desulfuromonas acetoxidans*, S^0 zu Sulfid zu reduzieren, wurde von PFENNIG und BIEBL (1976) nachgewiesen. Für heterotrophe schwefeloxidierende Bakterien wurde die Bildung von S^0 als Intermediat der Thiosulfat- oder Sulfidoxidation häufig beschrieben (PODGORSEK und IMHOFF, 1999; SOROKIN *et al.*, 1999).

Die große Bedeutung und Verbreitung heterotropher Schwefeloxidierer in Ostseesedimenten hielten PODGORSEK (1998) und PODGORSEK und IMHOFF (1999) fest. Die eigenen Isolate bestätigen deren regelmäßiges Vorkommen im Sediment des Gotlandtiefs (siehe Kapitel 8.2).

Beteiligung von heterotrophen Bakterien am Elementarschwefelumsatz über die Bildung von Tetrathionat. SOROKIN *et al.* (1996) fanden bei *Catenococcus thiocyclus* die Fähigkeit zur

Oxidation von Thiosulfat zu Tetrathionat. Letzteres wird nach Gleichung (2) mit Sulfid chemisch zu S^0 und Thiosulfat umgesetzt:



Für die Ostsee vermuten PODGORSEK und IMHOFF (1999), daß dieser Prozeß, bei dem umgesetztes Tetrathionat laufend bakteriell durch die Reoxidation von Thiosulfat nachgeliefert wird, einen wichtigen Beitrag zur Akkumulation von S^0 im Sediment leistet. Sie bezeichnen ihn als „Tetrathionat-Zyklus“. Die eigenen Messungen zeigten, daß im Oktober 1996 Tetrathionat im Sediment des Gotlandtiefs (Station AL93) in beträchtlicher Höhe (11 μM) vorhanden war, und zwar in geringerer Tiefe als der Hauptanteil des akkumulierten S^0 (Abbildung 26, siehe auch Abbildung A3, Anhang), während es bei den Probenahmen 1997–1998 nicht mehr angetroffen wurde. Stattdessen war die S^0 -Konzentration im Sediment erheblich angestiegen. Dieser Befund kann so gedeutet werden, daß die Tetrathionat bereitstellenden Bakterien ihre Tätigkeit eingestellt hatten und das noch vorhandene Tetrathionat restlos mit dem stets reichlich zur Verfügung stehenden Sulfid in S^0 umgesetzt wurde. Diese Vorgänge können letztlich eine Folge des großen Salzwassereintruchs von 1994 sein (Kapitel 11.2.1).

Beteiligung von nitratreduzierenden schwefeloxidierenden Bakterien am Elementarschwefelumsatz. Die Aktivität der heterotrophen schwefeloxidierenden Bakterien, die einerseits indirekt über die Produktion von Tetrathionat und andererseits direkt durch die S^0 -Bildung aus der Sulfid- oder Thiosulfatoxidation zur S^0 -Akkumulation im Sediment beitragen, wird vermutlich durch die Verfügbarkeit der Elektronenakzeptoren (O_2 , NO_3^- , Mn^{4+} , Fe^{3+}) oder durch das Substratangebot (als Elektronendonatoren) limitiert. Nitrat wurde im Porenwasser der Gotlandtiefsedimente nachgewiesen (siehe Datentabellen im Anhang) und kann möglicherweise denitrifizierenden Schwefeloxidierern einen Vorteil verschaffen. Zu dieser Bakteriengruppe gehören Vertreter der Arten *Paracoccus denitrificans* (ehemals *Thiosphaera pantotropha*), *Thiobacillus denitrificans*, *Thiomicrospira denitrificans* und *Pseudomonas stutzeri* (JØRGENSEN, 1988; SCHNEIDER und IMHOFF, 1996). Nach Meinung von SØRENSEN und JØRGENSEN (1987) spielt die dissimilatorische Nitratreduktion in Verbindung mit der Sulfidoxidation in marinen Sedimenten nur eine untergeordnete Rolle.

Tabelle 11. Maximale Konzentrationen von Elementarschwefel in Sedimenten (bei unterschiedlichen Beprobungstiefen) oder in Bakterienmaterial (*). IC: Ionenchromatographie, FG: Feuchtwicht; Extr.: Extraktion; DMF: N,N-Dimethylformamid; Photom.: Photometrie.

Untersuchungsgebiet (m Wassertiefe)	Elementarschwefel- konzentration	Methode	Literatur
Gotlandtief (241 m)	37 $\mu\text{mol cm}^{-3}$	Petrolether-Extr., IC	diese Arbeit
Gotlandtief (245 m)	6,4 $\mu\text{mol cm}^{-3}$	CS ₂ - Extraktion, Cyanolyse, Photom.	PODGORSEK (1998)
Arkona-Becken (44 m)	0,3 $\mu\text{mol cm}^{-3}$	"	"
Küstensediment, Hiddensee (0–0,25 m)	0,1 $\mu\text{mol cm}^{-3}$	"	"
Kysing Fjord (0,5 m)	3 $\mu\text{mol cm}^{-3}$	CS ₂ - Extraktion, Cyanolyse, Photom.	TROELSEN und JØRGENSEN (1982)
Kysing Fjord (1 m)	3,0 $\mu\text{mol cm}^{-3}$	CS ₂ - Extraktion, Cyanolyse, Photom.	THODE-ANDERSEN und JØRGENSEN (1989) ¹⁾
Kysing Fjord	2,5 $\mu\text{mol cm}^{-3}$	CS ₂ - Extraktion, Cyanolyse, Photom.	FOSSING und JØRGENSEN (1990) ¹⁾
Århus Bucht (0,5 m)	17 $\mu\text{mol cm}^{-3}$	CS ₂ - Extraktion, Cyanolyse, Photom.	TROELSEN und JØRGENSEN (1982)
Århus Bucht (8 m)	1,0 $\mu\text{mol cm}^{-3}$	CS ₂ - Extraktion, Cyanolyse, Photom.	THODE-ANDERSEN und JØRGENSEN (1989) ¹⁾
Kalø Wik, mit Seegrassbewuchs (1 m)	7,0 $\mu\text{mol cm}^{-3}$	"	"
Wedderwarden, Wattsediment, Wesermündung	0,8 $\mu\text{mol cm}^{-3}$	Methanol- Extraktion, HPLC	CANFIELD und THAMDRUP (1996)
Nordsee (26 m)	2,1 $\mu\text{mol cm}^{-3}$	CS ₂ -Extraktion Cyanolyse, Photom.	SØRENSEN und JØRGENSEN (1987)
Kattegat (42 m)	0,5 $\mu\text{mol cm}^{-3}$	"	"
Skagerrak (520 m)	0,2 $\mu\text{mol cm}^{-3}$	"	"
Saguenay Fjord, Quebec (90 m)	10,1 $\mu\text{mol g}^{-1}$ (FG)	Destillation mit DMF ²⁾	GAGNON <i>et al.</i> (1995)
Makran-Akkretionskeil, Arabisches Meer (713 m)	14,9 $\mu\text{mol cm}^{-3}$	Petrolether- Extraktion, IC	diese Arbeit
Mangrovensee Bermuda	350 $\mu\text{mol g}^{-1}$ (FG)	keine Angabe	Canfield (unveröf.) in CANFIELD und THAMDRUP (1996)
Bucht von Concepción, Chile (122 m)	25 $\mu\text{mol cm}^{-3}$	Methanol-Extraktion, HPLC	THAMDRUP und CANFIELD (1996) ¹⁾
Bucht von Concepción, Chile (122 m)	13,7 $\mu\text{mol cm}^{-3}$	Methanol-Extraktion, HPLC	FERDELMANN <i>et al.</i> (1997)
<i>Beggiatoa</i> -Matte, Modellsediment *	41 $\mu\text{mol cm}^{-3}$	CS ₂ -Extr. Cyanolyse, Photom.	TROELSEN und JØRGENSEN (1982)
Cyanobakterienmatte, Solar Lake, Sinai *	10 $\mu\text{mol cm}^{-3}$	Photometrie ³⁾	JØRGENSEN und COHEN (1977)
<i>Thioploca</i> -Filamente, Chile *	342 $\mu\text{mol g}^{-1}$ (FG)	Methanol-Extraktion, HPLC	FERDELMANN <i>et al.</i> (1997)
<i>Thioploca</i> -Filamente, Chile *	300 $\mu\text{mol cm}^{-3}$	keine Angabe	JØRGENSEN und GALLARDO (1999)

¹⁾ Wert aus der Graphik abgelesen; ²⁾ Methode nach Hsieh und Yang (1989); ³⁾ Methode nach Gernerden (1967)

11.6 Sulfit in Ostseesedimenten

Sulfit ist ein reaktives Intermediat im Schwefelzyklus, dessen Bedeutung bislang wenig erforscht wurde. Die Befunde an den beprobten Stationen zeigen, daß Sulfit im anoxischen Sedimentbereich gebildet und umgesetzt wird, wobei die Reaktionsmechanismen aber bisher ungeklärt sind.

Es fehlen *in-situ*- und Laborstudien zu den Umsetzungen von Sulfit im Sediment, wie sie für Thiosulfat und Elementarschwefel vorliegen. Auch die Verteilung von Sulfit in marinen Sedimenten ist nur wenig untersucht (siehe Tabelle 12). Die Untersuchungen beschränken sich auf Konzentrationstiefenprofile in Küstensedimenten (LUTHER *et al.*, 1985; THAMDRUP *et al.*, 1994b), Salzmarschsedimenten (BOULEGUE *et al.*, 1982; THAMDRUP *et al.*, 1994b) und Methan-Seep-Sedimenten der Ostsee (DANDO *et al.*, 1993). Die hauptsächliche Ursache dafür liegt in den methodischen Schwierigkeiten, die sehr reaktive Schwefelverbindung in den tatsächlich im Sediment vorkommenden Konzentrationen zu bestimmen. Eine standardisierte Meßmethode existiert bisher nicht und Vergleiche der unterschiedlichen verwendeten Methoden liegen noch nicht vor (THAMDRUP *et al.*, 1994b). Das eigene Meßverfahren (siehe Kapitel 4.1.2), das auch DANDO *et al.* (1993) benutzten, beruht wie auch das von THAMDRUP *et al.* (1994b) auf der Derivatisierung von Sulfit direkt nach der Porenwassergewinnung; jedoch unterscheiden sich die Derivatisierungs-Reagenzien und die chromatographische Auftrennung. Entscheidend ist offenbar, daß das Sulfit zur Messung derivatisiert wird. Eigene ionenchromatographische Messungen (siehe Kapitel 4.1.2) und Messungen von PODGORSEK (1998) ohne Derivatisierung des Porenwassers erbrachten keinen Sulfit-Nachweis.

Erstmals wurde in Sedimenten der tiefen Ostseebecken Sulfit in realistischen Konzentrationen nachgewiesen (Tabelle 12). Dagegen trat es am oxischen Standort SR5 nicht auf. Bei der Messung der vergleichsweise hohen Konzentrationen zeigten sich an den anoxischen und suboxischen Ostseestandorten teilweise scharf ausgeprägte Peaks, was nicht der Fall wäre, wenn das Sulfit als Artefakt der Probenbearbeitung gebildet würde. Sulfidische Bedingungen und intensive Sulfat-reduktion im Sediment führen also zu hohen gemessenen Sulfitkonzentrationen. Dies wird auch durch die Untersuchungen von MILLERO (1991) bestätigt, der das Auftreten von Sulfit (1 bis 3 μM) und Thiosulfat (0,3–7 μM) unter hohen Sulfidkonzentrationen (6 mM) in Meerwasserproben eines permanent anoxischen Fjords (Norwegen) beschreibt. Laboruntersuchungen mit Meerwasser zeigten auch, daß Sulfit bei hohen Sulfidkonzentrationen relativ stabil ist. Von ZHANG und MILLERO (1993) wird zur Oxidation von Sulfit im Meerwasser eine Halbwertszeit von etwa 3 h angegeben.

An den suboxischen Standorten im Finnischen Meerbusen verlaufen die Konzentrationstiefenprofile von Sulfit, Thiosulfat und Sulfid deutlich parallel, was für eine enge Kopplung der Umsetzungen dieser drei Verbindungen spricht. Sulfit- und Thiosulfattiefenprofile mit ähnlichen Verläufen fanden auch THAMDRUP *et al.* (1994b) in Sedimenten der Salzmarsch und in Küstensedimenten. Daher vermuten THAMDRUP *et al.* (1994b) eine enge Kopplung der chemischen Umsetzungen nach der Reaktionsgleichung (1), wie sie auch von JØRGENSEN (1990b) beschrieben wird. Im zentralen Gotlandtief (Standort AL93) schwankten die Konzentrationen zwischen den Probenahmeterminen um eine Größenordnung, was auf die hohe Dynamik der Umsetzungen hinweist.

Reaktionswege des Sulfits. Sulfit verbindet sich im Sediment auf chemischem Wege nach Gleichung (1) langsam mit Sulfid oder Elementarschwefel zu Thiosulfat (THAMDRUP *et al.*, 1994b; JØRGENSEN, 1990b):



Laboruntersuchungen von ZHANG und MILLERO (1993) fanden Sulfit neben Thiosulfat und Sulfat als Hauptprodukt der Oxidation von Sulfid mit Sauerstoff in Meerwasser. Je höher der pH-Wert eingestellt wurde, desto höher stieg auch der Anteil von Sulfit und Thiosulfat an den Produkten aus der Sulfidoxidation. Die Autoren vermuten, daß Sulfit zu Thiosulfat reagiert (Gleichung 1), wenn Polysulfide oder Elementarschwefel im Versuchsansatz vorhanden sind.

Mikrobielle Beteiligung an der Bildung und Umsetzung von Sulfit. Sulfit bildet nach der Vermutung von BAK und PFENNIG (1987) sowie KRÄMER und CYPIONKA (1989) ein freies Intermediat in der bakteriellen Disproportionierung von Thiosulfat. Die Disproportionierung stellt in allen Sedimentschichten (oxidiert oder reduziert) den Hauptabbauweg von Thiosulfat (zu Sulfid und Sulfat) dar (JØRGENSEN und BAK, 1991). Bisher ist noch nicht sicher geklärt, ob Thiosulfat und Sulfit als extrazelluläres Produkt der bakteriellen Sulfatreduktion auftreten (WIDDEL und HANSEN, 1991, in THAMDRUP *et al.*, 1994b). Die dissimilatorische Reduktion von Sulfit bildet den energieliefernden Prozeß für sulfatreduzierende Bakterien (SCHLEGEL, 1992). Deshalb wird auch Sulfit vor Sulfat von den Sulfatreduzierern als Elektronenakzeptor bevorzugt.

Acidophile Bakterien der Art *Thiobacillus thiooxidans* oxidieren Elementarschwefel zu Sulfat über das Intermediat Sulfit. Dies vermuten SUZUKI *et al.* (1992; 1993) aufgrund der enzymatischen Reaktion ($\text{S}^0 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_3$; $\text{H}_2\text{SO}_3 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$), die auch bei neutralem pH abläuft.

Tabelle 12. Maximale Konzentrationen von Sulfid im Porenwasser mariner Sedimente. IC: Ionenchromatographie; MBB: Monobromobiman; DTNP: 2,2'-Dithiobis(5-Nitropyridin).

Untersuchungsgebiet	Sulfidkonzentration	Methode	Literatur
Salzmarsch (Great Marsh, Delaware, USA)	177 μM	Hg^{2+} -Titration	BOULEGUE <i>et al.</i> (1982)
Salzmarsch (Great Sippewissett, Massachusetts, USA)	7,3 μM	Polarographie	LUTHER <i>et al.</i> (1985) ¹⁾
Unter-Tiede-Sediment	7,9 μM	"	"
Methan-Seep-Küstensediment (Kattegat)	0,8 μM	IC, MBB-Derivatisierung	DANDO <i>et al.</i> (1993) ²⁾
Küstensediment (Skagerrak)	0,7 μM	HPLC, DTNP-Derivatisierung	THAMDRUP <i>et al.</i> (1994b)
Küstensediment (Århus Bucht, Dänemark)	1,4 μM	"	"
Salzmarsch (Skallingen, Dänemark, Nordsee)	0,6 μM	"	"
Gotlandtief, Arkonabecken, Küstensediment (Hiddensee)	0 μM	IC, ohne Derivatisierung	PODGORSEK (1998)
Gotlandtief	48 μM	IC, MBB-Derivatisierung	diese Arbeit
nördliche Gotlandsee	20 μM	"	"
Finnischer Meerbusen	21 μM	"	"
Bornholmbecken	8 μM	"	"
Bottensee	0 μM	"	"

1): Wert aus einer Graphik abgelesen.

2): Wert aus $10 \mu\text{g at S l}^{-1}$ berechnet.

12 Einzelthemen

12.1 Der pH-Wert als Kennzeichen mikrobieller Aktivität

In der Literatur wird der pH-Wert in marinen Sedimenten nur selten detailliert besprochen, da er als wenig aussagekräftig gilt (dagegen REIMERS *et al.*, 1996). Der pH-Wert stellt die Bilanz aus der Freisetzung und dem Verbrauch von Wasserstoffionen dar und bildet daher ebenso wie das Redoxpotential einen Summen- oder Ergebnisparameter. Im kalzium- und magnesiumreichen Meerwasser wirkt stärker als im Süßwasser das sog. Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht als Puffer größeren pH-Wert-Schwankungen entgegen (SOMMER, 1998). Aufgrund dieser Pufferwirkung sind hohe Aktivitäten im Sediment erforderlich, um eine pH-Wert-Verschiebung zu bewirken. Es zeigt sich aber, daß das pH-Wert-Profil regelmäßig (sowohl in den untersuchten Ostseesedimenten wie auch in denen des Arabischen Meeres vor Makran) die Lage der Redoxsprungschicht, soweit sie im gemessenen Sedimentbereich liegt, anzeigt.

Der Schwankungsbereich des pH-Wertes im Meerwasser liegt zwischen 7,2 und 8,5 (nach WRIGHT und COLLING: 1995, pH 7,2–8,2; nach RHEINHEIMER, 1991: pH 7,5–8,5; nach SOMMER, 1998: pH 7,9–8,5). Die eigenen Messungen im Sediment des Arabischen Meeres erbrachten unabhängig vom Vorhandensein von Seeps und von der Wassertiefe pH-Werte im neutralen Bereich zwischen 7,1 und 7,7. An den beprobten Standorten der Ostsee lagen die pH-Werte im Sedimenttiefenprofil dagegen zwischen pH 6 und pH 8 und zeigten damit Abweichungen bis in den leicht sauren Bereich. Auch PIKER (1995) und PIKER *et al.* (1998) fanden im Sediment der Küstenstandorte der Ostsee und des Gotlandtiefs pH-Werte zwischen 6,5 und 8. Dies beruht vermutlich darauf, daß das Brackwasser der Ostsee mit seinen geringeren Kalzium- und Magnesiumkonzentrationen eine geringere Karbonat-Pufferwirkung besitzt als das Meerwasser des Ozeans.

Sedimente des Arabischen Meeres. Bei den untersuchten Sedimenten des Arabischen Meeres trat im oberen Sedimentbereich zwischen 2 und 5 cm Tiefe häufig ein pH-Minimum auf. Als Ursache kommt Schwefeloxidation durch filamentöse Schwefelbakterien oder heterotrophe koloniebildende schwefeloxidierende Bakterien in Frage. Dies wird durch die Tatsache wahrscheinlich gemacht, daß hier im allgemeinen auch die Maxima der *Thioploca*-Filamentdichte und der Zellzahlen der schwefeloxidierenden Bakterien sowie das Maximum der Thiosulfatumsatzrate gemessen wurden. Als weiterer Aspekt kommt hinzu, daß im oberen Sedimentbereich der Neueintrag organischen Materials durch dessen Abbau zur verstärkten Produktion von organischen Säuren führt. Diesen pH-senkenden Reaktionen steht neben der Sulfatreduktion (als protonen-

verbrauchender Reaktion nach SCHLEGEL, 1992: $8 [H] + 2 H^+ + SO_4^{2-} \rightarrow H_2S + 4 H_2O$) als pH-erhöhende Reaktion in geringem Maße die CO₂-Dunkelfixierung durch chemoautotrophe Bakterien an der Sedimentoberfläche entgegen. SCHMALJOHANN *et al.* (2001) fanden an den mit *Thioploca* besiedelten Stationen 309MC und 223MC die relativ höchsten Raten der CO₂-Dunkelfixierung an der Sedimentoberfläche.

Ostseesedimente. Wie auch an der Station 223MC im Arabischen Meer wurde im Tiefenprofil der beprobten Ostseesedimente im Bereich der Redoxsprungschicht (sofern sie im Sediment lag) im allgemeinen eine als Minimum oder Maximum ausgebildete Diskontinuität des pH-Wertes beobachtet. Dieser Effekt war an den oxischen und suboxischen Standorten (JML, GF2, SR5) deutlicher als an den anoxischen. Das auffällige pH-Wert-Maximum innerhalb der Sprungschicht am oxischen Standort SR5 kann mit der dort starken Eisen- und Manganreduktion in Verbindung gebracht werden (siehe Kapitel 11.3.2). In der Redoxsprungschicht führt die überwiegend bakteriell induzierte Reduktion von Eisen(III)oxiden zur Bildung von Eisen(II)-Ionen. Durch die Bindung von Sulfid zu Eisensulfiden werden hierbei Protonen verbraucht (siehe Kapitel 11.3.1, Gleichungen 1–3). Bei den anoxischen Ostseestandorten können die niedrigen pH-Werte an der Sedimentoberfläche auf hohe Schwefeloxidationsaktivität und hohen organischen Eintrag mit entsprechend hoher Produktion organischer Säuren zurückgeführt werden. Dem wirkt hier ebenfalls die hohe Sulfatreduktion als protonenverbrauchende Reaktion entgegen. In der Tiefe zeigten die meisten anoxischen Ostseestandorte allmählich wieder ansteigende pH-Werte. Dazu trägt die hier zunehmende Ammoniumkonzentration aus dem Abbau organischen Materials (Ammonifikation) bei. PETRI (2000), SCHNEIDER und IMHOFF (1996) sowie PIKER (1995) wiesen ansteigende Ammoniumkonzentration an den eigenen beprobten Standorten der Gotlandsee nach (400–800 µM).

12.2 Aerobe Thiosulfatoxidation durch *Pseudomonas stutzeri*

Pseudomonas stutzeri ist ein ubiquitäres heterotrophes Bakterium aus der γ -Gruppe der Proteobakterien. Vermutlich führte die leichte Kultivierbarkeit dieser Gruppe zur Identifizierung einer großen Anzahl von als *Pseudomonas stutzeri* bezeichneten unterschiedlichen Bakterien, die aufgrund ihrer genetischen Eigenheiten in sieben sogenannte Genomovare (genetische Gruppen ohne taxonomischen Status) eingeteilt wurden (ROSSELLÓ-MORA *et al.*, 1993; 1994). BENNASAR *et al.* (1996) trennten eines dieser Genomovare aufgrund seiner zu stark abweichenden genetischen und phänotypischen Eigenschaften (u.a. die hohe Salztoleranz) als neue Art *Pseudomonas balearica* sp. nov. ab (siehe Eintrag im Fettsäuremuster-Cluster, Kapitel 8.2.1, Abbildung 53).

Verbreitung und Stoffwechselleistungen. *Pseudomonas stutzeri* hat sich durch seine flexiblen Stoffwechselleistungen viele verschiedene Habitats (z. B. marine, limnische, Reisböden, Bioreaktor, Krankenhausbereich) erschlossen (die DSMZ bietet etwa 12 Stämme von *Pseudomonas stutzeri* an). Neben der Oxidation organischer Substrate oxidiert *Pseudomonas stutzeri* reduzierte Schwefelverbindungen im Co-Metabolismus (chemolithoheterotropher Stoffwechsel) (SOROKIN *et al.*, 1999). ZUMFT (1992) beschreibt die Fähigkeit von *Pseudomonas stutzeri* zum fakultativ anaeroben Wachstum, wobei Nitrat anstelle von Sauerstoff als Elektronenendakzeptor genutzt wird. Für einige *Pseudomonas-stutzeri*-Isolate wurde sogar Stickstofffixierung nachgewiesen (VERMEIREN *et al.*, 1999 und darin zitierte Literatur).

Rolle und Bedeutung von *Pseudomonas stutzeri* im Sediment. *Pseudomonas stutzeri* ist durch seine Fähigkeit, Tetrathionat zu bilden, möglicherweise von großer Bedeutung für den Schwefelkreislauf in marinen Sedimenten, denn Tetrathionat reagiert mit Sulfid chemisch zu Elementarschwefel, welcher im Sediment in hohen Konzentrationen akkumuliert (siehe Kapitel 11.5). Wenn reduzierte Schwefelverbindungen am Standort vorhanden sind, besitzen marine *Pseudomonas-stutzeri*-Isolate durch ihren chemolithoheterotrophen Stoffwechsel Wachstumsvorteile gegenüber rein heterotrophen Bakterien.

In Ostseesedimenten fanden SCHNEIDER und IMHOFF (1996) bei Untersuchungen zur Verbreitung der anaeroben nitratreduzierenden Schwefeloxidierer bei etwa 80 % der Isolate Vertreter der *Pseudomonas-stutzeri*-Gruppe. Auch PETRI (2000) fand in verschiedenen Ostseesedimenten unter den isolierten nitratreduzierenden Bakterien regelmäßig *Pseudomonas stutzeri*. PODGORSEK (1998) wies mit Acetat und Thiosulfat als Substrat unter aeroben Anreicherungsbedingungen häufig *Pseudomonas stutzeri* im Sediment nach. Unter den eigenen Isolatens aus dem Gotlandtief wurden zwei Vertreter der Art nachgewiesen (Kapitel 8.2.1).

In Kulturversuchen mit marinen *Pseudomonas-stutzeri*-Isolaten wiesen SCHNEIDER und IMHOFF (1996) die wachstumsfördernde Wirkung von Thiosulfat im acetathaltigen Medium unter anaeroben Bedingungen gegenüber dem rein heterotrophen Medium nach; PODGORSEK (1998) zeigte dasselbe für aerobe Bedingungen (siehe auch Abschlußbericht DYSMON II, 1997). Der ATP-Gewinn, den *Pseudomonas stutzeri* aus der Thiosulfatoxidation zieht, wurde von SOROKIN *et al.* (1999 und darin zitierte Literatur) nachgewiesen.

Thiosulfatoxidation durch *Pseudomonas stutzeri*. Um festzustellen, inwieweit diese Fähigkeit zur Thiosulfatoxidation für die große *Pseudomonas-stutzeri*-Gruppe charakteristisch ist, wurden zwei Isolate aus marinen Sedimenten (BS8 und S3) und der Typenstamm *Pseudomonas stutzeri* DSM 5190 untersucht. Zum DSM-Typenstamm lagen solche Untersuchungen bisher nicht vor.

Die aerobe Thiosulfatoxidation des Stammes BS8 mit Acetat wurde unter stärkerer Sauerstoffzufuhr und über einen längeren Meßzeitraum in einem größeren Kulturvolumen (3 Liter) beob-

achtet als bei den Versuchen von PODGORSEK (1998). Der Stamm S3 ist ein neues Isolat aus dem schleimartigen Mattenmaterial von Seep-Sedimenten vor Makran (vergleiche Kapitel 8.1).

Die Kulturversuche zeigten, daß die Bildung von Tetrathionat aus der Thiosulfatoxidation in der *Pseudomonas-stutzeri*-Gruppe anscheinend regelmäßig, jedoch in etwas unterschiedlichem Maße vorkommt. Die Menge des oxidierten Thiosulfats hängt auch von den Kulturbedingungen, insbesondere der Sauerstoffzufuhr und der Inkubationszeit, ab. Wachstumslimitierend wirkte bei allen Versuchen jedoch die Kohlenstoffverfügbarkeit (Acetat).

Verschiedene Isolate von *Pseudomonas stutzeri* setzten in Batch-Kulturen unter aeroben Bedingungen zwischen 85 und 95 % des Thiosulfat-Schwefels in Tetrathionat um (SOROKIN *et al.*, 1999). Bei den eigenen untersuchten Stämmen S3 und BS8 lag dieser Anteil dagegen bei nur 64 und 73 % (nach 47 h, siehe Tabelle 6). PODGORSEK und IMHOFF geben für den Stamm BS8 einen Tetrathionatanteil von 45 % (nach 24 h) an. A. Schneider (unveröffentlichte Daten, siehe auch DYSMON II Abschlußbericht) fand bei Kulturversuchen mit *Pseudomonas-stutzeri*-Isolaten aus Ostseesedimenten unter anaeroben Bedingungen einen Produktanteil von 37–50 % Tetrathionat aus der Thiosulfatoxidation (Kulturdauer: 41 h).

Die Anteile von Sulfat und Elementarschwefel an den gebildeten Produkten blieben bei den eigenen Stämmen unter 1 %. Diese stammen möglicherweise aus der alkalischen chemischen Hydrolyse von Tetrathionat ($S_4O_6^{2-} + OH^- \rightarrow S_2O_3^{2-} + S^0 + HSO_4^-$, ROY und TRUDINGER, 1970; siehe auch Kapitel 11.5). Die Hydrolyse erklärt auch den Rückgang der Tetrathionatkonzentration in der Absterbephase des Stammes BS8 (Abbildung 57). PODGORSEK (1998) fand bei ihren Untersuchungen mit dem Stamm BS8 sehr viel mehr Elementarschwefel (18 %). Auch A. Schneider (unveröffentlichte Daten, DYSMON II Abschlußbericht) wies nach 41 h unter anaeroben Bedingungen bis 25 % Elementarschwefel und 2 % Sulfat aus der Thiosulfatoxidation nach. Ursache dieser Diskrepanz zu den eigenen Untersuchungen sind vermutlich die veränderten Kulturbedingungen, bei denen im Gegensatz zu beiden anderen Untersuchungen zusätzlich mit synthetischer Luft begast wurde (siehe Kapitel 11.5, Wirkung der O_2 -Konzentration auf die S^0 -Bildung).

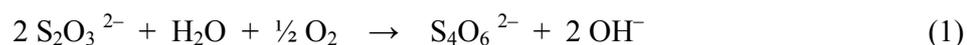
Der Produktanteil der nicht bestimmten Schwefelverbindungen betrug bei den anaeroben Untersuchungen von A. Schneider 25–50 %. Diese Menge ist etwa gleich hoch wie bei den beiden Isolaten BS8 und S3, jedoch erheblich höher als beim DSM-Typenstamm. Vermutlich macht Trithionat den Hauptanteil der nicht bestimmten Schwefelverbindungen aus, denn Trithionat und Sulfat entstehen aus der enzymatisch katalysierten Reaktion von Tetrathionat ($S_4O_6^{2-} + H_2O \rightarrow HS_3O_3^- + SO_4^{2-} + H^+$, STEUDEL *et al.*, 1987). Diese Reaktion kann auch den vergleichsweise geringen Anteil von Tetrathionat an den gebildeten Produkten erklären.

SOROKIN (1996) berichtet, daß Tetrathionat bis pH 8,5 stabil ist, bei einem pH-Wert von mehr als 9 aber zu Thiosulfat und Trithionat hydrolysiert, wobei Trithionat als Produkt dominieren soll.

TUTTLE und JANNASCH (1973) berichten ebenfalls von der alkalischen Hydrolyse von Tetrathionat, wobei ihrer Vermutung nach überwiegend Trithionat und Elementarschwefel entstehen. Es bleibt offen, ob und in welchem Maße bei der Thiosulfatoxidation auch Polythionate gebildet werden.

Beteiligung von *Pseudomonas stutzeri* an der potentiellen Thiosulfatoxidation. Um den möglichen Anteil von *Pseudomonas stutzeri* am Gesamt-Thiosulfatumsatz in den Gotlandsee-Sedimenten abzuschätzen, wurde der Quotient aus den jeweils höchsten im Kulturversuch gemessenen Thiosulfatoxidationsraten und den jeweils höchsten gemessenen potentiellen Thiosulfatoxidationsraten im Sediment berechnet. Dazu wurden die Thiosulfatoxidationsraten des Stammes BS8 ($250 \mu\text{M h}^{-1}$) und des Typenstammes *Pseudomonas stutzeri* DSM 5190 ($120 \mu\text{M h}^{-1}$) sowie die potentiellen Thiosulfatoxidationsraten an den Standorten AL93 ($1,2 \mu\text{mol cm}^{-3} \text{h}^{-1}$), LL17 ($0,7 \mu\text{mol cm}^{-3} \text{h}^{-1}$) und BY15a ($0,27 \mu\text{mol cm}^{-3} \text{h}^{-1}$) herangezogen (siehe Kapitel 8.2.3 und Kapitel 7.11, Abbildung 49). Es ergibt sich, daß am Standort AL93 10 bis 21 %, am Standort LL17 17–36 % und am Standort BY15a 44–93 % der potentiellen Thiosulfatoxidation hypothetisch durch *Pseudomonas stutzeri* geleistet werden kann. Aus diesen Rechnungen ergibt sich der Hinweis, daß *Pseudomonas stutzeri* nur einen Teil der Thiosulfatoxidation bewirkt und erwartungsgemäß auch andere auto- und heterotrophe Schwefeloxidierer am Thiosulfatumsatz beteiligt sind. Insbesondere am stark sulfidischen Standort AL93 scheint in Hinsicht auf die Schwefeloxidation eine leistungsfähigere Bakteriengemeinschaft vorhanden zu sein, als sie *Pseudomonas stutzeri* für sich allein darstellte.

pH-Wert-Anstieg. Der pH-Wert spiegelt die Bildung von Tetrathionat aus Thiosulfat während der Versuche wider und wurde daher während des Wachstumsverlaufes verfolgt. Bei allen Ansätzen zeigte sich eine massive pH-Erhöhung (um mehr als 2 Einheiten), so daß ein Wert von über 9 erreicht wurde. Auch SOROKIN *et al.* (1996) beobachteten in Kulturversuchen bei der Reaktion von Thiosulfat zu Tetrathionat diese pH-Erhöhung. Als Erklärung können die Kulturversuche mit *Thiobacillus ferrooxidans* durch SINHA und WALDEN (1966) herangezogen werden, bei denen die Reaktion von Thiosulfat zu Tetrathionat nach der Gleichung (1) Alkalinität produziert. WENTZIEN *et al.* (1994) beschrieben das Phänomen ebenfalls.



Die pH-Wert-Erhöhung wirkt möglicherweise auf die bakterielle Thiosulfatoxidation dämpfend zurück. Bei allen neutrophilen tetrathionatbildenden heterotrophen Bakterien, die bisher untersucht wurden, wird die Aktivität der Thiosulfatoxidation durch hohe pH-Werte sogar blockiert

(SOROKIN *et al.*, 1996), da die periplasmatische Tetrathionat-Synthase nur ein schmales pH-Optimum bei pH 5,0–6,0 besitzt (Literatur in SOROKIN *et al.*, 1996; MASON und KELLY, 1988).

Phosphatverbrauch. Die Konzentration von Phosphat ging im Laufe der Kultivierung aller untersuchten Stämme stärker zurück (um 2 mM), als aufgrund des Zellwachstums durch den assimilatorischen Phosphat-Einbau zu erwarten gewesen wäre. Als Ursache kommt die intrazelluläre Speicherung von Polyphosphaten in Frage, die jedoch von *Pseudomonas stutzeri* bisher noch nicht beschrieben wurde. In der Absterbephase stieg die Phosphatkonzentration im Medium wieder leicht an, was dann durch die Freisetzung von Phosphat aufgrund der Zellyse zu erklären wäre. Bei Wachstumsversuchen mit *Thiobacillus* Q fanden GOMMERS und KUENEN (1988) eine Akkumulierung von Polyphosphaten von bis zu 50 % der Zellbiomasse unter Substratlimitierung und hohen Phosphatkonzentrationen im Medium. BARAK und VAN RIJN (im Druck) berichten über die Polyphosphatbildung des denitrifizierenden Schwefeloxidierers *Paracoccus denitrificans*.

12.3 Sulfatgradient, empirische Sulfatkonzentrationsprofile und Diffusionsmodelle

Sulfatgradient und Tiefenprofil. Der Sulfatgradient stellt im Gegensatz zur Sulfatreduktionsrate eine vergleichsweise stabile Kenngröße für den jeweiligen Standort dar. Obwohl im Zeitverlauf starke Änderungen der Höhe der *in-situ*-Sulfatreduktionsraten in den Sedimenten des Gotlandtiefs gemessen werden (Kapitel 11.2.1; siehe auch PIKER *et al.*, 1998) und damit eine hohe Dynamik der mikrobiellen Aktivität im Sediment angezeigt wird, bleibt das Sulfattiefenprofil relativ stabil. Der Sulfatgradient und das Sulfatkonzentrationstiefenprofil zeigten jeweils an den untersuchten Ostseestandorten bei wiederholten Probenahmen im zeitlichen Verlauf nur geringe Schwankungen (Ausnahme: Station GF2; Abbildung 36, Kapitel 7.9). Es drängt sich die Vermutung auf, daß die Schwankungen der *in-situ*-Sulfatreduktionsraten eher zufällig-akzidentellen Charakters sind.

Unter sauerstofffreien Bedingungen bestimmt die Menge der freiwerdenden reduzierten Substanzen (hauptsächlich Sulfid) das Redoxpotential. Dies findet auch darin seinen Ausdruck, daß die Sulfatkonzentration und das Redoxpotential stark miteinander korreliert sind (Abbildungen 24 und 39). Dagegen erreichte vor Makran die Sulfidkonzentration im Porenwasser unter suboxischen Verhältnissen teilweise nicht die Nachweisgrenze. Hier korrelierte auch die *in-situ*-Sulfatreduktionsrate nicht mit den Konzentrationen von reduzierten Schwefelverbindungen. Die Ursache liegt darin, daß es erst zur Freisetzung dieser Schwefelverbindungen kommt, wenn keine Oxidationsmittel mehr im Sediment vorhanden sind.

Diffusionsmodelle zur Berechnung der Sulfatreduktionsrate. Mit der Anwendung des Diffusionsmodells von BERNER (1964) wurde versucht, der Frage nachzugehen, inwieweit die Umsetzungen im Sediment durch dieses einfache Modell quantifiziert werden können und wie stark die realen Verhältnisse vom Modell abweichen.

Das Modell setzt einen Gleichgewichtszustand voraus, der durch den Eintrag von Sulfat durch Diffusion einerseits und den Sulfatabbau durch die bakterielle Sulfatreduktion andererseits gebildet wird. Dabei hängt die Geschwindigkeit des Abbaus von der Stoffwechselleistung der beteiligten Bakterien und dem Angebot verfügbarer organischer Substanzen ab. Das Sulfattiefenprofil beschreibt danach die exponentielle Abnahme der Sulfatkonzentration mit zunehmender Sedimenttiefe. Dieser Idealverlauf findet sich aber normalerweise nur in Tiefseesedimenten, wie sie BERNER (1964) als Idealsedimente bei seiner Modellentwicklung verwendete. Die oxidierten Tiefseesedimente unterscheiden sich von den Gotlandtiefsedimenten durch den erheblich geringeren Eintrag organischer Substanzen und sind damit kohlenstofflimitiert. Die reduzierten Sedimente des Gotlandtiefs sind dagegen mit organischem Material angereichert und schon teilweise in 20 cm Tiefe sulfatlimitiert. (Nach BOUDREAU und WESTRICH (1984) wirkt eine Sulfatkonzentration unter 10 % der Meerwassersulfatkonzentration ratenlimitierend).

Sowohl bei den untersuchten Ostsee- als auch den Makransedimenten wichen die modellierten von den empirischen Sulfatkonzentrationstiefenprofilen besonders im oberen Sedimentbereich bis etwa 10 cm Tiefe teilweise erheblich ab (siehe Abbildung A1, Anhang). Die noch besten Übereinstimmungen ergaben sich für den Standort AL93 im zentralen Gotlandtief (Tabelle 5). Es ist klar, daß der Abbau der organischen Substanz durch Sulfatreduzierer im Ostsee- und Makransediment wesentlich komplexer ist, als mit dem einfachen Ein-Fraktionen-Modell („1-G-Modell“) von BERNER (1964) ausgedrückt werden kann. Dies zeigen auch die Laboruntersuchungen von WESTRICH und BERNER (1984), die zu Sedimentproben frisches Planktonmaterial zugaben, um zu ermitteln, wie sich dies auf die Sulfatreduktionsaktivität auswirkt. Sie fanden, daß unter diesen Umständen zwei Fraktionen organischen Materials, eine schnell und eine langsam abbaubare, aktivitätsbestimmend für die Sulfatreduktion sind. EDENBORN *et al.* (1987) bestimmten bis 30 cm Tiefe Sulfatreduktionsraten *in situ* und nutzten das Diffusionsmodell von BERNER (1964) nur zur Berechnung der Raten in den darunterliegenden Sedimentschichten. CANFIELD (1991) ermittelte für weltweit etwa 200 Schelf- und Tiefseesedimentproben mit Hilfe desselben Modells die Sulfatreduktionsraten. Er benannte als ausschlaggebende Steuergrößen der Sulfatreduktion die drei Parameter Primärproduktion, Wassertiefe und Sedimentationsrate.

Das eigene Zwei-Schicht-Modell (in Anlehnung an BERNER, 1980 und JØRGENSEN, 1978) erbringt für die untersuchten Seegebiete eine bessere Anpassung an die empirischen Sulfatwerte (Abbildung A2, Anhang), jedoch nur bei einigen Proben eine bessere Annäherung an die *in-situ*-Raten (Abbildung 51). Um einen höheren Realitätsgrad der Modelle für die Sedimente in den untersuchten Seegebieten zu erreichen, wäre es erforderlich, die Schichtung und zeitliche Dynamik der Sedimente zu berücksichtigen.

Literaturverzeichnis

- Aller, R. C., E., Mackin, J. E. und Cox, R. T. Jr (1986): Diagenesis of Fe and S in Amazon inner shelf muds: apparent dominance of Fe reduction and implications for the genesis of ironstone. *Continental Shelf* 6: 263–289.
- Aller, R. C. und Rude, P. D. (1988): Complete oxidation of solid phase sulfides by manganese and bacteria in anoxic marine sediments. *Geochim Cosmochim. Acta* 52: 751–765.
- Almgren, T. und Hangström, I. (1974): The oxidation rate of sulphide in sea water. *Water Research* 8: 395–400.
- Antweiler, R. C. und Drever, J. I. (1988): The weathering of a late Tertiary volcanic ash: Implication of organic solutes. *Geochim. Cosmochim. Acta* 47: 623–629.
- Arp, A. J., Childress, J. J., und Fisher, C. R., Jr. (1984): Metabolic and blood gas transport characteristics of hydrothermal vent bivalve *Calyptogena magnifica*. *Physiological Zoology* 57: 648–662.
- Audara, K. D. (1996): Einzugsgebiet der Ostsee. In: Warnsignale der Ostsee. Lozàn, J. L., Lampe, R., Matthäus, W., Rachor, E., Rumohr, H., von Westernhage, H. (Hrsg.). Parey Buchverlag Berlin; pp. 36–41.
- Bak, F. und Pfennig, N. (1987): Chemolithotrophic growth of *Desulfovibrio sulfodismutans* sp. nov. by disproportionation of inorganic sulfur compounds. *Arch. Microbiol.* 147: 184–189.
- Bak, F. und Cypionka, H. (1987): A novel type of energy metabolism involving fermentation of inorganic sulphur compounds. *Nature* 326: 891–892.
- Bagarinao, T. (1992): Sulfide as an environmental factor and toxicant: tolerance and adaptations in aquatic organisms. *Aquatic Toxicology* 24: 21–62.
- Barak, Y. und van Rijn, J. (im Druck): Polyphosphate accumulation by *Paracoccus denitrificans*: an example of a “different” polyphosphate accumulating organism. *Appl. Environ. Microbiol.*
- Barrett, E. L. und Clark, M. A. (1987): Tetrathionate reduction and production of hydrogen sulfide from thiosulfate. *Microbiol. Rev.* 51: 192–205.
- Barry, J. P., Kochevar, R. E. und Baxter, C. H. (1997): The influence of pore-water chemistry and physiology on the distribution of vesicomid clams at cold seeps in Monterey Bay: implications for patterns of chemosynthetic community organisation. *Limnol. Oceanogr.* 42 (2): 318–328.

- Beffa, T., Berczy, M. und Aragno, M. (1991): Chemolithoautotrophic growth on elemental sulfur (S^0) and respiratory oxidation of S^0 by *Thiobacillus versutus* and other sulfur-oxidizing bacteria. FEMS. Microbiol. Lett. 84: 285–290.
- Beffa, T., Berczy, M. und Aragno, M. (1992): Inhibition of respiratory oxidation of elemental sulfur (S^0) and thiosulfate in *Thiobacillus versutus* and other sulfur-oxidizing bacteria. FEMS Microbiol. Lett. 90: 123–128.
- Bennasar, A., Rosselló-Mora, R., Lalucat, J. und Moore, E. R. B. (1996): 16S rRNA gene sequence analysis relative to genomovars of *Pseudomonas stutzeri* and proposal of *Pseudomonas balearica* sp. nov. Internat. J. System. Bacteriol. 46: 200–205.
- Berger, W. H., Fischer, K., Lai, C. und Wu, G. (1987): Ocean productivity and organic carbon flux. Part I. Overview and maps of primary production and export production. University of California, San Diego. SOI Reference 87–130.
- Berner, R. A. (1964): An idealized model of dissolved sulfate distribution in recent sediments. Geochim. Cosmochim. Acta 28: 1497–1503.
- Berner, R. A. (1970): Sedimentary pyrite formation. Am. J. Science 268: 1–23.
- Berner, R. A. (1980): Early diagenesis. Princeton, New Jersey: Princeton University Press.
- Berner, E. K. und Berner, R. A. (1996): Global environment: water, air, and geochemical cycles. Prentice-Hall, New Jersey, USA.
- Betzer, P. R., Showers, W. J., Laws, E. A., Winn, C. D., DiTullio, G. R. und Kroopnick, P. M. (1984): Primary productivity and particle fluxes on a transect of the equator at 153°W in the Pacific Ocean. Deep Sea Res. 31: 1–11.
- Biebl, F. und Pfennig, N. (1977): Growth of sulfate reducing bacteria with sulfur as electron acceptor. Arch. Microbiol. 112: 115–117.
- Boesen, C. und Postma, D. (1988): Pyrite formation in anoxic environments of the Baltic. Am. J. Sci. 288 (6): 575–603.
- Boetius, A., Ravenschlag, K., Schubert, C., Rickert, D., Widdel, F., Gieseke, A., Amann, R., Jørgensen, B. B., Witte, U. und Pfannkuche, O. (2000): A marine microbial consortium apparently mediating anaerobic oxidation of methane. Nature 407: 623–626.
- Boetius, A., Elvert, M., Nauhaus, K., Ravenschlag, K., Rickert, D., Schubert, C. J., Treude, T. (2001): Anaerobic oxidation of methane mediated by a syntrophic microbial consortium above marine gas hydrate (Cascadia Continental Margin, NE-Pacific). ASLO (American Society of Limnology and Oceanography)-Meeting of Aquatic Science in Albuquerque, New Mexico, USA. 12–16.02.2001, Abstracts. <http://www.aslo.org/albuquerque2001>.
- Boudreau, B. P. und Westrich, J. T. (1984): The dependence of bacterial sulfate reduction on sulfate concentration in marine sediments. Geochim. Cosmochim. Acta 48: 2503–2516.
- Boulegue, J., Lord III, C. J. und Church, T. M. (1982): Sulfur speciation and associated trace metals (Fe, Cu) in the pore water of Great Marsh, Delaware. Geochim. Cosmochim. Acta 46: 453–464.

- Brand, L. E., Sunda, W. G. und Guillard, R. R. L. (1983): Limitation of marine phytoplankton reproductive rates by zink, manganese, and iron. *Limnol. Oceanogr.* 28 (6): 1182–1198.
- Brock, T. D. und Gustafson, J. (1976): Ferric iron reduction by sulfur- and iron-oxidizing bacteria. *Applied Environ. Microbiol.* 32: 567–571.
- Brock, T. D. und Madigan, M. T., Martinko, J. M. und Parker, J. (1994): *Biology of Microorganisms*. 7th Ed. Prentice-Hall, Inc., New Jersey, USA.
- Buck, K. R. und Barry, J. P. (1997): Monterey Bay cold seep infauna: quantitative comparison of bacterial mat meiofauna with non-seep control sites. In: Biscoito, M., Cary, C., Dixon, D., Wilson, C. (Hrsg.). *Proc. 1st Intern. Symp. Deep-Sea Hydrotherm. Vent Biol. Funchal (Madeira)*. Station Biologique de Roscoff (1998). 39: 333–335.
- Burdige, D. J. und Nealson, K. H. (1986): Chemical and microbiological studies of sulfide-mediated manganese reduction. *Geomicrobiol. J.* 4: 361–387.
- Caccavo, F., Lonergan, D. J., Lovley, D. R., Davis, M., Stolz, J. F. und McInerney, M. J. (1994): *Geobacter sulfurreducens* sp. nov., a hydrogen- and acetate-oxidizing dissimilatory metal-reducing microorganism. *Appl. Environ. Microbiol.* 60: 3752–3759.
- Canfield, D. E. (1989): Reactive iron in marine Sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 53: 619–632.
- Canfield, D. E. (1991): Sulfate reduction in deep-sea sediments. *Amer. J. Sci.* 291: 177–188.
- Canfield, D. E., Thamdrup, B. und Hansen, J. W. (1993): The anaerobic degradation of organic matter in Danish coastal sediments: Iron reduction, manganese reduction, and sulfate reduction. *Geochim. Cosmochim. Acta* 57: 3867–3883.
- Canfield, D. E. und Thamdrup, B. (1996): Fate of elemental sulfur in an intertidal sediment. *FEMS Microb. Ecol.* 19: 95–103.
- Childress, J. J., Fisher, C. R., Favuzzi, J. A., Arp, A. J. und Oros, D. R. (1993): The role of a zinc-based, serum-borne sulphide-binding component in the uptake and transport of dissolved sulphide by the chemoautotrophic symbiont-containing clam *Calyptogena elongata*. *Journal of Experimental Biology* 179: 131–158.
- Christiansen, C. und Kunzendorf, H. (1998): Datings and sedimentation rate estimations during GOBEX. A summary. In: *Gotland Basin experiment (GOBEX)*. Meereswissenschaftliche Berichte 1998 Nr. 34, IOW Warnemünde.
- Cline, J. D. (1969): Spectrophotometric Determination of hydrogen sulfide in natural waters. *Limnol. Oceanogr.* 14: 454–458.
- Coates, J. D., Lonergan, D. J., Philips, E. J. P., Jenter, H. und Lovley, D. R. (1995): *Desulfuromonas palmitatis* sp. nov., a marine dissimilatory Fe(III) reducer that can oxidize long-chain fatty acids. *Arch. Microbiol.* 164: 406–413.
- Coleman, M. L., Hedrick, D. B., Lovley, D. R., White, D. C. und Pye, K. (1993): Reduction of Fe(III) in sediments by sulphate-reducing bacteria. *Nature* 361: 436–438.
- Cragg, B. A., Parkes, R. J., Fry, J. C., Weightman, A. J., Rochelle, P. A. und Maxwell, J. R. (1996): Bacterial populations and processes in sediments containing gas hydrates (ODP Leg 146: Cascadia Margin). *Earth and Planetary Science Letters* 139: 497–507.

- Dando, P. R., Austen, M. C., Burke Jr, R.A., Kendall, M. A., Kennicutt II, M. C., Judd, A. G., Moore, D. C., O'Hara, S. C. M., Schmaljohann, R. und Southward, A. J. (1991): Ecology of a North Sea pockmark with an active methane seep. *Mar. Ecol. Progr. Series* 70: 49–63.
- Dando, P. R., Fenchel, T., Jensen, P., O'Hara, S. C. M., Niven, S. J. und Schuster, U. (1993): Ecology of gassy, organic-rich sediment in a shallow subtidal area on the Kattegat coast of Denmark. *Mar. Ecol. Progr. Series* 100: 265–271.
- Dando, P. R., Bussmann, I., Niven, S. C. M., O'Hara, S. C. M., Schmaljohann, R. und Taylor, L. J. (1994): A methane seep area in the Skagerrak, the habitat of the pogonophore *Siboglinum poseidoni* and the bivalve mollusc *Thyasira sarsi*. *Mar. Ecol. Progr. Ser.* 107: 157–167.
- Dando, P. R. und Hooper, L. E. (1996): Hydrothermal *Thioploca* - more unusual bacterial mats from Milos. *BRIDGE Newslett.* 11: 45–47.
- Dannenberg, S., Kroder, M., Dilling, W. und Cypionka, H. (1992): Oxidation of H₂, organic compounds and inorganic sulfur compounds coupled to reduction of O₂ or nitrate by sulfate reducing bacteria. *Arch. Microbiol.* 158: 93–99.
- Dietrich, G. und Schott, F. (1974): Wasserhaushalt und Strömungen. In: Maagard, I., Rheinheimer, G. (Hrsg.): *Meereskunde der Ostsee*. Springer Verlag, Berlin, pp. 33–41.
- Dietrich, P. G., Volke, P. und Peter, H. J. (1995): Porenwässer und Frühdiagenese im Bereich der Sauerstoff-Minimum-Zone vor Pakistan, Arabisches Meer. *Forschungsfahrt SO-90, interner Bericht*, TU Bergakademie Freiberg.
- Dilling, W. und Cypionka, H. (1990): Aerobic respiration in sulfate-reducing bacteria. *FEMS Microbiol. Let.* 71: 123–128.
- Donald, R. und Southam, G. (1999): Low temperature anaerobic bacterial diagenesis of ferrous monosulfide to pyrite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 63: 2019–2023.
- Drobner, E., Huber, H., Wächtershäuser, G., Rose, D. und Stetter, K. O. (1990): Pyrite formation linked with hydrogen evolution under anaerobic conditions. *Nature* 346: 742–744.
- Edenborn, H. M., Silverberg, N., Mucci, A. und Sundby, B. (1987): Sulfate reduction in deep coastal marine sediments. *Mar. Chem.* 21: 329–345.
- Ehrlich, H. L. (1990): *Geomicrobiology*. M. Dekker, Inc., New York, 2nd ed., pp. 223–225.
- Elsgaard, L. und Jørgensen, B. B. (1992): Anoxic transformation of radiolabeled hydrogen sulfide in marine and freshwater sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 56: 2425–2435.
- Endler, R. (1998): Acoustic Studies. In: *Gotland Basin experiment (GOBEX)*. Meereswissenschaftliche Berichte 1998 Nr. 34, IOW Warnemünde.
- Engler, A. (1882): Über die Pilzvegetation des weißen oder todten Grundes in der Kieler Bucht. *Kieler Meeresunters.* 7–11: 187–193.
- Fahey, R.C. and Newton, G.L. (1987): Determination of low molecular-weight thiols using monobromobimane fluorescent labelling and high-performance liquid chromatography. *Meth.Enzymol.* (Jakoby, W.B., eds.). Vol. 143. Acad. Press Inc. London, pp. 85–96.

- Fenchel, T. und Bernard, C. (1995): Mats of colourless sulphur bacteria. I. Major microbial processes. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 128: 161–170.
- Fennel, W. (1996): Wasserhaushalt und Strömungen. In: G. Rheinheimer (ed.), *Meereskunde der Ostsee*. Springer Verlag, Berlin, 2. Auflage, pp. 56–67.
- Ferdelman, T. G., Lee, C., Pantoja, S., Harder, J., Bebout, B. M. und Fossing, H. (1997): Sulfate reduction and methanogenesis in a *Thioploca*-dominated sediment off the coast of Chile. *Geochim. Cosmochim. Acta* 61: 3065–3079.
- Finster, K., Liesack, W. und Thamdrup, B. (1998): Elemental sulfur and thiosulfate disproportionation by *Desulfocapsa sulfoexigens* sp. nov., a new anaerobic bacterium from marine surface sediment. *Appl. Environ. Microbiol.* 64: 119–125.
- Flueh, E. R., Kukowski, N. und Reichert, C. (1997): Cruise Report SO 123 Mamut. 62. GEOMAR, Kiel.
- Fossing, H. (1990): Sulfate reduction in shelf sediments in the upwelling region off Central Peru. *Continental Shelf Research* 40 (4): 355–367.
- Fossing, H. und Jørgensen, B. B. (1989): Measurement of bacterial sulfate reduction in sediments: evaluation of a single-step chromium reduction method. *Biochem.* 8: 205–222.
- Fossing, H. und Jørgensen, B. B. (1990): Oxidation and reduction of radiolabeled inorganic sulfur compounds in a estuarine sediment, Kysing Fjord, Denmark. *Geochim. Cosmochim. Acta* 54: 2731–2742.
- Fossing, H., Gallardo, V. A., Jørgensen, B. B., Hüttel, M., Nielsen, L. P., Schulz, H., Canfield, D. E., Forster, S. Glud, R. N., Gundersen, J. K., Küver, J., Ramsing, N. B., Teske, A., Thamdrup, B. und Ollas, O. (1995): Concentration and transport of nitrate by mat-forming sulphur bacterium *Thioploca*. *Nature* 374: 713–715.
- Fritsche, W. (1999): *Mikrobiologie*. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, Berlin, pp. 622.
- Fründ, C. und Cohen, Y. (1992): Diurnal cycles of sulfate reduction under oxic conditions in cyanobacterial mats. *Appl. Environ. Microbiol.* 58: 70–77.
- Fuseler, K. und Cypionka, H. (1995): Elemental sulfur as an intermediate of sulfide oxidation with oxygen by *Desulfobulbus propionicus*. *Arch. Microbiol.* 164: 104–109.
- Gagnon, C., Mucci, A. und Pelletier, È. (1995): Anomalous accumulation of acid-volatile sulphides (AVS) in a coastal marine sediment, Saguenay Fjord, Canada. *Geochim. Cosmochim. Acta* 59: 2663–2675.
- Gallardo, V. A., Klingelhoeffer, E., Arntz, W., Graco, M. (1998): First report of the bacterium *Thioploca* in the Benguela ecosystem off Namibia. *J. Mar. Biol. Ass. UK* 78: 1007–1010.
- Garrison, T. (1993): “Oceanography“ - An invitation to marine science. Wadsworth Publishing Company, Belmont, California, USA.
- Gerlach, S. A. (1994a): *Marine Systeme - Spezielle Ökologie*. Springer-Verlag, Berlin, pp. 1–226.
- Gerlach, S. A. (1994b): Oxygen conditions improve when the salinity in the Baltic Sea decreases. *Marine Pollution Bulletin* 28: 413–416.

- Gersonde, R. und Kuhn, G. (1993): Der Meeresboden, Struktur und Sedimente. In: Meyer-Reil, L.-A., Köster, M. (eds) Mikrobiologie des Meeresbodens. Gustav Fischer Verlag, Jena.
- Gocke, K. (1996): Mikrobielle Stoffumsetzungen. In: G. Rheinheimer (ed.), Meereskunde der Ostsee. Springer Verlag, Berlin, 2. Auflage, pp. 123–130.
- Goldhaber, M. B. und Kaplan, I. R. (1974): The sulfur cycle. In The Sea, Vol. 5. Ed. E. D. Goldberg. New York: John Wiley & Sons, pp. 569–655.
- Gommers, P. J. F. und Kuenen, J. G. (1988): *Thiobacillus* strain Q, a chemolithoheterotrophic sulphur bacterium. Arch. Microbiol. 150: 117–125.
- Greeff, O., Glud, R. N., Gundersen, J., Holby, O. und Jørgensen, B. B. (1998): A benthic lander for tracer studies in the sea bed: *in situ* measurements of sulfate reduction. Cont. Shelf. Res. 18: 1581–1594.
- Grieshaber, M. K. und Völkel, S. (1998): Animal adaptations for tolerance and exploitation of poisonous sulfide. Annual Review of Physiology 60: 33–53.
- Haack, S. K., Garchow, H., Odelson, D. A., Forney, L. J. und Klug, M. J. (1994): Accuracy, reproducibility, and interpretation of fatty acid methyl ester profiles of model bacterial communities. Appl. Environ. Microbiol. 60: 2483–2493.
- Hagen, E. R. und Feistel, R. (1996): Lenses of relative saline deep water in the eastern Gotland Basin? In: Hagen, E. R. (ed.): GOBEX - Summary Report. Warnemünde, Institut für Ostseeforschung Warnemünde. Meereswissenschaftliche Berichte Nr. 19, pp. 34–37.
- Hagen, K. D. und Nelson, D. C. (1996): Organic carbon utilisation by obligately and facultatively autotrophic *Beggiatoa* strains in homogenous and gradient cultures. Appl. Environ. Microbiol. 62: 947–953.
- Hansen, L. B., Finster, K., Fossing, H. und Iversen, N. (1998): Anaerobic methane oxidation in sulfate depleted sediments: effect of sulfate and molybdate additions. Aquat. Microb. Ecol. 14: 195–204.
- Harder, J. (1997): Anaerobic methane oxidation by bacteria employing ¹⁴C-methane uncontaminated with ¹⁴C-carbon monoxide. Mar. Geol. 137: 13–23.
- Hauck, S. und Schink, B. (1999): Anaerobic and aerobic microbial oxidation of ferrous iron. Posterpräsentation VAAM Göttingen 7.3.–10.3.99.
- Heyer, J. (1990): Der Kreislauf des Methans. Mikrobiologie/Ökologie/Nutzung. Akademie-Verlag Berlin. pp. 250.
- Hinrichs, K.-U., Hayes, J. M., Sylva, S. P., Brewer, P. G. und DeLong, E. F. (1999): Methane-consuming archaeobacteria in marine Sediments. Nature 398: 802–805.
- Hoehler, T. M., Alperin, M. J., Albert, D. B. und Martens, C. S. (1994): Field and laboratory studies of methane oxidation in an anoxic marine sediment: evidence for a methanogen-sulfate reducer consortium. Global Biogeochemical Cycles 8 (4): 451–463.
- Horstmann, U. und Hübel, H. (1996): Die Primärproduktion des Phytoplanktons. In: Warnsignale der Ostsee. Lozàn, J. L., Lampe, R., Matthäus, W., Rachor, E., Rumohr, H., von Westernhage, H. (Hrsg.). Parey Buchverlag Berlin.

- Hüttel, M., Forster, S., Klöser, S. und Fossing, H. (1996): Vertical migration in the sediment-dwelling sulfur bacteria *Thioploca* spp. in overcoming diffusion limitation. *Appl. Environ. Microb.* 62: 1863–1872.
- Ingvorsen, K. und Brock, T. D. (1982): Electron flow via sulfate reduction and methanogenesis in the anaerobic hypolimnion of Lake Mendota. *Limnol. Oceanogr.* 27: 559–564.
- Iversen, N. und Blackburn, T. H. (1985): Seasonal rates of methane oxidation in anoxic marine sediments. *Appl. Environ. Microbiol.* 41: 1295–1300.
- Iversen, N. und Jørgensen, B. B. (1985): Anaerobic methane rates at the sulfate-methane transition in marine sediments from Kattegat and Skagerrak (Denmark). *Limnol. Oceanogr.* 30 (5): 944–955.
- Jahnke, R. A., Reimers, C. E. und Craven, D. B. (1990): Intensification of recycling of organic matter at the sea floor near ocean margins. *Nature* 348: 50–54.
- Jannasch, H. W., Nelson, D. C. und Wirsén, C. O. (1989): Massive natural occurrence of unusually large bacteria (*Beggiatoa* sp.) at a hydrothermal deep-sea vent site. *Nature* 342: 834–836.
- Jannasch, H. W. (1995): Microbial Interactions with hydrothermal fluids. In: *Seafloor Hydrothermal Systems: Physical, Chemical, Biological, and Geological Interactions*. American Geophysical Union, USA.
- Janssen, P. H., Schuhmann, A., Bak, F. und Liesack, W. (1996): Disproportionation of inorganic sulfur compounds by the sulfate-reducing bacterium *Desulfocapsa thiozymogenes* gen. nov., sp. nov. *Arch. Microbiol.* 166: 184–192.
- Jensen, D. und Weiß, J. (1994): *Grundlagen der Ionenchromatographie*. DIONEX GmbH, Idstein.
- Jørgensen, B. B. (1977): Bacterial sulfate reduction within reduced microniches of oxidized marine sediments. *Mar. Biol.* 41: 7–17.
- Jørgensen B. B. (1978): A comparison of methods for the quantification of bacterial sulfate reduction in coastal marine sediments. *Geomicrobiology Journal* 1 (1): 29–47.
- Jørgensen B. B. (1982): Mineralisation of organic matter in the sea bed - the role of sulphate reduction. *Nature* 296: 643–645.
- Jørgensen, B. B. (1988): Ecology of the sulphur cycle: Oxidative pathways in sediments. In Cole, J. A. und Ferguson, S. J. (Hrsg.). *The nitrogen and sulfur cycles*. Symp. Soc. Gen. Microbiol. Vol. 42, Cambridge University Press, Cambridge, pp. 31–63.
- Jørgensen, B. B. (1990a): A thiosulfate shunt in the sulfur cycle of marine sediments. *Science* 249: 152–154.
- Jørgensen, B. B. (1990b): The sulfur cycle of freshwater sediments: Role of thiosulfate. *Limnol. Oceanogr.* 35: 1329–1342.
- Jørgensen, B. B. (1996): Material flux in the sediment. pp. 115–135. In: *Coastal and estuarine studies* (Vol. 52). Eutrophication in coastal marine ecosystems. Jørgensen, B. B. und Richardson, K. (eds.). American Geophysical Union, Washington, USA. pp. 273.

- Jørgensen, B. B. (1997): Die Oxidation von H₂S im Meeresboden. Ökologische Bedeutung und Mechanismen. Vortrag im Kolloquium des IfM am 12.12.1997.
- Jørgensen, B. B. und Fenchel, T. (1974): The sulfur cycle of a marine sediment model system. *Mar. Biol.* 24: 189–201.
- Jørgensen, B. B. und Revsbech, N. P. (1983): Colorless sulfur bacteria, *Beggiatoa* spp. and *Thiovulum* spp. in O₂ and H₂S microgradients. *Appl. Environ. Microbiol.* 45: 1261–1270.
- Jørgensen, B. B., Cohen, Y. und Revsbech, N. P. (1988): Photosynthetic potential and light-dependent oxygen consumption in a benthic cyanobacterial mat. *Appl. Environ. Microbiol.* 54: 176–182.
- Jørgensen, B. B., Bang, M. und Blackburn, T. H. (1990): Anaerobic mineralisation in marine sediments from the Baltic Sea–North Sea transition. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 59: 39–54.
- Jørgensen, B. B. und Bak, F. (1991): Pathways and microbiology of thiosulfate transformation and sulfate reduction in a marine sediment (Kattegat, Denmark). *Appl. Environ. Microbiol.* 57: 847–856.
- Jørgensen, B. B. und Gallardo, V. A. (1999): MiniReview: *Thioploca* spp.: filamentous sulfur bacteria with nitrate vacuoles. *FEMS Microb. Ecol.* 28: 301–313.
- Jonsson, P., Carman, R. und Wulff, F. (1990): Laminated sediments in the Baltic - A tool for evaluating nutrient mass balances. *Ambio* 19: 152–158.
- Jonsson, P. (1992): Large scale changes of contaminants in Baltic Sea sediments during the twentieth century. Dissertation Universität Uppsala, Schweden.
- Katajama-Fujimura, Y., Kawashima, I., Tsuzaki, N. und Kuraishi, H. (1984): Physiological characteristics of the facultatively heterotrophic *Thiobacillus* species *Thiobacillus delicatus* nom. rev. emend., *Thiobacillus perometabolis*, and *Thiobacillus intermedius*. *Int. J. Syst. Bacteriol.* 34: 139–144.
- Kelly, D. P. und Wood, A. P. (2000): Reclassification of some species of *Thiobacillus* to the newly designated genera *Acidithiobacillus* gen. nov., *Halothiobacillus* gen. nov. and *Thermithiobacillus* gen. nov. *Int. J. Syst. Evol. Microbiol.* 50: 511–516.
- Kelly, D. P., McDonald, I. R. und Wood, A. P. (2000): Proposal for the reclassification of *Thiobacillus novellus* as *Starkeya novella* gen. nov., comb. nov., in the α -subclass of the Proteobacteria. *Int. J. Syst. Evol. Microbiol.* 50: 1797–1802.
- Köster, M. (1992): Mikrobieller Abbau von organischem Material an Grenzzonen - erläutert an Beispielen von Sedimenten der Nordsee und des Europäischen Nordmeeres. Dissertation der Universität Kiel.
- Köster, M., (1993): Mikrobielle Aktivitäten an Grenzflächen. In: Meyer-Reil, L.-A., Köster, M. (eds) *Mikrobiologie des Meeresbodens*. Gustav Fischer Verlag, Jena, pp. 83.
- Köster, R. (1996): Entstehung der Ostsee. In: G. Rheinheimer (ed.), *Meereskunde der Ostsee*. Springer Verlag, Berlin, 2. Auflage, pp. 12–17.
- Köster, R. und Lemke, W. (1996): Morphologie und Bodenbedeckung. In: G. Rheinheimer (ed.), *Meereskunde der Ostsee*. Springer Verlag, Berlin, 2. Auflage, pp. 34–41.

- Koroleff, F. und Tervo, V. (1984): The concentration of iron in the waters of the Gulf of Bothnia during 1972–1984, with a note on other heavy metals in Baltic waters. In: Kangas, P. und Forsskåhl, M. (eds.) Proceedings of the third Finnish-Swedish seminar on the Gulf of Bothnia. Publications of the Water Research Institute; National Board of Waters and Environment, Helsinki, Finland.
- Krämer, M. und Cypionka, H. (1989): Sulfate formation via ATP sulfurylase in thiosulfate- and sulfite-disproportionating bacteria. *Arch. Microbiol.* 151: 232–237.
- Krekeler, D. und Cypionka, H. (1995): The preferred electron acceptor of *Desulfovibrio desulfuricans* CSN. *FEMS Microbiol. Ecol.* 17: 271–278.
- Kuenen, J. G. und Beudeker, R. F. (1982): Microbiology of thiobacilli and other sulphur oxidizing autotrophs, mixotrophs and heterotrophs. *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* 298: 473–497.
- Kuenen, J. G., de Zwart, J. M. M., Sluis, J. M. R. und Visser, J. M. (1996): Competition and other interaction among aerobic sulfide oxidizing bacteria. In: Fischer, U. und Grieshaber, M. K. (Hrsg.). Processes and structures in marine methane and sulfide biotopes. Shaker Verlag, Aachen, pp. 90–93.
- Kunzendorf, H., Vallius, H., Voss, M. und Brenner, W. (1999): The recent and sub-recent environment reflected in the chemistry and geology of the topmost sediments. Beiträge zur 3rd BASYS Annual Science Conference 20.–22.09.99, Warnemünde.
- Larkin, J. M. und Strohl, W. R. (1983): *Beggiatoa*, *Thiothrix*, and *Thioploca*. *Ann. Rev. Microbiol.* 37: 341–367.
- Larkin, J., Aharon, P. und Henk, M. C. (1994): *Beggiatoa* in microbial mats at hydrocarbon vents in the Gulf of Mexico and warm mineral springs, Florida. *GeoMar. Letters* 14: 97–103.
- Lauterborn, R. (1907): Eine neue Gattung der Schwefelbakterien (*Thioploca schmidlei* nov. gen. nov. spec.) *Ber. Dtsch. Bot. Ges.* 25: 238–242.
- Lee, C., Murray, D. W., Barber, R. T., Buesseler, K. O., Dymond, J., Hedges, J. I., Honjo, S., Manganini, S. J., Marra, J., Moser, C., Peterson, M. L., Prell, W. L. und Wakeham, S. G. (1998): Particulate organic carbon fluxes: complication of results from the 1995 US JGOFS Arabian Sea Process Study. *Deep-Sea Res. II* 45: 2489–2501.
- Lehtonen, K. K. (1995): Geographical variability in the bioenergetic characteristics of *Monoporeia/Pontoporeia* spp. populations from the northern Baltic Sea, and their potential contribution to the benthic nitrogen mineralisation. *Mar. Biol.* 123: 555–564.
- Lein, A. Y., Vaynshteyn, M. B., Namsarayev, B. B., Kashparova, Y. V., Matrosov, A. G. Bondar, V. A. und Ivanov, M. V. (1982): Biogeochemistry of anaerobic diagenesis of recent Baltic Sea sediments. *Geochemistry International* 19: 90–103.
- Lenz, J. (1996): Phytoplankton. In: G. Rheinheimer (ed.), *Meereskunde der Ostsee*. Springer Verlag, Berlin, 2. Auflage, pp. 138–150.
- Levin, L., Gage, J., Lamont, P., Cammidge, L., Martin, C., Patience, A. und Crooks, J. (1997): Infaunal community structure in a low-oxygen, organic-rich habitat on the Oman continental slope, NW Arabian Sea. In: The response of marine organisms to their environments (Hawkins, L. E. und Hutchinson, S. Hrsg.), pp. 223–230. *Proc. 30th Mar. Biol. Symp.*, Univ. Southampton.

- Linke, P., von Mirbach, N., Berner, U. M. und Schmaljohann, R. (submitted): Geochemical and biological manifestations of fluid venting from a canyon cutting through the Makran accretionary wedge off Pakistan. *GeoMar. Let.*
- Löffler, A. (1997): Die Bedeutung von Partikeln für die Spurenelementverteilung in der Ostsee, insbesondere unter dem Einfluß sich ändernder Redoxbedingungen in den zentralen Tiefenbecken. *Meereswissenschaftliche Berichte Nr. 27*, Institut für Ostseeforschung Warnemünde.
- Lovley, D. R., Stolz, J. F., Nord, G. L. und Phillips, E. J. P. (1987): Anaerobic production of magnetite by a dissimilatory iron-reducing microorganism. *Nature* 330: 252–254.
- Lovley, D. R. (1991): Dissimilatory Fe(III) and Mn(IV) Reduction. *Microbiol. Reviews.* 55: 259–287.
- Lovley, D. R. and Phillips, E. J. P. (1986): Organic matter mineralisation with reduction of ferric iron in anaerobic sediments. *Appl. Environ. Microbiol.* 51: 683–689.
- Lovley, D. R. and Phillips, E. J. P. (1987): Rapid assay for microbially reducible ferric iron in aquatic sediments. *Appl. Environ. Microbiol.* 53: 1536–1540.
- Lovley, D. R. and Phillips, E. J. P. (1988): Novel mode of microbial energy metabolism: organic carbon oxidation coupled to dissimilatory reduction of iron or manganese. *Appl. Environ. Microbiol.* 54: 1472–1480.
- Lovley, D. R. und Phillips, E. J. P. (1994): Novel Processes for anaerobic sulfate production from elemental sulfur by sulfate-reducing bacteria. *Appl. Environ. Microbiol.* 59: 2394–2399.
- Lückge, A. (1997): Ablagerung und Frühdiagenese organischen Materials in marinen Hochproduktivitätsgebieten. *Berichte des Forschungszentrums Jülich Nr. 3413*
- Luther, G. W. III, Giblin, A. E. und Varsolona, R. (1985): Polarographic analysis of sulfur species in marine porewaters. *Limnol. Oceanogr.* 30: 727–736.
- Luther, III, G. W. (1991): Pyrite synthesis via polysulfide compounds. *Geochim. Cosmochim. Acta* 55: 2839–2849.
- Luther, III, G. W.; Ferdelmann, T. G., Kostka, J. E., Tsamakis, E. J. und Church, T. M. (1991): Temporal and spatial variability of reduced sulfur species (FeS_2 , SO_3^{2-}) and porewater parameters in salt marsh sediments. *Biogeochemistry* 14: 57–88.
- Marschall, C., Frenzel, P. und Cypionka, H. (1993): Influence of oxygen on sulfate reduction and growth of sulfate reducing bacteria. *Arch. Microbiol.* 159: 168–173.
- Martin, J. H. und Fitzwater, S. E. (1988): Iron deficiency limits phytoplankton growth in the north-east Pacific subarctic. *Nature* 331: 341–343.
- Mason, J. und Kelly, D. P. (1988): Thiosulfate oxidation by obligately heterotrophic bacteria. *Microb. Ecol.* 15: 123–134.
- Matthäus, W. (1996): Temperatur, Salzgehalt und Dichte. In: G. Rheinheimer (ed.), *Meereskunde der Ostsee*. Springer Verlag, Berlin, 2. Auflage, pp. 75–81.

- Matthäus, W., Nehring, D. und Schulz, S. (1996): Trends in der zentralen Ostsee (Arkona-, Bornholm- und Gotlandsee). In: Warnsignale der Ostsee. Lozàn, J. L., Lampe, R., Matthäus, W., Rachor, E., Rumohr, H., von Westernhage, H. (Hrsg.). Parey Buchverlag Berlin.
- Matthäus, W., Nausch, G., Lass, H. U., Nagel, K. und Siegel, H. (1998): Hydrographisch-chemische Zustandseinschätzung der Ostsee 1997. Meereswissenschaftliche Berichte Nr. 29, Institut für Ostseeforschung Warnemünde.
- Matthäus, W., Nausch, G., Lass, H. U., Nagel, K. und Siegel, H. (2000): Hydrographisch-chemische Zustandseinschätzung der Ostsee 1999. Meereswissenschaftliche Berichte Nr. 39, Institut für Ostseeforschung Warnemünde.
- McHatton, S. C., Barry, J. P., Jannasch, H. W. und Nelson, D. C. (1996): High nitrate concentrations in vacuolate, autotrophic marine *Beggiatoa* spp. Appl. Environ. Microbiol. 62: 954–958.
- Millero, F. J. (1991): The oxidation of H₂S in Framvaren Fjord. Limnol. Oceanogr. 36: 1007–1014.
- Millero, F. J., Plese, T. und Fernandez, M. (1988): The dissociation of hydrogen sulfide in seawater. Limnol. Oceanogr. 33: 369–274
- Möller, M. M., Nielsen, L. P. und Jørgensen, B. B. (1985): Oxygen response and mat formation by *Beggiatoa* spp. Appl. Environ. Microbiol. 50: 373–382.
- Muyzer, G., de Wall, E. C. und Uitterlinden, A. G. (1993): Profiling of complex microbial populations by denaturing gradient gel electrophoresis of polymerase chain reaction-amplified genes encoding for 16S rRNA. Appl. Environ. Microbiol. 59: 695–700.
- Nehring, D. (1996): Gase. In: G. Rheinheimer (ed.), Meereskunde der Ostsee. Springer Verlag, Berlin, 2. Auflage, pp. 91–97.
- Nehring, D. und Matthäus, W. (1990): Die hydrographisch-chemischen Bedingungen in der westlichen und zentralen Ostsee von 1979 bis 1988 – ein Vergleich. Aktuelle Trends hydrographischer und chemischer Parameter in der Ostsee, 1958–1989. Meereswissenschaftliche Berichte Nr. 2. Institut für Meereskunde Warnemünde (heute Institut für Ostseeforschung Warnemünde).
- Nehring, D., Matthäus, W. Lass, H.-U. und Nausch, G. (1994): Die hydrographisch-chemischen Bedingungen in der westlichen und zentralen Ostsee im Jahre 1993. Deutsche Hydrographische Zeitschrift 46 (2): 151–162.
- Nehring, D., Matthäus, W. Lass, H.-U., Nausch, G. und Nagel, K. (1995): Hydrographisch-chemische Zustandseinschätzung der Ostsee 1994. Meereswissenschaftliche Berichte Nr. 9, Institut für Ostseeforschung Warnemünde.
- Nehring, D., Matthäus, W., Lass, H.-U., Nausch, G. und Nagel, K. (1996): Hydrographisch-chemische Zustandseinschätzung der Ostsee 1995. Meereswissenschaftliche Berichte Nr. 16, Institut für Ostseeforschung Warnemünde.
- Nelson, D. C. und Jannasch, H. W. (1993): Chemoautotrophic growth of a marine *Beggiatoa* in sulfide-gradient cultures. Arch. Microbiol. 136: 262–269.
- Nelson, D. C., Revsbech, N. P. und Jørgensen, B. B. (1986): Microoxic-anoxic niche of *Beggiatoa* spp.: microelectrode survey of marine and freshwater strains. App. Environ. Microbiol. 52: 161–168.

- Nelson, D. C. (1992): The genus *Beggiatoa*. In: The Prokaryotes (ed. H. Balows *et al.*), 2nd ed., Springer Verlag, Stuttgart, pp. 3171–3180.
- Newton, G.L., Dorian, R., Fahey, R.C. (1981). Analysis of biological thiols: derivatisation with monobromobimane and separation by reverse-phase high-performance liquid chromatography. *Anal. Biochem.* 114: 383–387.
- Niemistö, L. und Voipio, A. (1974): Studies on the recent sediments in the Gotland Deep. *Merentutkimuslait Havsforkningsinst. Skr.* 238: 17–32.
- Nissen, S. (1999): Diversitätsanalyse von Bakteriengemeinschaften der Ostsee mittels molekularbiologischer Methoden. Diplomarbeit aus dem Institut für Meereskunde an der Universität Kiel.
- Olson, D. B., Hitchcock, G. L., Fine, R. A., Warren, B. A. (1993): Maintenance of the low-oxygen layer in the central Arabian Sea. *Deep-Sea Res.* 40: 673–685.
- Olu, K., Lance, S., Sibuet, M., Henry, P., Fiala-Médioni, A. und Dinét, A. (1997): Cold seep communities as indicators of fluid expulsion patterns through mud volcanoes seaward of Barbados accretionary prism. *Deep-Sea Res.* 44: 811–841.
- Otte, S., Kuenen, G., Nielsen, L. P., Paerel, H. W., Zopfi, J., Schulz, H. N., Teske, A., Strothmann, B., Gallardo, V. A. und Jørgensen, B. B. (1999): Nitrogen, carbon, and sulfur metabolism in natural *Thioploca* samples. *Appl. Environ. Microbiol.* 65: 3148–3157.
- Petri, R. (2000): Diversität nitratreduzierender Bakteriengemeinschaften in den Sedimenten der Ostsee und Untersuchungen zur Phylogenie der respiratorischen Nitratreduktase. Dissertation Universität Kiel.
- Petri, R. und Imhoff, J. F. (2000): The relationship of nitrate reducing bacteria on the basis of narH gene sequences and the congruent phylogeny of narH and 16S rDNA based on pure culture studies and analyses of environmental DNA. *Syst. Appl. Microbiol.* 23: 47–57.
- Pfennig, N. und Biebl, H. (1976): *Desulfuromonas acetoxidans* gen. nov. and sp. nov., a new anaerobic, sulfur-reducing, acetate-oxidizing bacterium. *Arch. Microbiol.* 110: 3–12.
- Piker, L. (1995): Dynamik der Sulfatatumung und ihre Bedeutung für die Kohlenstoff-Mineralisierung in Ostsee-Sedimenten. *Berichte aus dem IfM Kiel*, Nr. 276.
- Piker, L., Schmaljohann, R., Imhoff, J.F. (1998): Dissimilatory sulfate reduction and methane production in Gotland Deep sediments (Baltic Sea) during a transition period from oxic to anoxic bottom water (1993–1996). *Aquat. Microb. Ecol.*, 14: 183–193.
- Podgorsek, L. (1998): Oxidative Prozesse des Schwefelzyklus in des Sedimenten der Ostsee. Aerobe, bakterielle Umsetzungen von Thiosulfat. Dissertation, Universität Kiel.
- Podgorsek, L. and Imhoff, J.F. (1999): Tetrathionate production by sulfur oxidizing bacteria and the role of tetrathionate in the sulfur cycle of the Baltic Sea. *Aquat. Mar. Ecol.* 17: 255–265.
- Postgate J. R. (1984): The sulphate-reducing bacteria. 2nd Edn., Cambridge University Press, Cambridge, UK.
- Postma, D. und Jakobsen, R. (1996): Redox zonation: Equilibrium constrains on the Fe(III)/SO₄-reduction interface. *Geochim. Cosmochim. Acta* 60: 3169–3175.

- Press, F. und Siever, R. (1995): Allgemeine Geologie. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, pp. 602.
- Prince, R. C., Stokley, C. E., Haith, C. E. und Jannasch, H. W. (1988): The cytochromes of marine *Beggiatoa*. Arch. Microbiol. 150: 193–196.
- Pyzik, A. J. und Sommer, S. E. (1981): Sedimentary iron monosulfides: kinetics and mechanism of formation. Geochim. Cosmochim. Acta 45: 687–698.
- Qasim, S. Z. (1982): Oceanography of the northern Arabian Sea. Deep-Sea Res. 29: 1041–1062.
- Reichardt, W. (1988): Impact of bioturbation by *Arenicola marina* on microbiological parameters in intertidal sediments. Mar. Ecol. Prog. Ser. 44: 149–158.
- Reimers, C. E., Ruttenberg, K. C., Canfield, D. E., Christiansen, M. B. und Martin, J. B. (1996): Porewater pH and authigenic phases formed in the uppermost sediments of the Santa Barbara Basin. Geochim. Cosmochim. Acta 60: 4037–4057.
- Revsbech, N. P., Jørgensen, B. B. und Blackburn, T. H. (1980): Oxygen in the seabottom measured with a microelectrode. Science 207: 1355–1356.
- Revsbech, N. P., Jørgensen, B. B., Blackburn, T. H. und Cohen, Y. (1983): Microelectrode studies of the photosynthesis and O₂, H₂S and pH profiles of a microbial mat. Limnol. Oceanogr. 28: 1062–1074.
- Rheinheimer, G. (1991): Mikrobiologie der Gewässer. Gustav Fischer Verlag, Jena. 5. Aufl.
- Rheinheimer, G. (1996): Einleitung. In: Meereskunde der Ostsee. G. Rheinheimer (ed.), Springer Verlag, Berlin, 2. Auflage, pp. 1–3.
- Robertson, L. A. und Kuenen, J. G. (1992): The colorless sulfur bacteria. In: The Prokaryotes. 2nd edn. Balows, A., Trüper, H. G., Dworkin, M., Harder, W. und Schleifer, K.-H. (Hrsg.), pp. 386–413. Springer-Verlag, Berlin.
- Roden, E. E. und Lovley, D. R. (1993): Dissimilatory Fe(III) reduction by the marine microorganism *Desulfuromonas acetoxidans*. Appl. Environ. Microbiol. 59: 734–742.
- Roeser, H., cruise participants (1997): F.S. SONNE Cruise Report SO 122, MAKRAN I. Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe. Rep. Arch. Nr. 116643, Hannover.
- Rosselló-Mora, R. A., García-Valdés, E. und Lalucat, J. (1993): Taxonomic relationship between *Pseudomonas perfectomarina* strain ZoBell and *Pseudomonas stutzeri*. Int. Syst. Bacteriol. 43: 852–854.
- Rosselló-Mora, R. A., Lalucat, J., Dott, W. und Kämpfer, P. (1994): Biochemical and chemotaxonomic characterisation of *Pseudomonas stutzeri* genomovars. J. Appl. Bacteriol. 76: 226–233.
- Roy, A. B. und Trudinger, P. A. (1970): The biochemistry of inorganic compounds of sulfur. Cambridge University Press, Cambridge.
- Rumohr, H. (1996): Veränderungen des Lebens am Meeresboden. In: Warnsignale der Ostsee. Lozàn, J. L., Lampe, R., Matthäus, W., Rachor, E., Rumohr, H., von Westernhage, H. (Hrsg.). Parey Buchverlag Berlin.

- Salonen, V. P., Tuulikki, G., Sturm, M., Vuorinen, I. (1992): Crust-freeze sampler cores from two Baltic stations. *Meereswiss. Ber. Inst. Ostseeforsch. Warnemünde* 4:129-131.
- Santschi, P., Höhener, P., Benoit, G. und Buchholtz-ten Brink, M. (1990): Chemical processes at the sediment-water interface. *Mar. Chem.* 30: 269-315.
- Schedel, M. und Trüper, H. G. (1980): Anaerobic oxidation of thiosulfate and elemental sulfur in *Thiobacillus denitrificans*. *Arch. Microbiol.* 124: 205-210.
- Scheffer, F. und Schachtschabel, P. (1998): Lehrbuch der Bodenkunde. 14. Auflage, Enke Verlag, Stuttgart.
- Schinke, H. (1996): Zu den Ursachen von Salzwassereintrüben in die Ostsee. *Meereswissenschaftliche Berichte Nr. 12*, Institut für Ostseeforschung Warnemünde.
- Schinke, H. und Matthäus, W. (1998): On the causes of major Baltic inflows - an analysis of long time series. *Cont. Shelf Res.* 18: 67-97.
- Schippers, A. und Jørgensen, B. B. (2001): Oxidation of pyrite and iron sulfide by manganese dioxide in marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 65: 915-922.
- Schlegel, H. G. (1992): Allgemeine Mikrobiologie. 7. Auflage, Thieme Verlag Stuttgart, pp. 634.
- Schmaljohann, R. (1993): Mikrobiologische Aspekte von Fluid- und Gasaustritten. In: Mikrobiologie des Meeresbodens. Meyer-Reil, L.-A. und Köster, M. (eds). Gustav Fischer Verlag, Jena, pp. 221-252.
- Schmaljohann, R., Piker, L., Imhoff, J.F. (1998): The distribution of methane and hydrogen sulfide in basin sediments of the central and southern Baltic Sea. *Meyniana* 50: 191-211.
- Schmaljohann, R., Drews, M., Walter, S., Linke, P., von Rad, U. und Imhoff, J. F. (2001): Oxygen-minimum zone sediments in the northeastern Arabian Sea off Pakistan: a habitat for the bacterium *Thioploca*. *Mar. Ecol. Progr. Ser.* 211: 27-42.
- Schmidt, T. M., Arieli, B., Cohen, Y., Padna, E. und Strohl, W. (1987): Sulfur metabolism in *Beggiatoa alba*. *Journ. Bacteriol.* 169: 5466-5472.
- Schneider, A. und Imhoff, J. F. (1996): Role of nitrate in the oxidation of reduced sulfur compounds in sediments of the Baltic Sea. In: Fischer, U. und Grieshaber, M. K. (Hrsg.). Processes and structures in marine methane and sulfide biotopes. Shaker Verlag, Aachen, pp. 87-89.
- Schulz, H. N., Jørgensen, B. B., Fossing, H. A. und Ramsing, N. B. (1996): Community structure of filamentous, sheath-building sulfur bacteria *Thioploca* spp., off the coast of Chile. *Appl. Environ. Microbiol.* 62: 1855-1862.
- Schulz, H. N., Brinkhoff, T., Ferdelmann, T. G., Hernández Mariné, Teske, A. und Jørgensen, B. B. (1999): Dense populations of a giant sulfur bacterium in Namibian shelf sediments. *Science* 284: 493-495.
- Scott, K. M. und Fisher, C. R. (1995): Physiological ecology of sulfide metabolism in hydrothermal vent and cold seep vesicomid clams and vestimentiferan tub worms. *American Zoologist* 35: 102-111.

- Sibuet, M. und Olu, K. (1998): Biogeography, biodiversity and fluid dependence of deep-sea cold-seep communities at active and passive margins. *Deep-Sea Res.* 45: 517–567.
- Sievert, S. M., Wirsen, C. O., Teske, A. P. und Taylor, C. D. (2001): Filamentous sulfur production at oxic-anoxic interfaces by novel sulfide oxidizers on a cosmopolitan scale. ASLO (American Society of Limnology and Oceanography)-Meeting of Aquatic Science in Albuquerque, New Mexico, USA. 12–16.02.2001, Abstracts. <http://www.aslo.org/albuquerque2001>.
- Sinha, D. B. und Walden, C. C. (1966): Formation of polythionates and their interrelationship during oxidation of thiosulfate by *Thiobacillus ferrooxidans*. *Canadian Journal of Microbiology* 12: 1041–1054.
- Sivkov, V., Zhurov, Y., Kuleshov, A., Emeis, K.-Ch. und Endler, R. (1998): Studies on suspended matter. Observation of the nepheloid layer in the Gotland Deep (August 1994). In: Gotland Basin experiment (GOBEX). *Meereswissenschaftliche Berichte* 1998 Nr. 34, Institut für Ostseeforschung Warnemünde.
- Skyring, G. W. (1987): Sulfate reduction in coastal ecosystems. *Geomicrobiol. J.* 5: 295–374.
- Sørensen, J., Jørgensen, B. B. und Revsbech, N. P. (1979): A comparison of oxygen, nitrate, and sulfate respiration in coastal marine sediments. *Microb. Ecol.* 5: 105–115.
- Sørensen, J. und Jørgensen, B. B. (1987): Early diagenesis in sediments from Danish coastal waters: microbial activity and Mn-Fe-S geochemistry. *Geochim. Cosmochim. Acta* 51: 1583–1590.
- Sommer, U. (1998): *Biologische Meereskunde*. Springer Verlag, pp. 475.
- Sorokin, D. Y., Lysenko, A. M. und Mityushina, L. L. (1996): Isolation and characterisation of alkaliphilic chemoorganoheterotrophic bacteria oxidizing reduced inorganic sulfur compounds to tetrathionate. *Microbiology*. 65: 326–338. (Übersetzt aus *Mikrobiologiya*).
- Sorokin, D. Y. (1996): Oxidation of sulfide and elemental sulfur to tetrathionate by chemoorganoheterotrophic bacteria. *Microbiology* 65: 1–5. (Übersetzt aus *Mikrobiologiya*).
- Sorokin, D. Y., Teske, A., Robertson, L. A., Kuenen, J. G. (1999): Anaerobic oxidation of thiosulfate to tetrathionate by obligately heterotrophic bacteria, belonging to the *Pseudomonas stutzeri* group. *FEMS Microbiol. Ecol.* 30: 113–123.
- Stefess, G. C. und Kuenen, J. G. (1989): Factors influencing elemental sulphur production from sulphide or thiosulfate by autotrophic thiobacilli. VAAM-, DGHM-, NVvM- Frühjahrstagung 1989, Marburg, Abstract P 195. *Forum Mikrobiologie* 12: 92.
- Steudel, R., Holdt, G., Göbel, T. und Hazeu, W. (1987): Chromatographic separation of higher polythionates $S_nO_6^{2-}$ ($n = 3 \dots 22$) and their detection in cultures of *Thiobacillus ferrooxidans*; molecular composition of bacterial sulfur excretions. *Angew. Chem.* 99: 143–146.
- Stookey, L. (1970): Ferrozine - a new spectrophotometric reagent for iron. *Anal. Chem.* 42: 779–786.
- Straub, K., Benz, M. und Schink, B. (2001): Iron metabolism in anoxic environments at near neutral pH. *FEMS Microbiol. Ecol.* 34: 181–186.
- Suess, E. (1979): Mineral phases formed in anoxic sediments by microbial decomposition of organic matter. *Geochim. Cosmochim. Acta* 43: 339–352.

- Suess, E., Bohrmann, G., Huene, R. V., Linke, P., Wallmann, K., Lammers, S., Sahling, H., Winckler, G., Lutz, R. A. und Orange, D. (1998): Fluid venting in the Aleutian subduction zone. *J. Geophys. Res.* 103 B2: 2597–2614.
- Suess, E., Torres, M., Bohrmann, G., Collier, R., Greinert, J., Linke, P., Rehder, G., Trehu, A., Wallmann, K., Winckler, G., und Zuleger, E. (1999). Gas hydrates destabilization: Enhanced dewatering, benthic material turnover and large methane plumes at the Cascadia margin: *Earth and Planetary Science Letters* 170: 1–15.
- Sundby, B., Anderson, L. G., Hall, P. O. J., Iverfeld, Å., Rutgers van der Loeff, M. M. und Westerlund, S. F. G. (1982): The effect of oxygen on release and uptake of cobalt, manganese, iron and phosphate at the sediment-water interface. *Geochim. Cosmochim. Acta* 50: 1281–1288.
- Sunthhof, A., Jennerjahn, T. C., Schäfer, P. und Ittekkot, V. (2000): Nature of organic matter in surface sediments from Pakistan continental margin and the deep Arabian Sea: amino acids. *Deep-Sea Res.* 47: 329–351.
- Suzuki, I., Chan, C. W. und Takeuchi, T. L. (1992): Oxidation of elemental sulfur to sulfite by *Thiobacillus thiooxidans* cells. *Appl. Environ. Microbiol.* 58: 3767–3769.
- Sweerts, J.-P. R. A., De Beer, D., Nielsen, L. P., Verdouw, H., Van den Heuvel, J. C., Cohen, Y. und Cappenberg, T. E. (1990): Denitrification by sulphur oxidizing *Beggiatoa* spp. mats on freshwater sediments. *Nature* 344: 762–763.
- Taylor, C. D. und Wirsén, C. O. (1997): Microbiology and ecology of filamentous sulfur formation. *Science* 277: 1483–1485.
- Taylor, C. D., Wirsén, C. O. und Gaill, F. (1999): Rapid microbial production of filamentous sulfur mats at hydrothermal vents. *Appl. Environ. Microbiol.* 65: 2253–2255.
- Teske, A., Ramsing, N. B., Küver, J. und Fossing, H. (1995): Phylogeny of *Thiopolca* and related filamentous sulfide-oxidizing bacteria. *System. Appl. Microbiol.* 18: 517–526.
- Teske, A., Sogin, M. L., Nielsen, L. P. und Jannasch, H. W. (1999): Phylogenetic Relationship of large marine *Beggiatoa*. *System. Appl. Microbiol.* 22: 39–44.
- Thamdrup, B., Finster, K., Hansen, J. W. und Bak, F. (1993): Bacterial disproportion of elemental sulfur coupled to chemical reduction of iron and manganese. *Appl. Environ. Microbiol.* 59: 101–108.
- Thamdrup, B., Fossing, H. und Jørgensen, B. B. (1994a): Manganese, iron and sulfur cycling in a coastal marine sediment, Aarhus Bay, Denmark. *Geochim. Cosmochim. Acta* 58:5115–5129.
- Thamdrup, B., Finster, K., Fossing, H., Würgler, J. und Jørgensen, B. B. (1994b): Thiosulfate and sulfite distribution in porewater of marine sediments related to manganese, iron, and sulfur geochemistry. *Geochim. Cosmochim. Acta* 58: 67–73.
- Thamdrup, B. und Canfield, D. E. (1996): Pathways of carbon oxidation in continental margin sediments off central Chile. *Limnol. Oceanogr.* 41: 1629–1650.
- Thode-Andersen, S. und Jørgensen, B. B. (1989): Sulfate reduction and the formation of ³⁵S-labeled FeS, FeS₂, and S⁰ in coastal marine sediments. *Limnol. Oceanogr.* 34: 793–806.

- Tuomainen, K., Ilus, E. und Taipale, T. K. (1984): Long-lived radionuclides in the sediments of the Gulf of Bothnia. In: Kangas, P. und Forsskåhl, M. (eds.) Proceedings of the third Finnish-Swedish seminar on the Gulf of Bothnia. Publications of the Water Research Institute; National Board of Waters and Environment, Helsinki, Finland.
- Troelsen, H. und Jørgensen, B. B. (1982): Seasonal dynamics of elemental sulfur in two coastal sediments. *Estuarine Coast. Shelf Sci.* 15: 255–266.
- Tuttle, J. H. und Jannasch, H. W. (1972): Occurrence and types of thiobacillus-like bacteria in the sea. *Limnol. Oceanogr.* 17: 532–543.
- Tuttle, J. H. und Jannasch, H. W. (1973): Sulfide and thiosulfate-oxidizing bacteria in anoxic marine sediments. *Mar. Biol.* 20: 64–70.
- Van den Ende, F. P. (1997): Microbial ecology of oxygen-sulfid interfaces in marine benthic ecosystems. Dissertation, Universität Groningen, Holland.
- Van den Ende, F. und Gemerden, H. van (1993): Sulfide oxidation under oxygen limitation by a *Thiobacillus thioparus* isolated from a marine microbial mat. *FEMS Microbiol. Ecol.* 13: 69–78.
- Vairavamurthy, A. und Mopper, K. (1987): Geochemical formation of organosulphur compounds (thiols) by addition of H₂S to sedimentary organic matter. *Nature* 329: 623–625.
- Vermeiren, H., Willems, A., Schoofs, G., De Mot, R., Keijers, V., Hai, W. und Vanderleyden, J. (1999): The rice inoculant strain *Alkaligenes faecalis* A15 is a nitrogen-fixing *Pseudomonas stutzeri*. *System. Appl. Microbiol.* 22: 215–224.
- Visscher, P. T., Prins, R. A., Gemerden, H. van (1992a): Rates of sulfate reduction and thiosulfate consumption in a marine microbial mat. *FEMS Microbiol. Ecol.* 86: 283–294.
- Visscher, P. T., van den Ende, F. P., Schaub, B. E. M. und Gemerden, H. van (1992b): Competition between anoxygenic phototrophic bacteria and colorless sulfur bacteria in a microbial mat. *FEMS Microbiol. Ecol.* 101: 51–58.
- Von Mirbach, N. (2000): Sulfidaufnahme von *Calyptogena pacifica* im Vergleich mit geochemischen Untersuchungen in Cold Seep Sedimenten vor Makran und West-Java. Dissertation Universität Kiel.
- Von Rad, U. und Shipboard Scientific Party (1994): PAKOMIN - Influence of the oxygen minimum zone on the sedimentation at the upper continental slope off Pakistan (NE Arabian Sea). Cruise SO-90 with R.V. SONNE. - Cruise Report, Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Rep. Arch. Nr. 111987, Hannover, pp. 185.
- Von Rad, U., Schulz, H. und SONNE 90 scientific party (1995): Sampling the oxygen minimum zone off Pakistan: glacial-interglacial variations of anoxia and productivity (preliminary results, Sonne 90 Cruise). *Marine Geol.* 125(1–2): 7–19.
- Von Rad, U., Rösch, H., Berner, U., Geyh, M., Marchig, V. und Schulz, H. (1996): Authigenic carbonates derived from oxidized methane vented from the Makran accretionary prism off Pakistan. *Marine Geol.* 136: 55–77.

- Von Rad, U., Doose, H. und SONNE 130 scientific party (1998): Makran II: The Makran accretionary wedge off Pakistan: tectonic evolution and fluid migration (Part 2). Cruise Report and Preliminary Results. Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Rep. Arch. Nr. 117368, Hannover.
- Von Rad, U., Schaaf, M., Michels, K. H., Schulz, H., Berger, W. H. und Sirocko, F. (1999): A 5000-yr record of climate change in varved sediments from the oxygen minimum zone off Pakistan, northwestern Arabian Sea. *Quaternary Research* 51: 39–53.
- Von Rad, U., Berner, U., Delisle, G., Doose-Rolinski, H., Fechner, N., Linke, P., Lückge, A., Roeser, H. A., Schmaljohann, R., Wiedicke, M. und SONNE 122/130 Scientific Parties (2000): Gas and fluid venting at the Makran accretionary wedge off Pakistan. *GeoMar. Letters* 20: 10–19.
- Von Stackelberg, U. (1972): Faziesverteilung in Sedimenten des indisch-pakistanischen Kontinentalrandes (Arabisches Meer). „Meteor“ Forschungsergebnisse, Reihe C Nr. 9: 1–73.
- Wallmann, K., Linke, P., Suess, E., Sahling, H., Schlüter, M., Dählmann, A., Lammers, S., Greinert, J. und von Mirbach, N. (1997): Quantifying fluid flow, solute mixing, and biogeochemical turnover at cold vents of the eastern Aleutian subduction zone. *Geochim. Cosmochim. Acta* 61 (24): 5209–5219.
- Wattenberg, H. (1949): Entwurf einer natürlichen Einteilung der Ostsee. *Kieler Meeresforschung* 6: 10–15.
- Weber, W. und Bagge, O. (1996): Belastungen durch die Fischerei. In: Warnsignale der Ostsee. Lozàn, J. L., Lampe, R., Matthäus, W., Rachor, E., Rumohr, H., von Westernhage, H. (Hrsg.). Parey Buchverlag Berlin.
- Wentzien, S., Sand, W., Albertsen, A. und Steudel, R. (1994): Thiosulfate and tetrathionate degradation as well as biofilm generation by *Thiobacillus intermedius* und *Thiobacillus versutus* studied by microcalorimetry, HPLC, and ion-pair chromatography. *Arch. Microbiol.* 161: 116–125.
- Westrich, J. T. und Berner, R. A. (1984): The role of sedimentary organic matter in bacterial sulfate reduction: The *G* model tested. *Limnol. Oceanogr.* 29: 236–249.
- Whitcomb, J. H., Delaune, R. D. und Patrick, W. H. Jr. (1989): Chemical oxidation of sulfide to elemental sulfur: its possible role in marsh energy flow. *Marine Chemistry* 26: 205–214.
- Whiticar, M. J. und Faber, E. (1986): Methane oxidation in sediment and water column environments - isotope evidence. In: Leythaeuser, D. and Rullkötter, J. (eds., 1985): *Advances in Organic Geochemistry*, pp. 759 – 768.
- Widdel, F. (1988): Microbiology and ecology of sulfate- and sulfur-reducing bacteria. In: *Biology of anaerobic microorganisms* (ed. A. J. B. Zehnder), John Wiley & Sons, New York, pp. 469–585.
- Widdel, F. und Hansen, T. A. (1991): The dissimilatory sulfate- and sulfur-reducing bacteria. In: *The Prokaryotes* (ed. H. Balows et al.), 2nd ed., Springer Verlag, Stuttgart, pp. 583–624.
- Wilkin, R. T. und Barnes, H. L. (1996): Pyrite formation by reactions of iron monosulfides with dissolved inorganic and organic sulfur species. *Geochim. Cosmochim. Acta* 60: 4167–4179.

- Witte, U., Pfannkuche, O., Cremer, A., Sahling, H., Rickert, D., Linke, P. und Boetius, A. (2000): Biogeochemistry of gas-hydrate bearing sediments at the Cascadia subduction zone off Oregon. Abstract. Statusseminar „Meeresforschung mit FS Sonne“, 14.–16.3.2001, Hannover.
- Woese, C. R. und Fox, G. R. (1977): Phylogenetic structure of the procaryotic domain: the primary kingdoms. *Pro. Natl. Acad. Sci. USA* 74: 5088–5090.
- Wolf, G. (1972): Salzwassereinbrüche im Gebiet der westlichen Ostsee. *Beiträge zur Meereskunde*, Berlin, 29: 67–77.
- Wright, J. und Colling, A. (1995): *Seawater: its composition, properties and behaviour*. Pergamon, Walton Hall.
- Wulff, F. und Rahm, L. (1988): Long-term, seasonal and spatial variations of nitrogen, phosphorus and silicate in the Baltic: An overview. *Mar. Env. Res.* 26: 19–37.
- Wyrski, K. (1973): Physical oceanography of the Indian Ocean. In: *The biology of the Indian Ocean*. (Zeitzschel, B., ed). Springer-Verlag, Berlin, pp. 18–36.
- Wyss, O., Neumann, M. G. und Socolofsky, M. D. (1961): Development and germination of the *Azotobacter* cyst. *J. Biophys. Biochem. Cytol.* 10: 555.
- Yao, W. und Millero, F. J. (1996): Oxidation of hydrogen sulfide by hydrous Fe(III)oxides in seawater. *Marine Chemistry* 52: 1–16.
- Young, K., B. und Harvey, H. H. (1992): Geochemistry of Mn and Fe in lake sediments in relation to the acidity. *Limnol. Oceanogr.* 37: 603–613.
- Zhang, J.-Z. und Millero, F. J. (1993): The products from the oxidation of H₂S in seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta* 57: 1705–1718.
- Zatsepina, O. Y. und Buffett, B. A. (1998): Thermodynamic conditions for the stability of gas hydrate in the seafloor. *Journal of Geophysical Research* 103 (B10): 24127–24139.
- Zumft, W. G. (1992): The denitrifying procaryotes. In: *The Prokaryotes*. Vol. 1. Balows, A., Trüper, H. G., Dworkin, M., Harder, W. und Schleifer, K.-H. (Hrsg.), pp. 554–582. Springer-Verlag, Berlin.

Anhang

Kartenverzeichnis

Die Karte der Ostsee im Kapitel 2.2 (Abbildung 6) und die Karte mit der Lage der Untersuchungsstandorte im Gotlandtief (Abbildung 7) stammen aus:

<http://aquarius.geomar.de/cgi-bin/map-cpi-de.pl>

Die topographische Karte des Arabischen Meeres (Abbildung 2) im Kapitel 1.1 stammt aus:

<http://topex-www.jpl.nasa.gov/science/science.htm>

des NOAA Laboratory for Satellite Altimetry.

Tabellen und Abbildungen

Spalte Probe	Probe- nahme	A		B		C		D		E		F		G		H		I		J		K		L		M		N									
		Sulfat mM	1 cm	Sulfat mM	32 cm	Sulfat mM	B - A	Sulfat % C	Sulfat % A	Sulfat % C von A	Mittelwert D	Sulfat Stabw. von	Mittelwert C	Sulfid µM	0-32cm Mittel	Mittelwert I	Sulfid µM	0-32cm Mittel	Mittelwert I	Sulfid Stabw. von	Mittelwert I	Sulfid µM	0-32cm Mittel	Mittelwert L	Sulfid Stabw. von	Mittelwert L	Sulfid Stabw. von	Mittelwert L									
AL93	Okt 96	8,65	1,36	7,29	84,28																																
	Apr 97	10,00	1,60	8,40	84,00																																
	Jun 97	9,80	1,84	7,96	81,22																																
	Okt 98	6,80	0,90	5,70	86,36																																
BY15a	Okt 96	10,80	8,01	2,79	25,83																																
	Apr 97	10,90	7,65	3,25	29,82																																
	Jun 97	10,40	7,50	2,90	27,88																																
	Okt 98	6,80	5,35	1,45	21,32																																
BY15	Apr 97	10,30	6,00	4,30	41,75																																
	Okt 98	7,90	5,10	2,80	35,44																																
F80	Apr 97	8,70	0,55	8,15	93,68																																
	Okt 98	7,00	0,24	6,76	96,57																																
LL17	Apr 97	8,90	0,14	8,76	98,43																																
	Jul 97	6,60	0,05	6,55	99,24																																
	Okt 98	5,00	0,20	4,80	96,00																																
BY4b	Okt 98	9,10	0,59	8,51	93,52																																
GF2	Apr 97	6,30	1,60	4,70	74,60																																
	Jul 97	7,10	1,20	5,90	83,10																																
	Okt 98	3,70	0,14	3,56	96,22																																
JML	Apr 97	8,10	2,00	6,10	75,31																																
	Jul 97	6,50	2,90	3,60	55,38																																
	Okt 98	3,90	0,20	3,70	94,87																																
SR5	Apr 97	5,60	1,30	4,30	76,79																																
	Okt 98	3,70	1,30	2,40	64,86																																

Tabelle A1. Spalten A bis H: Sulfatabnahme zu jedem Probenahmezeitpunkt (Spalte C) vom obersten beprobten Sedimenthorizont (Spalte A) bis in 32 cm Tiefe (Spalte B) absolut (Spalte C) und in Prozent (Spalte D) sowie für jeden Standort dazu der Mittelwert (absolut: Spalte G, in Prozent: Spalte E) und die Standardabweichung (Spalten F und H). **Spalten I bis K:** Für jeden Probenahmezeitpunkt der Mittelwert der Sulfidkonzentration im gesamten Sedimenthorizont von 0 bis 32 cm Tiefe (Spalte I), für jeden Standort dazu der Mittelwert (Spalte J) und die Standardabweichung (Spalte K). **Spalten L bis N:** Für jeden Probenahmezeitpunkt der Mittelwert der Thiosulfatkonzentration im gesamten Sedimenthorizont von 0 bis 32 cm Tiefe (Spalte L), für jeden Standort dazu der Mittelwert (Spalte M) und die Standardabweichung (Spalte N).

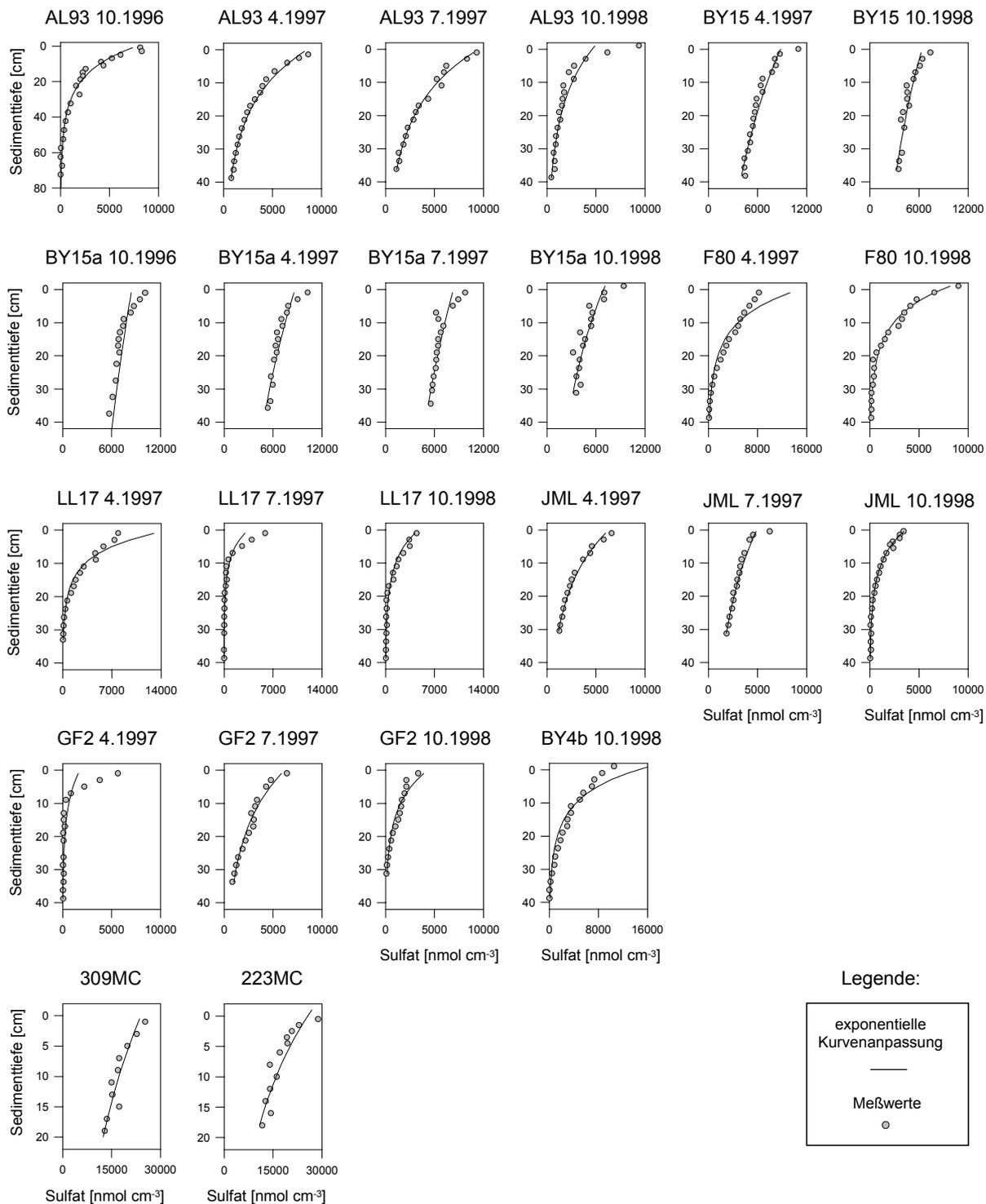


Abbildung A1. Vergleich der empirischen Sulfatkonzentrationen (Punkte) mit der durch lineare Regression der logarithmierten Werte erstellten exponentiellen Kurvenanpassung (durchgehende Linie), die für Berechnungen der Sulfatreduktionsraten anhand des Diffusionsmodells von BERNER (1964) in Kapitel 7.12 verwendet wurde.

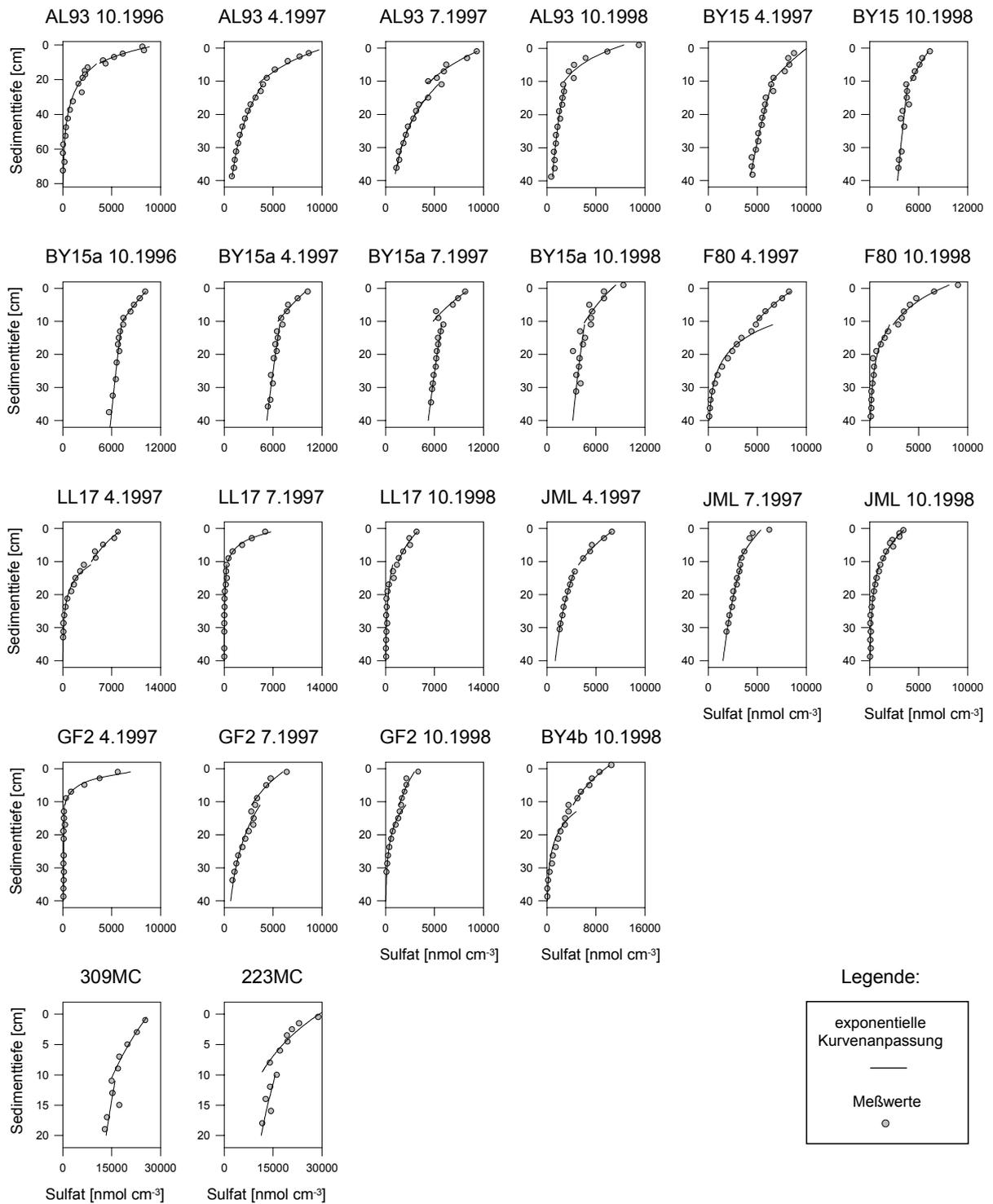


Abbildung A2. Vergleich der empirischen Sulfatkonzentrationen (Punkte) mit der durch lineare Regression der logarithmierten Werte erstellten exponentiellen Kurvenanpassung (durchgehende Linie), die für Berechnungen der Sulfatreduktionsraten anhand des zwei-Schicht-Modells in Anlehnung an JØRGENSEN (1978) und BERNER (1980) in Kapitel 7.12 verwendet wurde.

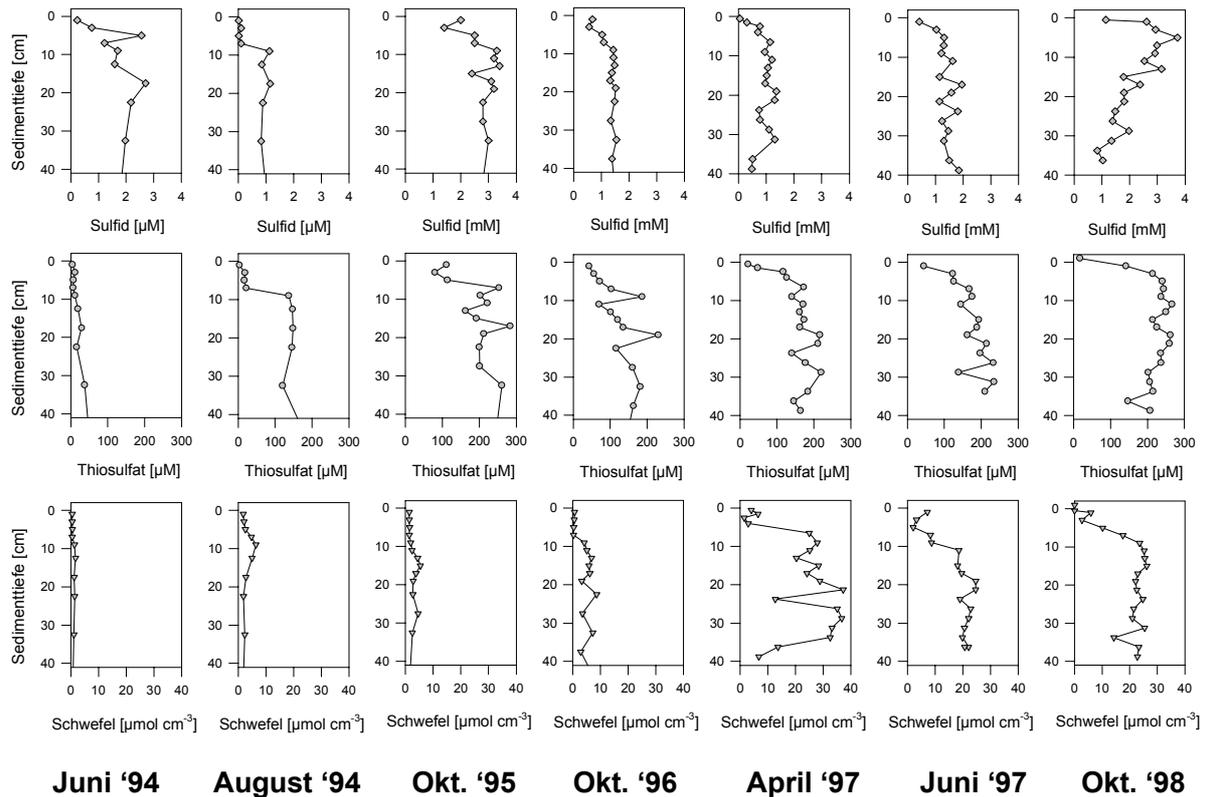


Abbildung A3. Zeitreihe der Konzentrationen von Sulfid, Thiosulfat und Elementarschwefel (Schwefel) im Sedimenttiefenprofil der Station AL93 im zentralen Gotlandtief. Die Daten der Probenahmen Juni 1994, August 1994 und Oktober 1995 sind der Arbeit von PODGORSEK (1998) entnommen.

Datentabellen

Meßwerte der Sediment- und Porenwasseranalysen sowie der Sulfatreduktionsraten (SRR). Die Sedimenttiefe wird als mittlere Tiefe der beprobten Schichten angegeben (beispielsweise entspricht die Angabe „3 cm“ der beprobten Schicht von 2 bis 4 cm). Der Wassergehalt (WG) wird in Prozent vom Sedimentfrischgewicht und der Glühverlust (Glühv.) in Prozent vom Trockengewicht (TG) angegeben.

Sedimente im Arabischen Meer

288MC April 1998							
TiefeEh	Eh	pH	Tiefe	H2S	SO4	NO3	PO4
cm	mV		cm	μM	mM	μM	μM
0,00	503,00	7,61	1,00	0,00	29,73	2,06	0,00
1,00	496,00	7,55	3,00	0,00	30,65	0,00	9,42
2,00	451,00	7,43	5,00	0,00	29,01	0,00	7,10
3,00	391,00	7,35	7,00				
4,00	367,00	7,31	8,00	0,00	31,71	0,00	7,66
5,00	350,00	7,28	11,00				
6,00	330,00	7,25	12,50	0,00	29,76	0,00	12,55
7,00	314,00	7,24	15,00				
8,00	302,00	7,24	17,50	0,00	31,38	0,00	14,32
9,00	294,00	7,24					
10,00	286,00	7,25					
11,00	275,00	7,26					
12,00	268,00	7,26					
13,00	262,00	7,27					
14,00	255,00	7,27					
15,00	250,00	7,28					
16,00	244,00	7,28					
17,00	238,00	7,29					
18,00	232,00	7,30					
19,00	229,00	7,30					
20,00	220,00	7,30					

309MC April 1998														
TiefeEh	Eh	pH	Tiefe	H2S	SO4	S2O3	NO3	PO4	S tot red	SRR	S°	WG	Glühv.	Fe ges
cm	mV		cm	μM	mM	μM	μM	μM	$\mu\text{mol/cm}^3$	nmol/cm ² /h	$\mu\text{mol/cm}^3$	%	%	mmol/cm ³
0,00	431,00	7,44	0,50						0,50	193,52				
0,50	360,00		1,00	0,00	34,59	0,00	7,06	29,03			0,24	73,25	14,34	0,19
1,00	336,00	7,43	1,50						1,06	81,90				
2,00	319,00	7,39	2,00											
3,00	301,00	7,42	2,50						0,93	38,00				
4,00	284,00	7,52	3,00	0,00	32,79	0,00	6,78	20,75			0,18	69,40	14,61	0,22
5,00	262,00	7,60	3,50						1,88	29,41				
6,00	239,00	7,68	4,00											
7,00	237,00	7,73	4,50						2,01	24,88				
8,00	242,00	7,76	5,00	0,00	31,13	0,00	4,80	21,13			0,74	63,77	13,71	0,28
9,00	243,00	7,77	5,50						3,27	75,52				
10,00	243,00	7,77	6,00											
11,00	265,00	7,76	6,50						2,29	22,60				
12,00	269,00	7,75	7,00	0,00	26,80	0,00	4,23	15,98			5,02	64,68	14,10	0,27
13,00	271,00	7,74	7,50						7,17	24,94				
14,00	272,00	7,73	8,00											
15,00	269,00	7,73	8,50						8,26	24,40				
16,00	269,00	7,71	9,00	0,00	24,61	0,00	7,83	12,87			7,96	68,95	14,27	0,24
17,00	270,00	7,69	9,50						8,92	36,10				
18,00	270,00	7,68	10,00											
19,00	270,00	7,67	10,50						8,69	99,59				
20,00	271,00	7,67	11,00	0,00	22,90	0,00	0,00	18,97			3,79	65,57	13,43	0,30
			11,50						7,60	53,40				
			12,00											
			12,50						5,46	36,15				
			13,00	0,00	24,94	0,00	5,00	23,61			3,87	61,34	13,33	0,34
			13,50						7,41	22,15				
			14,00											
			14,50						9,98	18,29				
			15,00	0,00	27,09	0,00	8,44	30,28			3,50	64,08	14,34	0,28
			15,50						16,67	38,99				
			16,00											
			16,50						17,41	37,90				
			17,00	0,00	22,22	0,00	0,00	32,74			2,17	61,04	13,96	0,31
			17,50						14,49	55,01				
			18,00											
			18,50						17,48	49,23				
			19,00	0,00	22,05	0,00	13,00	21,83			3,20	58,72	13,65	0,35
			19,50						9,98	50,57				
			20,00											

223MC April 1998												
Tiefe	Eh	pH	H2S	SO4	S2O3	NO3	S tot red	SRR	S°	WG	Glühv.	Fe ges
cm	mV		µM	mM	µM	µM	µmol/cm³	nmol/cm³/h	µmol/cm³	%	%	mmol/cm³
-1,00	341,00				0,00	23,67						
0,50			0,00	34,01	0,00	23,44	1,01	57,28	1,42			
0,00	340,00	7,48										
1,00	255,00	7,46	0,00							67,10	13,07	0,24
1,50				34,30	0,00	4,46	7,38	41,97	4,68			
2,00	232,00	7,35										
2,50			0,55	32,63	0,00	3,34	8,08	65,00	5,68			
3,00	225,00	7,37								60,04	11,95	0,23
3,50			0,73	32,11	0,00	2,39	6,39	59,74	2,77			
4,00	219,00	7,44										
4,50			0,73	34,41	0,00	3,28	0,66	18,34	1,70			
5,00	213,00	7,51								56,61	11,74	0,37
5,50							7,28	48,73				
6,00	210,00	7,57	1,65	31,87	0,00	2,92			2,49			
6,50							6,87	44,23				
7,00	197,00	7,66								53,81	11,73	0,39
7,50							4,07	47,06				
8,00	190,00	7,71	0,00	30,20	0,00	3,24			2,99			
8,50							1,17	32,52				
9,00	188,00	7,79								46,62	11,18	0,45
9,50							9,57	49,34				
10,00	186,00	7,84	0,46	31,30	0,00	2,92			2,28			
10,50							6,43					
11,00	175,00	7,88								51,55	11,96	0,43
11,50							6,95	32,33				
12,00	180,00	7,93	0,00	30,17	0,00	1,93			2,33			
12,50							3,31	48,18				
13,00	180,00	7,98								44,81	11,55	0,45
13,50							16,71	43,95				
14,00	174,00	8,01	0,00	28,61	0,00	3,76			2,33			
14,50							16,58	90,59				
15,00	180,00	8,07								49,17	11,59	0,48
15,50							15,26	70,93				
16,00	180,00	8,06	9,07	29,20	6,42				1,46			
16,50							62,07	51,59				
17,00	105,00	8,01								44,12	10,87	0,59
17,50							79,78	32,44				
18,00	50,00	7,98	18,59	27,82	6,18	1,24			0,85			
18,50							77,74	26,44				
19,00	3,00	7,92								36,39	10,79	0,69
19,50							80,15	56,82				
20,00	-23,00	7,87	8,15		13,54				0,40			

302GA April 1998 /			302GA Ref April 1998				S tot red	SRR	S°	TG
Tiefe	Eh	pH	SO4	S2O3	NO3	PO4	µmol/cm³	nmol/cm³/h	µmol/cm³	g/cm³
cm	mV		mM	µM	µM	µM				
0,50							81,79	281,66		0,94
1,00	246,00	8,30								
1,00			30,83	0,00	26,25	0,00			0,07	
1,50							53,07	113,32		1,14
2,00	-18,00	7,80								
2,50							82,66	119,43		1,37
3,00	-88,00	7,72								
3,50							84,49	133,55		1,37
4,00	-108,00	7,70								
4,50							80,26	233,36		1,28
5,00	-118,00	7,70								
6,00	-123,00	7,70								
7,00	-127,00	7,69								
7,50			14,83	193,82	72,05	19,91	79,67		14,88	
7,50			29,48	0,00	0,86	9,83		97,26		
8,00	-128,00	7,69								
9,00	-129,00	7,69								
10,00	-129,00	7,69								
11,00	-129,00	7,69								
12,00	-130,00	7,68								
13,00	-130,00	7,68								
14,00		7,66								
15,00	-127,00	7,66								
16,00		7,66								
17,00	-125,00	7,66								
18,00		7,66								
19,00	-127,00	7,66								

304V1K April 1998							
Tiefe Eh	Eh	Tiefe	H2S	SO4	S2O3	NO3	S°
cm	mV	cm	mM	mM	µM	µM	µmol/cm³
0,00	252,00	-1,00		30,85	0,00	32,29	
0,50		0,50	0,00				0,28
1,00	186,00	1,00	0,00	31,41	0,00	3,64	0,10
2,00	186,00	3,00	0,00	31,06	0,00	3,04	0,21
3,00	184,00	5,00	0,00	29,33	0,00	1,83	0,78
4,00	177,00	7,00	0,00	27,01	0,00	0,00	3,48
5,00	153,00	9,00	0,00	24,82	0,00	4,80	4,52
6,00	125,00	11,00	0,09	21,69	29,99	6,42	9,60
7,00	107,00	13,00	0,55	19,98	169,04	2,47	5,78
8,00	136,00	15,00	1,18	16,24	510,55	1,30	0,56
9,00	153,00	17,00	0,82	14,34	367,83	5,43	
10,00	85,00	19,00					
11,00	10,00						
12,00	-68,00						
13,00	-97,00						
14,00	-146,00						
15,00	-153,00						
16,00	-156,00						
17,00	-160,00						
18,00	-163,00						
19,00	-167,00						
20,00	-167,00						

232V1K April 1998							
Tiefe Eh	Eh	Tiefe	H2S	SO4	S2O3	NO3	S°
cm	mV	cm	µM	mM	µM	µM	µmol/cm³
-1,00	484,00	-1,00		34,99	0,00	12,86	
0,00	480,00	0,50	0,00	35,07	0,00	8,24	
0,50	420,00	1,00					2,07
1,00	360,00	3,00					
2,00	340,00	3,75	2,49	33,45	0,00	5,19	6,83
3,00	331,00	5,00	0,00				
4,00	326,00	6,00		27,80	0,00	5,30	2,69
5,00	319,00	7,50	4,65	28,08	0,00	3,16	10,21
6,00	316,00	9,00	25,07	27,85	0,00	0,00	5,13
7,00	291,00	11,00					
8,00	192,00	12,50	242,28	27,32	74,76	0,00	3,05
9,00	113,00	15,00					
10,00	73,00						
11,00	36,00						
12,00	0,00						
13,00	-19,00						
14,00	-19,00						

Sedimente in der Ostsee

AL93 Oktober 1996										
Tiefe	H2S	SO4	NO3	PO4	S4O6	S2O3	SO3	S°	Tiefe SRR	SRR
cm	mM	mM	µM	µM	µM	µM	µM	µmol/cm³	cm	nmol/cm²/h
1,00	0,55	8,65	2,50	25,00	3,75	42,32	1,52	0,67	1,25	8,77
3,00	0,49	9,01	3,58	26,70	0,00	55,60	0,00	0,53	3,75	11,91
5,00	0,97	7,01	2,28	33,26	0,00	71,60	0,00	0,31	5,50	11,34
7,00	1,05	6,41	1,21	39,31	10,91	102,70	0,52	0,26	6,50	9,30
9,00	1,29	5,25	1,95	41,37	4,75	186,20	0,78	4,15	7,50	9,25
11,00	1,31	5,57	4,26	37,39	1,38	69,90	0,78	5,09	8,50	7,97
13,00	1,33	3,28	2,76	38,54	0,00	101,10	0,31	6,74	9,50	5,92
15,00	1,32	2,96	2,55	55,35	0,00	120,00	0,34	5,87	10,50	10,66
17,00	1,30	3,00	3,85	31,67	0,00	135,10	0,27	6,13	11,50	9,42
19,00	1,47	2,66	2,77	42,12	0,00	230,50	0,17	3,23	12,50	5,41
22,50	1,53	2,11	5,47	25,01	0,00	116,30	0,28	8,62	13,50	4,34
27,50	1,30	2,56	4,21	31,82	0,00	160,30	1,92	3,49	14,50	4,09
32,50	1,59	1,36	2,51	34,33	0,00	181,70	1,43	7,23	15,50	4,32
37,50	1,31	1,00	2,67	33,05	0,00	162,60	3,67	2,90	16,50	5,53
42,50	1,46	0,70	1,72	34,06	0,00	150,90	1,71	6,49	17,50	4,29
47,50	1,45	0,47	2,81	31,79	0,00	134,40	1,95	15,83	18,50	3,99
52,50	1,28	0,38	3,75	24,42	0,00	151,50	8,95	12,99	19,50	2,11
57,50	1,08	0,07	3,02	22,51	0,00	145,40	9,36	4,70	21,25	2,36
62,50	1,34	0,03	3,21	26,27	0,00	173,60	7,08	20,52	23,75	1,49
67,50		0,24	3,71		0,00	229,20	11,85		31,25	1,45
72,50	1,33	0,03	3,38	23,32		151,10		17,15		
82,50		0,24			0,00					

AL93 April 1997														
Tiefe	H2S	SO4	NO3	PO4	S4O6	S2O3	SO3	S°	Tiefe SRR	SRR	Tiefe WG	WG	Glühv.	
cm	mM	mM	µM	µM	µM	µM	µM	µmol/cm³	cm	nmol/cm²/h	cm	%	%	
0,50	0,05	10,83	7,91	9,09	0,00	21,45	0,00	4,07	0,50	32,30	1,00	94,83	33,48	
1,50	0,30	9,14	11,63	24,67	0,00	47,77		6,48	1,50	44,98	3,00	96,29	35,89	
2,50	0,78	8,05	7,74	37,05	0,00	117,00		1,51	2,50	19,76	5,00	96,00	31,75	
4,00	0,71	6,77	10,43	21,11	0,00	126,00		2,97	3,50	12,71	7,00	95,09	30,64	
6,50	1,15	5,45	10,16	19,08	0,00	172,47		24,97	4,50	12,87	9,00	93,68	28,90	
9,00	0,95	4,66	9,10	33,07	0,00	139,87		27,88	5,50	6,23	11,00	93,57	28,44	
11,00	1,21	4,25	9,79	15,82	0,00	170,73	5,61	25,20	6,50	15,13	13,00	93,49	29,17	
13,00	1,07	4,00	10,71	8,87	0,00	160,93	1,43	20,38	7,50	16,59	15,00	89,45	26,55	
15,00	1,02	3,59	16,52	22,02	0,00	173,40	16,64	28,32	8,50	20,71	17,00			
17,00	0,97	3,14	11,20	29,49	0,00	162,13	37,46	24,18	9,50	11,78	19,00	83,56	17,30	
19,00	1,37	2,90	9,61	23,66	0,00	216,07	1,33	28,79	10,50	9,67	27,50	78,85	13,11	
21,25	1,31	2,60	6,87	30,64	0,00	210,73	1,36	37,24	11,50	7,52	37,50	77,67	12,72	
23,75	0,75	2,29	5,21	21,97	0,00	140,27	7,94	12,76	12,50	6,78				
26,25	0,78	2,01	3,06	44,65	0,00	177,30	1,05	35,11	13,50	6,36				
28,75	1,11	1,83	3,67	50,02	0,00	219,73	2,40	36,70	14,50	4,27				
31,25	1,31	1,59	3,75	22,89	0,00		0,79	33,16	15,50	4,96				
33,75		1,39	3,41	22,88	0,00	183,67	9,16	32,52	16,50	4,18				
36,25	0,51	1,32	5,62	23,67	0,00	145,40	13,13	13,71	17,50	4,18				
38,75	0,48	1,04	4,38	28,52	0,00	163,60	35,33	6,84	18,50	4,82				
									19,50	3,43				
									20,50	4,19				
									21,50	4,75				
									22,50					
									23,50	3,39				
									24,50	3,01				
									26,25	1,35				
									28,75	1,33				
									31,25	1,08				
									33,75	0,89				
									36,25					
									38,75	1,00				

AL93 Juni 1997												
Tiefe	H2S	SO4	NO3	PO4	S4O6	S2O3	SO3	S°	Tiefe WG	WG	Glühv.	
cm	mM	mM	µM	µM	µM	µM	µM	µmol/cm³	cm	%	%	
1,00	0,42	9,82	1,67	18,72	0,00	44,01	0,00	7,20	1,00	94,80	34,50	
3,00	1,03	8,73	3,46	25,88	0,00	122,45	0,00	3,30	3,00	95,46	33,52	
5,00	1,31	6,56	1,65	24,18	0,00	125,27	0,00	2,12	5,00	94,65	32,00	
7,00	1,30	6,38	2,36	28,48	0,00	167,51	0,00	8,29	7,00	93,58	29,30	
9,00	1,22	5,53	3,10	32,89	0,00	175,33	0,00	8,71	9,00	94,81	30,94	
11,00	1,63	6,19	3,81	41,74	0,00	144,41	0,00	18,60	11,00	92,67	29,24	
13,00								19,94	13,00	89,01	25,22	
15,00	1,88	4,98	2,35	21,25	0,00	165,88	0,00	18,15	15,00	87,71	21,25	
17,00	1,15	4,01	2,38	25,12	0,00	193,31	0,00	19,60	17,00			
19,00	1,96	3,82	1,70	19,77	0,00	187,89	0,00	24,66	19,00	81,63	17,90	
21,25	1,58	3,54	3,01	17,87	0,00	161,95	0,00	24,65	27,50	77,50	14,38	
23,75	1,15	2,88	2,39	22,85	0,00	214,33	1,07	19,01	37,50	76,63	14,95	
26,25	1,81	2,65	1,94	70,44	0,00	197,20	0,72	22,84				
28,75	1,24	2,39	2,78	30,56	0,00	232,33	1,54	22,13				
31,25	1,47	1,77	0,78	24,91	0,00	138,47	1,26	20,60				
33,75	1,30	1,84	1,81	40,58	0,00	234,63	0,00	19,91				
36,25	1,50	1,48	2,12	24,24	0,00	209,97	0,39	22,06				
38,75	1,85				0,00		0,71	20,72				

Anhang

AL93 Oktober 1998															
Tiefe	H2S	SO4	NO3	PO4	S4O6	S2O3	SO3	S°	Fe lösl.	Fe ges	Tiefe SRR	SRR	Tiefe WG	WG	Glühv.
cm	mM	mM	µM	µM	µM	µM	µM	µmol/cm³	µM	µmol/cm³	cm	nmol/cm²/h	cm	%	%
-1,00		9,39	9,34	15,65	0,00	17,12		0,00			0,50	17,67	1,00	94,90	29,98
0,50	1,14							0,00	67,99		1,50	8,80	3,00	96,00	32,98
1,00	2,61	6,57	21,96	62,98	0,00	141,51	0,00	5,94		26,64	2,50	7,26	5,00	94,90	29,71
3,00	2,94	4,01	19,83	57,08	0,00	213,93	0,00	2,71	53,31	13,04	3,50	2,88	7,00	94,10	29,37
5,00	3,73	2,86	16,72	53,57	0,00	240,37	0,00	10,18	139,06	18,87	4,50	2,49	9,00	90,80	27,12
7,00	2,99	2,35	17,34	53,20	0,00	243,90	1,20	17,55	91,16	42,39	5,50	11,20	11,00	88,50	21,36
9,00	2,91	2,98	16,29	71,91	0,00	236,53	2,33	23,60	35,54	76,34	6,50	9,26	13,00	82,10	18,12
11,00	2,53	1,96	3,53	125,69	0,00	266,33	4,10	25,28	55,62	99,60	7,50	5,43	15,00	79,70	18,12
13,00	3,15	2,16	15,92	53,05	0,00	250,06	2,47	25,44	105,45	140,53	8,50	4,56	17,00	78,60	17,10
15,00	1,78	2,02	14,21	54,98	0,00	213,72	4,15	26,19	13,91	158,85	9,50	4,46	19,00	77,70	15,61
17,00	2,38	1,98	6,67	54,49	0,00	225,42	5,10	22,96	14,29	168,22	10,50	2,52	27,50	76,60	15,47
19,00	1,80	1,61	4,62	47,97	0,00	261,84	5,86	22,18	19,70	182,63	11,50	2,36	37,50	76,40	13,61
21,25	1,80	1,75	5,69	37,92	0,00	259,62	3,38	22,57	21,25		12,50	3,71			
23,75	1,48	1,32	7,38	75,41	0,00	236,04	4,17	24,82	18,93		13,50	2,76			
26,25	1,39	1,18	11,81	58,38	0,00	237,09	6,34	21,47	15,84		14,50	1,88			
28,75	1,98	1,20	12,55	63,40	0,00	201,72	4,74	20,99	12,36	207,90	15,50	2,95			
31,25	1,34	0,89	8,36	91,90	0,00	206,08	14,23	25,42	10,82		16,50	2,26			
33,75	0,83	1,07	14,52	103,92	0,00	215,11	26,22	14,28	6,57		17,50	3,14			
36,25	1,03	1,00	9,66	46,64	0,00	146,68	42,90	23,31	5,79		18,50	2,16			
38,75		0,72	16,13	52,11	0,00	207,41	48,40	22,82	23,56	183,85	19,50	3,72			
											21,75	1,20			
											23,75	1,43			
											26,25	1,01			
											28,75	1,14			
											31,25	1,68			
											33,75	2,08			
											36,25	2,29			
											38,75	2,14			

BY15a Oktober 1996								BY15a April 1997							
Tiefe	H2S	SO4	NO3	PO4	S4O6	S2O3	S°	Tiefe	H2S	SO4	NO3	PO4	S4O6	S2O3	
cm	µM	mM	µM	µM	µM	µM	µmol/cm³	cm	µM	mM	µM	µM	µM	µM	
1,00	25,85	10,77	2,07	119,12	0,00	5,37	0,49	1,00	90,26	10,91	13,29	14,02	0,00	16,48	
3,00	46,35	10,28	2,23	77,68	0,00	9,98	5,68	3,00	121,66	9,82	9,64	26,60	0,00	10,29	
5,00	40,95	9,98	2,27	56,39	0,00	7,79	4,21	5,00	89,18	8,97	9,65	24,50	0,00	13,83	
7,00	46,95	10,19	2,01	43,30	0,00	9,59	3,41	7,00	125,68	9,43	7,09	26,43	0,00	11,56	
9,00	34,65	9,49	2,32	41,99	0,00	11,51	4,18	9,00	85,55	8,91	9,27	40,93	0,00	6,44	
11,00	56,30	9,38	2,71	42,39	0,00	9,77	1,69	11,00	90,65	9,07	8,51	27,25	0,00	10,46	
13,00	72,70	9,06	0,69	40,85	0,00	14,28	8,86	13,00	118,22	8,34	8,98	44,61	0,00	5,55	
15,00	79,60	8,99	1,17	33,50	0,00	25,50	2,39	15,00	61,32	8,62	9,62	17,68	0,00	5,14	
17,00		8,87	1,00	42,52	0,00	15,30	0,22	17,00	51,80	8,24	7,99	54,09	0,00	11,22	
19,00	15,30	9,08	0,73	16,51	0,00	10,73	0,78	19,00	119,40	8,43	9,77	41,82	0,00	17,30	
22,50		8,64	1,40	30,25	0,00	20,87	1,14	21,25	12,95	7,98	6,94	13,57	0,00	13,90	
27,50	44,90	8,50	0,99	43,20	0,00	23,13	2,18	23,75	33,55						
32,50	142,20	8,01	1,35	45,19	0,00	42,15		26,25	23,15	7,50	8,31	27,79	0,00	28,07	
37,50	190,70	7,50	1,28	26,53	0,00	38,57	5,09	28,75	34,14	7,79	13,31	24,22	0,00	30,16	
42,50	242,30	7,92	0,80	30,92	0,00	57,07		31,25	70,25						
47,50	325,60	7,65	1,50	34,26	0,00	59,70	4,54	33,75	49,06	7,48	14,69	15,36	0,00	25,20	
52,50	284,55	7,55	1,51	44,69	0,00	69,28	5,62	35,75		7,09	14,64	15,28	0,00	23,83	
57,50	63,45	7,07	2,07	29,45	0,00	54,13	2,69								
62,50	181,30	6,76	1,21	8,19	0,00	70,78	2,96								
67,50	108,50	6,78	2,04	37,10	0,00	55,65	3,32								
72,50		6,56	0,70	34,78	0,00	74,41	5,62								

BY15a Juni 1997										
Tiefe	H2S	SO4	PO4	S4O6	S2O3	SO3	S°	Tiefe WG	WG	Glühv.
cm	µM	mM	µM	µM	µM	µM	µmol/cm³	cm	%	%
1,00	537,25	10,39	21,66	0,00	63,61	0,00	12,71	1,00	93,76	28,62
3,00	468,72	9,68	20,31	0,00	58,55	0,00	5,65	3,00	92,05	20,49
5,00	232,64	9,44	25,75	0,00	40,65	0,00	23,63	5,00	87,59	19,33
7,00	394,30	7,59	33,34	0,00	35,44	0,00	19,81	7,00	81,81	16,51
9,00	290,41	8,26	36,58	0,00	34,96	0,00	25,41	9,00	78,71	15,80
11,00	207,64	8,97	60,61	0,00	20,87	1,45	18,73	11,00	79,02	8,25
13,00	260,45	8,73	34,82	0,00	30,99	1,16	19,14	13,00	77,81	13,17
15,00	138,06	8,44	42,08	0,00	15,68	1,09	23,15	15,00	76,59	14,75
17,00	177,93	8,42	7,89	0,00	14,55	0,00	9,68	17,00		
19,00	120,40	8,21	6,65	0,00	15,16	1,84	7,86	19,00	76,65	9,62
21,25	93,10	8,12	10,19	0,00	20,76	1,21	5,30	27,50	76,83	14,49
23,75	93,09	8,04	7,64	0,00	19,92	1,38	2,35	37,50	75,49	17,05
26,25	106,84	7,72	6,22	0,00	24,65	1,09	4,09			
28,75	85,08	7,55	8,43	0,00	26,94	1,86	6,40			
30,50	70,37	7,54	16,57	0,00	29,03	1,31	11,45			
34,50	177,14	7,34		0,00	29,67	0,58	17,97			

BY15a Oktober 1998															
Tiefe	H2S	SO4	NO3	PO4	S4O6	S2O3	SO3	S°	Fe lösl.	Fe ges	Tiefe SRR	SRR	Tiefe WG	WG	Glühh.
cm	µM	mM	µM	µM	µM	µM	µM	µmol/cm³	µM	µmol/cm³	cm	nmol/cm³/h	cm	%	%
-1,00									10,24		0,50	13,05	1,00	91,10	23,08
0,50											1,50	8,97	3,00	85,20	17,33
1,00	72,80	6,76	3,56	12,10	0,00	0,00	1,54	8,54	53,31	88,39	2,50	6,44	5,00	79,90	16,19
3,00	55,08	7,19	12,87	13,29	0,00	0,00	0,99	10,30	34,77	123,86	3,50	9,44	7,00	78,50	14,30
5,00	91,97	7,04	15,30	16,68	0,00	0,00	1,57	12,57	33,99	164,36	4,50	4,02	9,00	78,60	13,48
7,00	97,32	6,56	8,04	13,84	0,00	0,00	1,18	14,53	58,13	192,45	5,50	5,46	11,00	77,30	13,03
9,00	121,86	6,71	10,04	10,34	0,00	0,00	0,00	19,15	61,61	207,13	6,50	5,05	13,00	75,40	14,64
11,00	89,31	6,30	12,01	9,62	0,00			11,26	29,94	202,87	7,50	4,05	17,00	75,50	13,83
13,00	127,68	5,28	5,73	14,16	0,00	0,00	1,96	20,70	20,67	200,27	8,50	5,43	19,00	75,20	12,93
15,00	109,54	6,06	12,80	15,64	0,00	0,00	0,00	23,69	37,08		9,50	3,49	27,50	75,70	16,54
17,00	123,24	5,68	11,89	15,89	0,00	0,00	2,88	16,31	51,57	231,68	10,50	6,06	37,50	77,00	18,68
19,00	188,47	5,41	10,27	13,50	0,00	0,00	3,22	20,01	45,19	233,69	11,50	4,81			
21,25	75,15	5,42	13,71	13,39	0,00	0,00	3,06	12,82	19,51		12,50	2,47			
23,75	67,28	5,61	12,27	15,55	0,00	0,00	0,86	10,33	37,66		13,50	3,23			
26,25	118,21	5,22		22,46	0,00	0,00	1,52	8,50	42,10		14,50	4,70			
28,75	131,72	5,50		36,25	0,00	0,00	1,23	8,43	48,09	232,72	15,50	7,61			
31,25	18,87	5,35	10,76	16,97	0,00	0,00	0,96	7,19	21,63		16,50	7,69			
33,75		5,43	10,36	19,61	0,00	0,00	0,00	10,63	19,89		17,50	23,93			
36,25											18,50	2,38			
38,75										198,62	19,50	4,43			
											21,75	2,33			
											23,75	12,42			
											26,25	1,09			
											28,75	1,76			
											31,25	1,47			

BY15 April 1997															
Tiefe	H2S	SO4	NO3	PO4	S4O6	S2O3	SO3	S°	Tiefe SRR	SRR	Tiefe WG	WG	Glühh.		
cm	µM	mM	µM	µM	µM	µM	µM	µmol/cm³	cm	nmol/cm³/h	cm	%	%		
0,50	95,10	11,47	15,67	16,60	0,00	17,28	0,00		0,50	134,07	1,00	94,29	32,04		
1,50	106,35	9,30	11,45	21,93	0,00	19,17	0,00	4,36	1,50	197,75	3,00	93,53	28,18		
3,00	115,07	8,73	13,32	31,81	0,00	40,60	0,00	14,21	2,50	214,19	5,00	91,47	24,45		
5,00	218,09	9,06	17,05	34,18	0,00	54,15	0,00		3,50	175,12	7,00	86,88	18,80		
7,00	266,48	8,99	15,31	34,78	0,00	38,68	2,65	22,13	4,50	70,51	9,00	80,05	16,73		
9,00	126,99	8,32	15,04	40,99	0,00	26,66	7,90	22,72	5,50	49,60	11,00	77,86	15,17		
11,00	99,97	8,25	13,75	30,28	0,00	24,05	2,53	3,24	6,50	89,01	13,00	79,63	12,85		
13,00	80,12	8,34	12,95	17,03	0,00	35,43	0,00		7,50	312,90	15,00	76,61	13,66		
15,00	113,42	7,70	2,45	50,36	0,00	26,87			8,50	42,86	17,00				
17,00	32,35						0,00	26,41			19,00	77,60	13,05		
19,00	14,63	7,34	5,41	13,63	0,00	33,34	1,28				27,50	76,68	11,26		
21,00	22,11	7,13	12,82	15,31	0,00	39,83	1,65	9,76			37,50	77,57	14,34		
23,25	48,31	7,08	12,29	13,39	0,00	42,50	1,08	3,89							
25,75		6,62	8,83	21,43	0,00	46,99	0,00	13,76							
28,25	15,11	6,69	20,80	14,45	0,00	30,46		8,32							
30,75	28,84	6,29	10,69	47,93	0,00			8,14							
33,00	128,43	5,74	7,69	29,29	0,00	26,75		12,98							
35,75	44,05	5,75	3,11	14,77	0,00	4,89		18,26							
38,25	26,60	5,84	3,27	18,12	0,00	6,05	0,00	17,36							

BY15 Oktober 1998							
Tiefe	H2S	SO4	NO3	PO4	S4O6	S2O3	SO3
cm	µM	mM	µM	µM	µM	µM	µM
1,00	406,49	7,85	24,83	28,63	0,00	38,15	0,00
3,00	386,79	6,89	5,60	32,30	0,00	24,41	4,49
5,00	242,36	6,68	5,27	14,11	0,00	32,09	4,56
7,00	210,92	6,42	5,36	43,23	0,00	20,28	1,82
9,00	356,99	6,69	2,82	31,38	0,00	20,80	1,25
11,00	240,05	5,78	11,63	31,39	0,00		5,88
13,00	476,61	5,77	10,99	27,28	0,00	25,90	2,15
15,00	272,78	5,96	2,48	36,48	0,00	17,45	2,85
17,00	250,80	6,23	9,25	46,81	0,00		3,08
19,00	306,43	5,23	10,37	59,99	0,00		2,00
21,25	271,41	4,92	6,51	47,81	0,00	26,51	6,61
23,75	425,60	5,47	15,87	31,54	0,00	58,50	3,33
26,25	296,07						1,08
28,75	192,23						2,42
31,25	300,45	5,08	14,75	40,15	0,00		3,49
33,75	354,28	4,63	15,62	43,73	0,00	36,40	2,86
36,25	376,08	4,54	14,84	49,93	0,00	23,65	2,69
38,75	77,85				0,00		2,86

F80 April 1997							F80 Oktober 1998							
Tiefe	H2S	SO4	NO3	PO4	S4O6	S2O3	Tiefe	H2S	SO4	NO3	PO4	S4O6	S2O3	SO3
cm	mM	mM	µM	µM	µM	µM	cm	mM	mM	µM	µM	µM	µM	µM
1,00	0,29	8,72	9,53	13,09	0,00	52,03	-1,00		9,04	15,96	3,11	0,00	27,38	0,00
3,00	0,46	8,14	6,96	20,95	0,00	76,47	1,00	0,77	6,96	3,97	33,37	0,00	76,07	0,00
5,00	0,62	7,25	9,22	53,57	0,00	107,61	3,00	1,11	5,14	18,52	32,24	0,00	129,96	0,00
7,00	0,77	6,32	7,59	33,00	0,00	133,05	5,00	1,75	4,47	17,26	36,78	0,00	156,94	1,70
9,00	0,73	5,66	9,60	29,00	0,00	115,34	7,00	1,77	3,80	12,71	35,71	0,00	190,77	1,75
11,00	0,86	5,31	6,02	59,22	0,00	138,22	9,00	1,80	3,54	5,68	42,92	0,00	181,04	0,00
13,00	0,78	4,82	9,30	25,75	0,00	116,17	11,00	2,15	3,17	4,79	43,91	0,00	181,62	2,50
15,00	0,96	3,88	9,48	25,55	0,00	161,84	13,00	1,74	2,06	4,27	30,80	0,00	218,46	0,00
17,00	0,68	3,54	9,19	32,49	0,00	160,33	15,00	1,11	1,78	3,44	35,17	0,00	198,22	3,95
19,00	0,87	3,07	9,42	28,06	0,00	182,73	17,00	1,58	1,38	20,62	33,39	0,00	192,90	4,11
21,25	0,78	2,44	9,53	42,68	0,00	180,67	19,00	1,81	0,85	2,74	42,87	0,00	217,41	16,24
23,75	0,56	1,85	10,43	29,73	0,00	178,88	21,25	1,20	0,42	3,72	31,57	0,00	160,64	0,00
26,25	0,85	1,27	9,82	83,94	0,00	190,43	23,75	1,18	0,57	4,60	50,49	0,00	167,99	8,00
28,75	0,84	0,92	8,65	58,06	0,00	204,73	26,25	0,98	0,54	4,15	42,16	0,00	184,23	13,07
31,25	0,77	0,55	7,48	126,11	0,00	191,77	28,75	1,39	0,40	3,50	68,34	0,00	184,92	5,63
33,75	0,73	0,31	7,73	49,05	0,00	171,54	31,25	1,30	0,24	8,77	50,49	0,00	173,26	7,50
36,25	0,71	0,24	10,55	34,61	0,00	167,00	33,75	1,07	0,24	11,09	76,44	0,00	120,96	4,36
38,75	0,75	0,15	7,66	42,75	0,00	149,08	36,25	0,44	0,23	17,13	59,46	0,00	114,82	17,52
							38,75	0,64	0,19	2,61	49,74	0,00	85,51	4,69

LL17 April 1997							LL17 Juli 1997						
Tiefe	H2S	SO4	NO3	PO4	S4O6	S2O3	Tiefe	H2S	SO4	PO4	S4O6	S2O3	
cm	mM	mM	µM	µM	µM	µM	cm	mM	mM	µM	µM	µM	
1,00	0,40	8,89	11,33	0,00	0,00	9,29	1,00	0,87	6,63		0,00	96,89	
3,00	0,10	8,33	6,52	19,55	0,00	8,08	3,00	1,03	4,47	21,43	0,00	117,00	
5,00	0,14	6,57	3,34	52,06	0,00	13,65	5,00	1,25	2,94	16,25	0,00	194,00	
7,00	0,43	5,82	6,02	23,96	0,00	69,10	7,00	1,16	1,57	14,95	0,00	182,00	
9,00	0,44	6,33	7,28	50,62	0,00	33,82	9,00	1,16	0,84	16,60	0,00	179,00	
11,00	0,47	4,15	4,96	28,37	0,00	112,23	11,00	1,09	0,51	27,83	0,00	162,00	
13,00	0,42	3,62	6,58	43,24	0,00	61,55	13,00	1,01	0,43	30,06	0,00	157,60	
15,00	0,41	2,61	6,54	26,83	0,00	49,00	15,00	1,00	0,57	19,05	0,00	199,00	
17,00	0,28	2,26	3,57	44,51	0,00	115,65	17,00	0,96	0,38	26,56	0,00	209,33	
19,00	0,56	1,78	4,93	29,21	0,00	53,94	19,00	0,68	0,15	43,78	0,00	189,09	
21,25	0,30	0,97	6,74	35,72	0,00	156,11	21,25	0,66	0,12	39,16	0,00	134,68	
23,75	0,41	0,60	4,04	38,73	0,00	52,53	23,75	0,60	0,10	42,91	0,00	110,58	
26,25	0,69	0,30	4,61	30,05	0,00	36,64	26,25	0,37	0,07	71,13	0,00	81,98	
28,75	0,32	0,17	2,85	81,10	0,00	118,55	28,75	0,34	0,04	45,01	0,00	60,46	
31,25	0,60	0,14	8,47	64,91	0,00	19,41	31,25	0,18	0,05	46,79	0,00	46,13	
33,00	0,48	0,09	5,58	50,95	0,00	19,08	33,75						
							36,25	0,15	0,03	49,68	6,11	21,51	
							38,75	0,07	0,04	46,39	0,00	9,24	

LL17 Oktober 1998											
Tiefe	H2S	SO4	NO3	PO4	S4O6	S2O3	SO3	Fe lösl.	S° Tiefe	S°	
cm	mM	mM	µM	µM	µM	µM	µM	µM	cm	µmol/cm³	
-1,00								3,61			
1,00	0,54	5,00	22,48	19,02	0,00	68,93	0,00	89,66	0,50	5,80	
3,00	1,00	3,85	7,91	31,59	0,00	78,47	5,64	79,88	1,50	0,98	
5,00	1,49	3,97	3,52	15,61	0,00	127,11	2,28	58,64	2,50	1,39	
7,00	0,95	3,18	12,91	61,97	0,00	94,54	20,84	20,40	3,50	2,13	
9,00	0,87	2,52	10,86	50,72	0,00	103,59	7,41	33,99	4,50	3,42	
11,00	1,19	2,22	11,91	38,63	0,00	134,32	19,01	48,44	5,50	5,11	
13,00	1,19	1,56	11,72	41,32	0,00	126,21	3,06	28,90	6,50	2,94	
15,00	0,44	1,66	16,75	18,12	0,00	154,55	7,20	56,09	7,50	2,97	
17,00	0,37	0,70	30,00		0,00	53,95	10,25		8,50	1,27	
19,00	0,54	0,41	3,73	37,13	0,00	152,70	0,00	59,49			
21,25	0,27	0,21	2,34	35,91	0,00	139,30	14,96	25,07			
23,75		0,26	11,99	48,36	0,00	95,00	0,00	32,29			
26,25		0,14	2,64	54,53	0,00	118,27	0,00	16,99			
28,75	0,59	0,35	6,44	79,90	0,00	70,78	17,50	24,64			
31,25	0,49	0,21	11,96	60,15	0,00	86,95	9,30	13,60			
33,75	0,34	0,16	19,75	40,83	0,00	53,50	1,88	11,90			
36,25	0,39	0,09	0,00	39,19	7,92	9,11	3,49	13,60			
38,75	0,01	0,12	0,00	83,97	4,72	37,34	0,00	22,94			

BY4b Oktober 1998								
Tiefe	H2S	SO4	NO3	PO4	S4O6	S2O3	SO3	Fe lös.
cm	mM	mM	µM	µM	µM	µM	µM	µM
-1,00		10,56	12,41	2,15	0,00	0,00		9,35
1,00	0,38	9,09	5,50	30,23	0,00	29,25	0,00	23,58
3,00	0,82	7,70	9,07	18,63	0,00	69,89	0,00	26,13
5,00	0,84	7,35	10,23	19,11	0,00	93,74	0,00	17,63
7,00	1,08	5,94	8,57	15,73	0,00	129,79	0,00	32,50
9,00	1,19	5,29	5,08	24,23	0,00	125,34	0,00	11,26
11,00	1,41	3,81	3,47	21,70	0,00	124,71	1,37	11,05
13,00	1,32	3,96	9,55	30,69	0,00	145,04	0,00	14,02
15,00	1,31	3,39	3,18	25,73	0,00	134,22	0,00	10,84
17,00	1,35	3,47	2,19	21,52	0,00	155,82		8,29
19,00	1,43	2,69	2,76	29,84	0,00	175,61	1,83	11,47
21,25	1,73	2,29	2,54	31,49	0,00	184,96	2,01	6,80
23,75	1,65	1,80	4,46	22,59	0,00	186,28	5,40	14,45
26,25	1,24	1,25	4,86	23,22	0,00	226,40	4,42	23,37
28,75	1,92	1,10	5,97	36,94	0,00	218,96	4,78	20,18
31,25	2,14	0,59	4,24	38,96	0,00	240,44	3,62	13,38
33,75	1,95	0,26	1,94	44,11	0,00	255,62	8,37	5,09
36,25	1,74	0,08	2,47	33,89	0,00	232,39		11,47
38,75	1,73	0,09	2,99	37,08	0,00	216,99		22,10

JML April 1997							JML Juli 1997						
Tiefe	H2S	SO4	NO3	PO4	S4O6	S2O3	Tiefe	H2S	SO4	NO3	PO4	S4O6	S2O3
cm	µM	mM	µM	µM	µM	µM	cm	µM	mM	µM	µM	µM	µM
1,00	1,57	8,09	3,93	0,00	0,00	0,00	0,50		7,38	3,29	49,93	0,00	4,71
3,00	11,97	7,19	2,75	1,04	0,00	0,00	1,50	6,87	5,64	3,28	42,73	0,00	4,90
5,00	14,42	5,96	3,63	38,29	0,00	0,00	3,00	17,66	5,48	1,45	39,82	0,00	8,85
7,00	12,95	5,84	4,58	25,91	0,00	0,00	5,00	7,26					
9,00	17,66	5,30	6,67	24,58	0,00	0,00	7,00	17,07	5,27	3,04	67,93	0,00	8,66
11,00	31,10						9,00	27,67	5,14	2,09	50,95	0,00	14,72
13,00	34,14	4,39	3,15	27,98	0,00	9,89	11,00	43,76	5,04	1,51	38,21	0,00	24,26
15,00	28,16	3,94	8,03	32,46	0,00	6,07	13,00	26,88	4,95	4,69	32,69	0,00	18,18
17,00	40,81	3,62	8,74	23,95	0,00	9,28	15,00	13,54	4,52	1,73	34,87	0,00	16,21
19,00	12,56	3,21	10,02	23,81	0,00	8,85	17,00	26,49	4,42	3,96	44,33	0,00	30,91
21,25	19,43	2,90	5,51	26,18	0,00	12,17	19,00	54,16	4,01	1,15	35,23	0,00	53,68
23,75	38,26	2,59	5,34	45,51	0,00	23,56	21,25	108,71	3,93	0,38	39,61	0,00	51,77
26,25	44,54	2,43	4,71	31,97	0,00	25,94	23,75	132,84	3,75	1,76	47,57	0,00	80,23
28,75	117,93	2,10	4,25	39,73	0,00	43,17	26,25	142,85	3,32	0,00	39,15	0,00	85,64
30,50	121,36	1,99	4,90	40,48	0,00	52,89	28,75	193,28	3,16	2,02	37,70	0,00	93,26
							31,25	195,24	2,87	2,21	38,81	0,00	64,26

JML Oktober 1998								
Tiefe	H2S	SO4	NO3	PO4	S4O6	S2O3	SO3	Fe lös.
cm	µM	mM	µM	µM	µM	µM	µM	µM
0,50	2,18	4,07	0,00	30,30	0,00	0,00	0,00	264,08
1,50	4,07	3,77	3,37	55,23	0,00	0,00	0,00	136,39
2,50	14,19	3,73	6,40	40,34	0,00	0,00	0,00	108,78
3,50	34,16	2,93	1,71	40,70	0,00	0,00	0,00	54,39
4,50	63,52	2,66	0,95	48,08	0,00	0,00	0,00	80,31
5,50	63,66	3,12	5,87	50,97	0,00	0,00	1,52	486,94
7,00	140,64	2,23	9,75	56,09	0,00	0,00	3,20	36,97
9,00	131,84	1,99	9,58	51,19	0,00	17,90	3,44	28,04
11,00	58,32	1,66	5,35	63,92	0,00	0,00	2,21	14,87
13,00	151,80	1,47	1,45	37,26	0,00	33,10	6,66	10,20
15,00	126,68	1,14	1,34	58,13	0,00	35,62	3,24	12,96
17,00	96,89	0,90	5,71	81,84	0,00	34,88	3,86	90,93
19,00	118,57	0,70	5,42	73,20	0,00	20,81	2,80	17,42
21,25	182,58	0,46	6,51	88,46	0,00	40,97	7,36	106,23
23,75	103,98	0,33	3,95	75,39	0,00	41,16	7,77	10,20
26,25	193,47	0,18	11,10	85,83	0,00	48,70	8,16	7,44
28,75	66,71	0,10	1,58	61,13	0,00	33,40	2,65	29,74
31,25	111,94	0,21	2,40	59,05	0,00	29,96	7,09	24,64
33,75	126,55	0,14	8,06	65,29	0,00	33,74	5,13	21,25
36,25	84,73	0,20	2,77	69,36	0,00	32,36	2,30	10,62
38,75	60,81	0,08	10,75	81,65	0,00	16,90	4,30	5,10

Anhang

GF2 April 1997							GF2 Juli 1997				
Tiefe	H2S	SO4	NO3	PO4	S4O6	S2O3	Tiefe	H2S	SO4	S4O6	S2O3
cm	mM	mM	µM	µM	µM	µM	cm	mM	mM	µM	µM
1,00	0,02	6,29	3,62	4,22	0,00	0,00	1,00	0,01	7,14	0,00	0,00
3,00	0,03	4,75	4,24	57,97	0,00	0,00	3,00	0,01	5,98	0,00	0,00
5,00	0,42	2,80	3,77	30,79	0,00	22,62	5,00	0,05	5,43	0,00	3,08
7,00	0,87	1,04	2,01	42,83	0,00	102,05	7,00	0,17			
9,00	0,98	0,44	2,25	37,12	0,00	113,81	9,00	0,19	4,12	0,00	50,90
11,00	0,95						11,00	0,24	3,85	0,00	46,21
13,00	0,96	0,16	2,11	30,66	0,00	97,72	13,00	0,19	3,34	0,00	45,01
15,00	0,82	0,16	1,81	31,53	0,00	69,50	15,00	0,17	3,53	0,00	63,52
17,00	0,76	0,29	3,62	35,38	0,00	103,87	17,00	0,22	3,53	0,00	
19,00	0,67	0,11	3,13	32,47	0,00	90,42	19,00	0,30	3,10	0,00	
21,25	0,68	0,12	1,94	50,74	0,00	38,82	21,25	0,37	2,74	0,00	80,60
23,75	0,45						23,75	0,33	2,53	0,00	112,99
26,25	0,40	0,16	4,30	28,00	0,00	37,60	26,25	0,45	1,95	0,00	111,78
28,75	0,26	0,09	3,99	54,53	0,00	29,89	28,75	0,57	1,74	0,00	124,04
31,25	0,18	0,16	4,35	55,95	0,00	8,39	31,25	0,45	1,47	0,00	139,02
33,75	0,13	0,13	4,55	57,94	0,00	0,00	33,75	0,58	1,18	0,00	148,24
36,25	0,08	0,09	3,48	44,31	0,00	0,00					
38,75	0,03	0,10	3,03	42,17	0,00	0,00					

GF2 Oktober 1998								
Tiefe	H2S	SO4	NO3	PO4	S4O6	S2O3	SO3	Fe lös.
cm	mM	mM	µM	µM	µM	µM	µM	µM
-1,00								7,44
1,00	0,01	3,72	6,72	40,83	0,00	0,00	0,00	56,51
3,00	0,09	2,69	3,25	112,23	0,00	0,00	0,00	29,11
5,00	0,20	2,71	2,13	49,10	0,00	28,76	0,00	41,22
7,00	0,35	2,38	3,75	50,66	0,00	33,10	1,43	51,63
9,00	0,47	2,05	1,09	43,64	0,00	34,22	1,33	25,71
11,00	0,45	1,94	4,96	89,18	0,00	45,05	3,03	22,94
13,00	0,52	1,78	4,94	59,76	0,00	40,81	4,53	62,89
15,00	0,61	1,51	8,30	61,41	0,00	51,90	4,10	27,83
17,00	0,76	1,21	5,92	46,52	0,00	47,37	5,77	19,97
19,00	0,59	0,92	10,29	44,98	0,00	60,64	16,19	11,05
21,25	0,81	0,74	9,94	56,55	0,00	60,94	15,09	20,40
23,75	1,03	0,54	9,73	84,10	0,00	85,79	20,63	55,24
26,25	1,19	0,35	10,33	54,31	0,00	93,61	7,71	14,02
28,75	0,85	0,24	10,28	54,88	0,00	102,94	20,08	22,94
31,25	0,95	0,14	7,52	46,82	0,00	86,89	15,03	75,21
33,75	1,08				0,00		11,32	11,68
36,25							14,84	

SR5 April 1997							SR5 Oktober 1998								
Tiefe	H2S	SO4	NO3	PO4	S4O6	S2O3	Tiefe	H2S	SO4	NO3	PO4	S4O6	S2O3	SO3	Fe lös.
cm	mM	mM	µM	µM	µM	µM	cm	mM	mM	µM	µM	µM	µM	µM	µM
1,00	1,86	5,57	29,50	0,87	0,00	0,00	-1,00		5,24	15,46	0,00	0,00	0,00	0,00	
3,00	3,14	5,10	3,20	0,00	0,00	0,00	0,50						0,00	0,00	
5,00	7,26	4,56	3,27	0,00	0,00	0,00	1,00	2,27	3,74	2,11	0,00	0,00	0,00	0,00	23,37
7,00	5,98	4,43	2,31	0,00	0,00	0,00	3,00	7,95	3,47	2,96	0,00	0,00	0,00	0,00	302,32
9,00	10,01	3,78	1,09	0,99	0,00	0,00	5,00	8,33	3,53	9,13	0,00	0,00	0,00	0,00	539,84
11,00	6,28	3,05	1,72	1,00	0,00	0,00	7,00	5,87	3,27	10,77	0,00	0,00	0,00	0,00	364,57
13,00	8,24	2,73			0,00	0,00	9,00	12,87	2,83	10,35	5,52	0,00	0,00	0,00	346,09
15,00	6,57	2,49			0,00	0,00	11,00	7,19	2,72	5,39	3,01	0,00	0,00	0,00	298,92
17,00	8,24	2,30			0,00	0,00	13,00	7,00	2,71	10,30	5,71	0,00	0,00	0,00	347,36
19,00	10,40	2,03			0,00	0,00	15,00	14,95	2,50	7,50	4,62	0,00	0,00	0,00	405,60
21,25	11,38	1,94			0,00	0,00	17,00	3,03	2,36	8,31	10,40	0,00	0,00	0,00	329,51
23,75	8,05	1,58			0,00	0,00	19,00	3,97	2,02	2,78	13,02	0,00	0,00	0,00	218,83
26,25	12,07	1,58			0,00	0,00	21,25	11,92	1,96	9,29	24,25	0,00	0,00	0,00	207,57
28,75	11,77	1,21			0,00	0,00	23,75	13,25	1,60	2,75	23,19	0,00	0,00	0,00	143,62
31,00	7,16	1,26			0,00	0,00	26,25	5,11	1,73	9,34	29,63	0,00	0,00	0,00	138,73
							28,75	24,60	1,20	3,32	25,81	0,00	0,00	0,00	82,64
							31,25	43,52	1,29	9,08	31,10	0,00	0,00	0,00	237,97
							33,75	15,33	1,10	11,02	38,74	0,00	0,00	0,00	
							36,25		0,91	11,03	58,42	0,00	0,00	0,00	192,41
							38,75	14,76	0,80	12,62	54,73	0,00	0,00	0,00	167,41

Tiefe cm	AL93 April 1997		AL93 Juni 1997		AL93 Oktober 1998		BY15a April 1997		BY15a Juni 1997		BY15a Oktober 1998	
	Eh mV	pH	Eh mV	pH	Eh mV	pH	Eh mV	pH	Eh mV	pH	Eh mV	pH
-1,00					198,00	7,75					204,00	7,74
0,00					185,00	7,86					205,00	7,77
1,00	88,00	7,27	-33,00	7,35	70,00	7,81	55,00	7,47	-35,00	7,88	42,00	7,62
2,00	53,00	7,28	-40,00	7,42	-70,00	7,65	33,00	7,50	-45,00	7,58	16,00	7,62
3,00	13,00	7,29	-56,00	7,45	-76,00	7,57	23,00	7,50	-56,00	7,54	-27,00	7,65
4,00	-4,00	7,31	-58,00	7,47	-88,00	7,55	3,00	7,50	-68,00	7,49		7,62
5,00	-15,00	7,32	-59,00	7,49	-93,00	7,55	-10,00	7,54	-75,00	7,50	-49,00	7,57
6,00	-18,00	7,34	-64,00	7,50	-96,00	7,55	-25,00	7,57		7,52	-56,00	7,56
7,00	-23,00	7,35	-66,00	7,51	-97,00	7,55	-29,00	7,60	-100,00	7,54	-47,00	7,56
8,00	-28,00	7,35	-68,00	7,52	-98,00	7,56	-28,00	7,60	-100,00	7,56	-46,00	7,57
9,00	-31,00	7,36	-69,00	7,53	-99,00	7,56	-31,00	7,61	-100,00	7,56	-24,00	7,58
10,00	-37,00	7,36	-80,00	7,54	-103,00	7,56	-32,00	7,62	-112,00	7,58	-20,00	7,58
11,00	-38,00	7,36	-88,00	7,54	-107,00	7,56	-35,00	7,62	-107,00	7,61	-30,00	7,58
12,00	-55,00	7,35	-94,00	7,53		7,56	-29,00	7,64	-109,00	7,64	-32,00	7,59
13,00	-55,00	7,36	-109,00	7,54	-104,00	7,57	-25,00	7,65	-115,00	7,66	-40,00	
14,00	-54,00	7,37	-120,00	7,55	-116,00	7,58	-26,00	7,65	-117,00	7,67	-60,00	7,60
15,00	-55,00	7,37	-123,00	7,56	-100,00	7,58	-25,00	7,66	-116,00	7,68		
16,00	-55,00	7,38	-130,00	7,57	-104,00	7,59	-25,00	7,67	-115,00	7,71	-78,00	7,60
17,00	-56,00	7,40	-134,00	7,58	-104,00	7,60	-25,00	7,68	-116,00	7,72		
18,00	-55,00	7,40	-134,00	7,59	-105,00	7,60	-22,00	7,70	-116,00	7,73		7,61
19,00	-56,00	7,40	-150,00	7,59	-105,00	7,61	-25,00	7,71	-116,00	7,73	-77,00	
20,00	-57,00	7,39	-155,00	7,60	-94,00	7,62	-19,00	7,72	-116,00	7,73	-77,00	7,61
21,00	-57,00	7,39		7,61	-94,00	7,64	-19,00	7,72	-116,00	7,73	-87,00	
22,00		7,38	-156,00	7,61	-81,00	7,65	-9,00	7,77	-114,00	7,72	-92,00	7,62
23,00	-41,00	7,37	-161,00	7,61	-78,00	7,65	20,00	7,77	-113,00	7,73	-99,00	
24,00	-44,00	7,37	-164,00	7,62	-88,00	7,66	12,00	7,77	-109,00	7,72		7,62
25,00	-55,00	7,37	-165,00	7,62	-83,00	7,67	-2,00	7,77	-111,00	7,72	-105,00	
26,00	-53,00	7,38	-166,00	7,63	-88,00	7,67	10,00	7,77	-116,00	7,73		7,62
27,00	-51,00	7,39	-164,00	7,64		7,68		7,77	-116,00	7,72	-108,00	
28,00	-54,00	7,40	-169,00	7,64	-80,00	7,69	-10,00	7,77	-118,00	7,71		7,63
29,00	-55,00	7,42	-170,00	7,65		7,70	-10,00	7,77	-116,00	7,71	-111,00	
30,00	-61,00	7,46	-172,00	7,65	-78,00	7,71		7,78		7,71		7,64
31,00	-61,00	7,48	-174,00	7,65		7,72	0,00	7,77	-117,00	7,71	-115,00	
32,00	-63,00		-178,00	7,65	-72,00	7,72	-4,00	7,76		7,70		7,64
33,00	-65,00	7,50	-181,00	7,65		7,73	-2,00	7,77	-120,00	7,70	-118,00	
34,00	-64,00	7,52	-193,00	7,66	-76,00	7,74	-10,00	7,77		7,67		7,64
35,00	-68,00	7,52	-194,00	7,65		7,76	-2,00	7,78	-122,00	7,65	-107,00	
36,00	-67,00	7,53	-193,00			7,76	0,00	7,78		7,66		7,65
37,00	-67,00	7,54	-194,00				-2,00	7,79	-122,00	7,66		
38,00	-68,00	7,55	-192,00				7,77	-6,00	7,79	7,65		7,65
39,00	-67,00	7,55	-190,00					-6,00	7,79			
40,00	-67,00	7,55	-190,00				7,79	-6,00	7,79			7,65

Tiefe cm	BY15 April 1997		BY15 Oktober 1998		F80 April 1997		F80 Juli 1997		F80 Oktober 1998	
	Eh mV	pH	Eh mV	pH	Eh mV	pH	Eh mV	pH	Eh mV	pH
-1,00				7,58			152,00	7,07		
0,00			189,00	7,57			53,00	7,11	198,00	7,20
1,00	84,00	7,47	24,00	7,49	-20,00	7,67	50,00	7,20	161,00	7,33
2,00	29,00	7,44	-13,00	7,51	-30,00	7,50	20,00	7,25	40,00	7,38
3,00	14,00	7,41	-17,00	7,51	-41,00	7,50	21,00	7,27	28,00	7,41
4,00	1,00	7,44	-43,00	7,53	-51,00	7,48	12,00	7,27	12,00	7,45
5,00	-6,00	7,48	-39,00	7,54	-61,00	7,50	11,00	7,25	2,00	7,46
6,00	-10,00	7,50	-40,00	7,56	-76,00	7,52	11,00	7,26	-8,00	7,47
7,00	-15,00	7,53	-53,00	7,56	-71,00	7,51	11,00	7,26	-50,00	7,49
8,00	-40,00	7,55	-48,00	7,57	-73,00	7,51	11,00	7,25	-72,00	7,51
9,00	-53,00	7,57	-53,00	7,57		7,53	9,00	7,24	-79,00	7,53
10,00		7,59		7,58	-75,00	7,54	-6,00	7,23	-79,00	7,54
11,00		7,60	-33,00	7,60	-62,00	7,55	-2,00		-79,00	7,54
12,00	-85,00	7,64	-35,00	7,61	-65,00	7,59	-10,00	7,30	-86,00	7,55
13,00	-81,00	7,65	-40,00	7,61	-77,00	7,58	-12,00	7,35	-82,00	7,56
14,00	-89,00	7,66	-42,00	7,62		7,59	-18,00	7,37	-82,00	7,57
15,00	-87,00	7,68	-40,00	7,62	-90,00	7,60		7,37	-83,00	7,57
16,00	-90,00	7,69	-42,00	7,63	-90,00	7,61	-4,00	7,37	-83,00	7,58
17,00	-87,00	7,72	-48,00	7,63	-81,00	7,62	-15,00	7,37	-85,00	7,60
18,00	-83,00	7,72		7,64	-95,00	7,63	-30,00	7,37	-82,00	7,61
19,00	-86,00	7,73	-15,00	7,69	-76,00	7,64	-34,00	7,38	-82,00	7,62
20,00	-90,00	7,75	-20,00	7,67	-83,00	7,66		7,39		7,61
21,00	-92,00	7,76	-21,00	7,66	-75,00	7,66	-48,00	7,40		7,62
22,00	-70,00	7,79	-19,00	7,66	-72,00		-67,00	7,40	-76,00	7,62
23,00	-80,00	7,79	-20,00	7,66		7,72		7,39	-81,00	7,63
24,00	-103,00	7,81	-18,00	7,66	-63,00	7,72	-63,00	7,39	-87,00	7,63
25,00	-109,00	7,81	-14,00	7,66	-60,00	7,72	-61,00	7,39	-95,00	7,63
26,00	-105,00	7,83	-14,00	7,67	-64,00	7,72		7,39	-103,00	7,64
27,00	-110,00	7,84	-14,00	7,67	-75,00	7,73	-67,00	7,39	-106,00	7,65
28,00	-108,00	7,86	-17,00	7,67	-78,00	7,74		7,40	-113,00	7,66
29,00	-105,00	7,87	-19,00	7,67	-83,00	7,74	-72,00	7,43	-114,00	7,66
30,00	-106,00	7,88	-23,00	7,67	-84,00	7,74		7,43	-116,00	7,67
31,00	-109,00	7,88	-24,00	7,67	-89,00	7,75		7,44	-117,00	7,67
32,00	-150,00	7,86	-20,00	7,68	-92,00	7,75				7,67
33,00	-135,00	7,86	-27,00	7,68	-91,00				-124,00	7,68
34,00	-130,00	7,87	-23,00	7,68	-88,00	7,78		7,42	-125,00	7,68
35,00	-140,00	7,87		7,68	-84,00	7,78			-125,00	7,68
36,00	-120,00	7,87		7,69	-84,00	7,78			-125,00	7,68
37,00	-150,00	7,88	-27,00	7,69	-83,00	7,78			-126,00	7,68
38,00	-150,00	7,89		7,69	-82,00	7,78				7,68
39,00	-150,00	7,89		7,69	-83,00	7,78				7,68
40,00	-150,00	7,90		7,69	-83,00	7,78				7,68

Anhang

Tiefe cm	LL17 April 1997		LL17 Juli 1997		LL17 Oktober 1998		BY4b Oktober 1998		JML April 1997		JML Juli 1997		JML Oktober 1998	
	Eh mV	pH	Eh mV	pH	Eh mV	pH	Eh mV	pH	Eh mV	pH	Eh mV	pH	Eh mV	pH
-1,00					182,00	7,13	106,00	7,21					254,00	7,22
0,00			118,00	7,04	167,00	7,24	48,00	7,39			279,00	7,14	110,00	7,16
1,00	100,00	6,68	-12,00	7,78	48,00	7,35	-17,00	7,49	530,00	6,55	157,00	7,20		7,01
2,00	85,00	6,71	-50,00	7,72	17,00	7,45	-69,00	7,53	480,00	6,54	107,00	7,10	130,00	6,91
3,00	58,00	7,00	-72,00	7,66	-4,00	7,50	-92,00	7,60	450,00	6,15	74,00	7,04		6,93
4,00	44,00	7,20	-90,00	7,62	-29,00	7,52	-109,00	7,64	440,00	6,01	63,00	6,98	140,00	6,83
5,00	9,00	7,35	-102,00	7,60	-31,00	7,54	-115,00	7,64	429,00	6,14	53,00	6,92		6,76
6,00	-30,00	7,50		7,59	-33,00	7,58	-118,00	7,64	405,00	6,31	47,00	6,87	120,00	6,66
7,00	-37,00	7,57	-122,00	7,57	-45,00	7,58	-123,00	7,63	355,00	6,45	21,00	6,80		6,61
8,00	-55,00	7,61	-131,00	7,56		7,58	-128,00	7,62	236,00	6,57	-9,00	6,78	104,00	6,59
9,00	-50,00	7,63	-142,00	7,55	-47,00	7,57	-129,00	7,62	150,00	6,68	-26,00	6,78		6,58
10,00	-20,00	7,66	-140,00	7,54	-47,00	7,57	-131,00	7,62	150,00	6,78	-34,00	6,81	87,00	6,59
11,00	-20,00	7,66	-145,00	7,53	-51,00	7,57	-133,00	7,62	148,00	6,86	-34,00	6,81		6,59
12,00	-19,00	7,73	-149,00	7,52	-47,00	7,57	-136,00	7,62	145,00	7,00	-35,00	6,82	12,00	6,61
13,00	-26,00	7,72	-154,00	7,52	-50,00	7,57	-138,00	7,62	149,00	7,17	-42,00	6,83		6,62
14,00	-22,00	7,72	-158,00	7,51	-53,00	7,57	-141,00	7,62	142,00	7,13	-48,00	6,85	-3,00	6,62
15,00	-20,00	7,73	-181,00	7,49	-56,00	7,58	-141,00	7,62	138,00	7,15	-54,00		-16,00	6,64
16,00	-18,00	7,73		7,48	-57,00	7,58	-142,00	7,62	125,00	7,18	-57,00		-18,00	6,67
17,00	-24,00	7,73	-168,00	7,46	-55,00		-141,00	7,62	115,00	7,21	-65,00	6,90	-20,00	6,70
18,00	-23,00	7,73	-170,00		-70,00		-141,00	7,63	109,00	7,23	-70,00		-31,00	6,71
19,00	-26,00	7,74	-175,00				-138,00	7,64	102,00	7,25	-75,00		-40,00	6,74
20,00	-25,00	7,75			-72,00		-138,00	7,64	91,00	7,27	-74,00	7,00	-41,00	6,76
21,00	-27,00	7,75	-187,00		-76,00		-138,00	7,65	83,00	7,30	-77,00		-44,00	6,79
22,00	-85,00	7,76	-187,00		-77,00		-138,00	7,65	60,00	7,37	-84,00		-44,00	6,80
23,00	-85,00	7,76			-78,00		-138,00	7,65	40,00	7,38	-85,00		-47,00	6,81
24,00	-91,00	7,73			-78,00		-138,00	7,65	38,00	7,37	-87,00			6,82
25,00	-92,00	7,73	-191,00				-137,00	7,65	10,00	7,37	-89,00	7,00		6,83
26,00	-90,00	7,73		7,42	-75,00		-136,00	7,66	4,00	7,38	-92,00		-51,00	6,89
27,00	-90,00	7,72					-136,00	7,66	-6,00	7,38	-93,00		-61,00	6,90
28,00	-90,00	7,72	-191,00		-76,00		-137,00	7,66	-12,00	7,40	-97,00		-56,00	6,90
29,00	-90,00	7,72					-136,00	7,66	-20,00	7,41	-100,00		-60,00	6,91
30,00	-65,00	7,72			-60,00		-136,00	7,66	-25,00	7,41	-103,00	7,10	-63,00	6,91
31,00	-75,00	7,70	-174,00					7,66	-38,00	7,41	-106,00		-68,00	6,93
32,00	-90,00	7,70			-60,00		-137,00	7,67	-45,00	7,41	-107,00		-76,00	6,94
33,00	-96,00	7,70			-48,00			7,67	-49,00	7,45	-113,00		-87,00	6,96
34,00	-93,00	7,69	-174,00		-32,00		-137,00	7,67	-54,00	7,45		7,00	-82,00	6,96
35,00	-70,00	7,69		7,44			-137,00	7,67	-60,00	7,45			-86,00	6,96
36,00		7,68	-180,00					7,67	-64,00	7,46			-87,00	6,98
37,00	-47,00	7,67						7,67	-70,00	7,46			-89,00	6,99
38,00	-50,00	7,66						7,66		7,47			-92,00	7,00
39,00	-50,00	7,65						7,66		7,47			-92,00	7,01
40,00	-45,00	7,64												7,02
41,00			-177,00	7,45										

Tiefe cm	GF2 April 1997		GF2 Juli 1997		GF2 Oktober 1998		SR5 April 1997		SR5 Oktober 1998	
	Eh mV	pH	Eh mV	pH	Eh mV	pH	Eh mV	pH	Eh mV	pH
-1,00					147,00	7,30	407,00		341,00	7,21
0,00			206,00	7,21	117,00	7,73	405,00	6,97	342,00	7,06
1,00	150,00	7,70	-28,00	7,29	112,00	7,53	405,00	7,00	346,00	7,14
2,00	90,00	7,75	-31,00	7,49	84,00	7,49	388,00	7,10	276,00	7,18
3,00	80,00	7,88		7,77	-66,00	7,47	255,00	7,12	277,00	7,28
4,00	100,00	7,84	-111,00	7,88	-52,00	7,46	74,00	7,18	152,00	7,29
5,00	40,00		-170,00	7,90	-56,00	7,46	43,00	7,43	110,00	7,23
6,00	10,00	7,50	-103,00	7,78	-63,00	7,46	55,00	7,53	120,00	7,18
7,00	-10,00	7,48	-105,00	7,73	-70,00	7,46	80,00	7,54	120,00	7,15
8,00	-30,00	7,46	-120,00	7,71	-78,00	7,46	86,00	7,47	128,00	7,14
9,00	-40,00	7,45	-128,00	7,68	-86,00	7,46	96,00	7,38	135,00	7,11
10,00	-80,00	7,43	-122,00	7,61	-90,00	7,46	98,00	7,29	141,00	7,08
11,00	-90,00	7,41	-119,00	7,58	-94,00	7,46	98,00	7,14	143,00	7,05
12,00	-100,00	7,39	-119,00	7,56	-101,00	7,46	100,00	7,11	151,00	7,04
13,00	-100,00	7,38	-125,00	7,50	-103,00	7,47	100,00	7,10	152,00	7,04
14,00	-100,00	7,32	-128,00	7,51	-105,00	7,48	104,00	7,08	153,00	7,04
15,00	-110,00	7,31	-128,00	7,45	-109,00	7,48	97,00	7,07	152,00	7,04
16,00	-100,00	7,29	-129,00	7,44	-115,00	7,48	104,00	7,06	151,00	
17,00	-100,00	7,29		7,43		7,48	106,00	7,05	152,00	7,04
18,00	-100,00	7,29	-127,00	7,42	-114,00	7,48	107,00	7,05	152,00	
19,00	-100,00	7,29		7,41	-115,00	7,49	104,00	7,05	152,00	7,05
20,00	-110,00	7,29	-129,00	7,40	-116,00	7,50	105,00	7,04	152,00	
21,00	-100,00	7,29		7,40	-117,00	7,50	104,00	7,07	140,00	7,06
22,00	-110,00	7,29	-128,00	7,40	-119,00	7,50	110,00	7,07		7,06
23,00	-100,00	7,30		7,39	-122,00	7,51	107,00	7,10	138,00	7,06
24,00	-110,00	7,31	-126,00	7,40	-122,00	7,51		7,10	134,00	7,06
25,00	-110,00	7,32		7,42	-122,00	7,52	84,00	7,10	133,00	
26,00	-140,00	7,32	-135,00	7,43		7,53	82,00	7,09		7,08
27,00	-140,00	7,32	-139,00	7,42	-125,00	7,53	84,00	7,10	134,00	7,08
28,00	-110,00	7,33	-142,00	7,41		7,54	60,00	7,10		7,09
29,00	-140,00	7,34	-144,00	7,40	-122,00	7,54	66,00	7,10	132,00	7,11
30,00	-130,00	7,35	-148,00	7,40		7,55	57,00	7,10		7,11
31,00	-130,00	7,32	-148,00	7,40	-123,00	7,56	56,00		133,00	7,11
32,00	-120,00	7,35	-148,00	7,40		7,56		7,13		7,12
33,00	-110,00	7,35	-148,00	7,41	-124,00	7,57	31,00	7,13	122,00	7,13
34,00	-120,00	7,36		7,39		7,58	25,00	7,12		7,14
35,00	-120,00	7,36		7,38		7,59	26,00	7,13		7,17
36,00	-130,00	7,37	-150,00	7,38		7,60		7,13		
37,00	-140,00	7,37		7,39		7,62		7,13		7,19
38,00	-120,00	7,37		7,39		7,63		7,13	133,00	
39,00	-120,00	7,37						7,14		7,20
40,00	-110,00	7,37					40,00	7,14		

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde im Institut für Meereskunde an der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel im Forschungsbereich Marine Ökologie, Arbeitsgruppe Mikrobielle Ökologie (ehemals Abteilung Marine Mikrobiologie) erstellt.

Herrn Prof. Dr. J. F. Imhoff danke ich für die Betreuung der Arbeit, die Bereitstellung des Arbeitsplatzes, den wissenschaftlichen Freiraum und die ständige Bereitschaft zur Diskussion sowie die Ermöglichung der Teilnahme an Tagungen und Konferenzen. Weiterhin danke ich ihm für die Möglichkeit, an der SONNE-130-Expedition ins Arabische Meer teilzunehmen.

Für viele Diskussionen und Hilfen sowie Korrekturen und Aufmunterungen danke ich besonders Dr. Lilijana Podgorsek. Sie stellte mir auch freundlicherweise die Isolate BS8 und BS9 zur Verfügung. Für die gute Zusammenarbeit im MAKRAN II-Projekt danke ich Dr. Rolf Schmaljohann, wobei ich die vielen Hilfen einschließlich der Korrekturen sehr zu schätzen weiß. Ihm danke ich auch für die Bereitstellung von Photos. Wolfgang Hukriede danke ich besonders für die wertvolle Hilfe bei den Rechnungen, den Diskussionen und Korrekturen.

Dr. Heye Rumohr danke ich für die Diskussionen und „Einblicke“ auf den Meeresboden, Andreas Schneider für die Einarbeitung am Ionenchromatographen in meiner Anfangszeit, Dr. Levent Piker für die Einführung zur Bestimmung der Sulfatreduktionsraten und Dr. Rüdiger Stöhr für die Hilfe bei der GC-Analyse zur Fettsäurebestimmung. Dr. Jörg Süling und Dr. Ralf Petri gilt mein Dank für die Einführung in die genetischen Methoden. Detlef Hoffmann danke ich für technische Hilfen und den Bau des „Hoffmann-Corers“ sowie dessen erfolgreichen Einsatz bei allen Wetterlagen. Dr. Peter Linke und Frank Appel (beide GEOMAR, Kiel) danke ich für den Bau des „Coladosen-Corers“ und ihr Engagement bei dessen Einsatz. Den Besatzungen der Forschungsschiffe ALKOR, ARANDA, HEINCKE und SONNE gilt mein Dank für ihre große Hilfsbereitschaft. Gunnar Edlund (Universität Stockholm) danke ich für die Bereitstellung von Daten zum Glühverlust und Wassergehalt an einigen Ostseestandorten und Dr. Nikolaus von Mirbach (GEOMAR, Kiel) für die Werte zur Sulfidkonzentration am Standort 302. Sylvia Walter und Martina Blümel danke ich für ihre Einsätze als „Hiwi“.

Allen Mitgliedern der Abteilung und dabei besonders den ehemaligen Dr. Ralf Petri, Dr. Lilijana Podgorsek und Antje Lauer danke ich für das gute Arbeitsklima.

Allen meinen Freundinnen und Freunden danke ich für ihre Geduld und ihr Verständnis.

Erklärung

Hiermit erkläre ich, daß ich die vorliegende Dissertation nach Form und Inhalt, abgesehen von der Beratung durch meine akademischen Lehrer, selbständig angefertigt und außer den angegebenen keine weiteren Hilfsmittel benutzt habe.

Kiel, den 3.5.2001

Manuela Drews