

Axel SIEGEMUND; Günter SCHLUNGBAUM

## Ionenanomalien im Salzgehalt der Darß-Zingster Bodden- gewässer - die Bedeutung der Hauptzuflüsse

### Abstract

Differences between the Ration of calcium-, magnesium- and potassium / chloride in the brackish water of the Darß-Zingster-Bodden-Chain, and the Ration in seawater are proved.

These anomalies show clear temporal and local variabilities. The deviations from the ionic composition of seawater are particulary high in the western part of the Darß-Zingster-Bodden-Chain, which is determined by fresh water.

The influence of the rivers Recknitz and Barthe flowing into the estuary are examined.

### 1 Einführung

Im Meerwasser sind nahezu alle Elemente des Periodensystems in gelöster Form anzutreffen. Der Salzgehalt wird jedoch zu 99% von lediglich 11 Hauptkomponenten des Mineralstoffanteils gebildet, die in weitgehend konstanten Ionenverhältnissen auftreten.

Diese Hauptkomponenten sind als Anionen: Chlor ( $\text{Cl}^-$ ), Schwefel( $\text{SO}_4^{2-}$ ), anorganischer Kohlenstoff ( $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ ), Brom ( $\text{Br}^-$ ), Fluor ( $\text{F}^-$ ) sowie Bor ( $\text{B}[\text{OH}]_3$ ), als Kationen Natrium ( $\text{Na}^+$ ), Kalium ( $\text{K}^+$ ), Kalzium ( $\text{Ca}^{2+}$ ), Magnesium ( $\text{Mg}^{2+}$ ) und Strontium ( $\text{Sr}^{2+}$ )

Seit der Entdeckung dieser Konstanz in den Ionenverhältnissen wurden zunächst die Chloridkonzentrationen für die Berechnung des Gesamtsalzgehaltes genutzt. Aus diesen Chloridgehalten konnten auch alle übrigen Ionen in ihrem Anteil am Salzgehalt des Meerwassers berechnet werden.

Im Gegensatz dazu kommt es in Gebieten, die stärker von Süßwasser beeinflusst werden -also Brackwässer sind, zu leichten Verschiebungen dieser konstanten Ionenrelationen, zu Ionenanomalien.

Diese Ionenanomalien sind auch für die Ostsee als Brackwassermeer typisch, wobei sie in den inneren Küstengewässern und Flußmündungsgebieten - mit großen Variabilitäten - verstärkt auftreten.

Gegenstand der hier dargestellten Untersuchungen sollen die Verhältnisse zwischen Chlorid und den wesentlichen Kationen Natrium, Kalium, Kalzium und Magnesium in einem Boddengewässer und seinen Hauptzuflüssen sein.

Bereits in den 30-er und 40-er Jahren wurden von GRIPENBERG (1937) und WITTIG (1940) Abweichungen für das Kalzium-Chlorid-Verhältnis in der Ostsee festgestellt.

Durch umfangreiche Arbeiten von KREMMLING (1969, 1970, 1972), NEHRING und ROHDE (1966, 1967) in den 60-er und 70-er Jahren wurden die Untersuchungen zu dieser Thematik ausgedehnt. Dabei wurden die positiven Abweichungen von der Kalzium/Chlorid-Relation bestätigt. Es konnten jedoch auch für Kalium und Magnesium leichte Anomalien nachgewiesen werden, die allerdings regional stark variierten, und keine eindeutigen Aussagen erlaubten. (Siehe Tab. 1) Das Na/Cl-Verhältnis weicht dagegen nicht wesentlich vom ozeanischen Wert ab.

**Tabelle 1** Ionenrelationen und Ionenanomalien

	Ozean. Verhältnis	KREMMLING			NEHRING/ROHDE	
		1969	1970	1972	1966	1967
Na/Cl	0,5555	0,5547		0,5547		
K/Cl	0,0206	0,0206	0,0204	0,0205*		
Ca/Cl	0,0216	0,2451	0,024*	0,023*	0,0255	0,0243-0,0268
Mg/Cl	0,0669	0,0670	0,0672	0,0674	0,0674*	0,0674

\*starke lokale Variabilitäten

In der Darß-Zingster-Boddenkette wurden durch NESSIM u. SCHLUNGBAUM (1980) ausführliche Untersuchungen zur Ionenanomalie durchgeführt. In diesem Ästuar vermischen sich zahlreiche Vorfluter mit dem Ostseewasser. Die Recknitz und die Barthe sind die Hauptzuflüsse. Der Austausch mit der Ostsee ist relativ stark eingeschränkt, so daß sich ein großer Gradient vom Fluß- zum salzhaltigeren Ostseewasser aufbaut. Durch NESSIM (1980) konnten hier deutliche Kalium- und Magnesiumanomalien festgestellt werden. In Abhängigkeit von den hydrologischen Bedingungen traten dabei deutliche zeitliche und räumliche Variabilitäten auf. Die Anomalien verstärkten sich mit zunehmendem Süßwassereinfluß.

Ziel der hier dargestellten Untersuchungen soll es sein, die Eintragspfade für die erhöhten Kationenkonzentrationen bis in die, durch Landnutzung geprägten Einzugsgebiete zurückzuverfolgen und somit mögliche Ursachen für die erhöhten Konzentrationen aufzuzeigen.

Mit dieser Arbeit soll eine Problematik eingeleitet werden, die die Untersuchung von Beziehungen zwischen Nährstoffkonzentrationen und Salzgehaltsbestandteilen vorsieht. Dabei steht die Frage, kann evtl. der eutrophierende Nährstoffeintrag

unabhängig von seinen Reaktionen im Wasserkörper der Gewässersysteme auch über das Maß der Ionenanomalie bestimmt werden.

Die hier vorgestellten Ergebnisse beinhalten zunächst die Salzgehaltsbestandteile in den Boddengewässern und in den einmündenden Hauptzuflüssen.

## 2 Methoden

Chlorid: photometrisch über Farbkomplexe am Fließstreckenautomaten

Kalzium, Magnesium: Ionenchromatographie

Natrium, Kalium: flammenphotometrisch

Leitfähigkeit: Leitfähigkeitselektrode

## 3 Das Untersuchungsgebiet

Das Untersuchungsgebiet umfaßt die Darß-Zingster-Boddenkette mit einer Gewässerfläche von 196,8 km<sup>2</sup>. Bei einer durchschnittlichen Tiefe von zwei Metern handelt es sich um ein typisches Flachwasserästuar. Der Austausch mit der Ostsee vollzieht sich durch meteorologisch gesteuerte Ein- und Ausstromlagen in der Regel über den Gellenstrom. Diese sind in der Gesamtwasserhaushaltsbilanz mit ca. 90% beteiligt.

Je nach Ein- oder Ausstromverhältnissen schwankt der Salzgehalt im Ostteil, der stärker halin geprägt ist, zwischen 8 und 15 psu (SCHLUNGBAUM, BAUDLER, NAUSCH, 1994). Der Westteil hingegen weist wegen des geringeren Ostsee-Einflusses meist einen oligohalinen Charakter auf. (< 0,5 psu) (SCHLUNGBAUM, BAUDLER, NAUSCH, 1994).

Die in die Bodden mündenden Hauptzuflüsse sind die Flüsse Recknitz (42% des Einzugsgebietes, Länge 122 km) und die Barthe (19%, Länge 34 km) (SCHLUNGBAUM, BAUDLER, NAUSCH, 1994). Andere Zuflüsse sind der Saaler Bach, der Körkwitzer Bach und der Zipker Bach. Der Flußwassereintrag in die Boddengewässer kann im Mittel für 1966 bis 1993 mit knapp 10 % des Gesamteintrags angesetzt werden. Das Einzugsgebiet der Darß-Zingster-Boddenkette, das eine Fläche von 1578 km<sup>2</sup> umfaßt, ist stark durch landwirtschaftliche Nutzung geprägt (siehe Tab. 2).

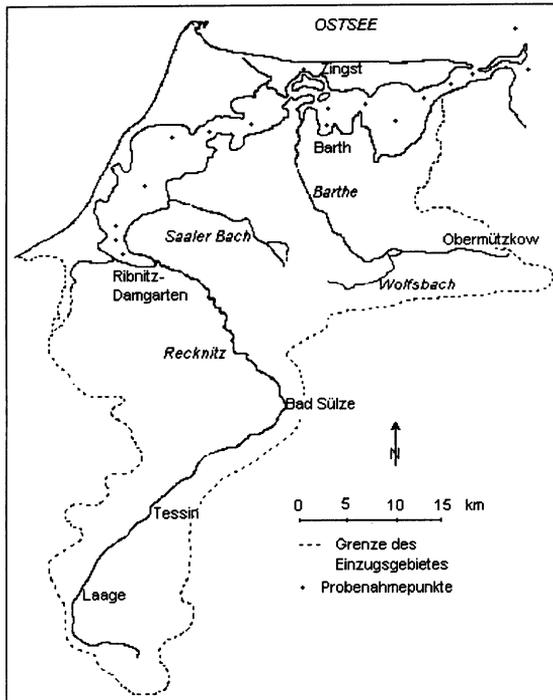


Abb. 1 Untersuchungsgebiet

Tabelle 2 Landnutzung in den untersuchten Flußeinzugsgebieten (BEHREND, 1996)

Flußgebiet	EZG nach hydr. Atlas [km <sup>2</sup> ]	urbane Fläche [%]	landwirt. Nutzfläche [%]	davon Ackerland [%]	davon Grünland [%]	Waldfläche [%]
Recknitz	669	4,0	76,3	73,0	27,0	19,3
Barthe	292	2,7	65,1	90,2	9,8	32,1

Für die Recknitz wurden Proben von den Stationen Laage, Tessin, Bad Sülze, Marlow und Ribnitz, für die Barthe von den Stationen Obermützkow, Schuenhagen, Redebas und Barth genutzt. Ferner wurden einige Vorfluter wie der Wolfsbach in die Untersuchungen einbezogen. Das Untersuchungsgebiet ist in Abb.1 dargestellt.

## 4 Ergebnisse

Bislang liegen Ergebnisse für den Zeitraum von September 1997 bis Mai 1998 vor. Ausgewertet wurden zehn Meßreihen für die Recknitz und Barthe mit zwölf Stationen und vier Meßreihen für die Boddenkette mit 15 Probenahmepunkten. Die Tendenz dieser Daten deckt sich weitgehend mit den von NESSIM (1980) ermittelten Werten. Für das Natrium/Chlorid-Verhältnis in der Darß-Zingster-Boddenkette liegen die Werte zwischen 0,524 und 0,601 und weichen, wenn man die analytischen Ungenauigkeiten einbezieht, nicht wesentlich von den ozeanischen Relationen ab. Auch die Daten für die Recknitz und die Barthe liegen in diesem Bereich und stellen somit kein großes Einflußpotential dar.

Anders hingegen verhält es sich mit den anderen untersuchten Parametern. Während das Kalzium/Chlorid-Verhältnis zwischen 0,03 und 0,115 erwartungsgemäß stark über dem ozeanischen liegt, wobei die größten Werte im Westteil und damit im stärker süßwassergeprägten Teil ermittelt wurden, konnten auch für die Kalium/Chlorid- und Magnesium/Chlorid-Verhältnisse veränderte Werte nachgewiesen werden. (K/Cl: 0,022-0,033; Mg/Cl: 0,055-0,081) Auch NESSIM (1980) hat für das Verhältnis Magnesium/Chlorid sowohl positive als auch negative Anomalien festgestellt. (0,0443-0,0852)

Im Gegensatz zum Natrium wird hier der Einfluß der Süßwasserzufuhr durch die Recknitz und die Barthe deutlich. Insbesondere das Kalzium/Chlorid-Verhältnis mit Werten von 1,347 bis 3,107 macht deutlich, welche Überschüsse gegenüber dem Chlorid in die Boddenkette gelangen. Dabei handelt es sich zum großen Teil um geogen bedingte Konzentrationen, die natürlicherseits bei der Passage des Niederschlagswassers durch die Böden ausgewaschen werden. Hierzu liegen umfangreiche Untersuchungen vor. U.a. untersuchte KREMMLING (1972) Weichselproben und ermittelte 50-100mal größere Relationen als die des Meerwassers.

Die folgenden Abbildungen sollen die dargestellten Ergebnisse anschaulicher werden lassen. Dabei ist in den Diagrammen die ozeanische Relation zwischen den Ionen als Gerade dargestellt. Sie stellt lediglich eine theoretische Orientierung der ozeanischen Verhältnisse bei verschiedenen Salzgehalten und damit verschiedenen Chloridkonzentrationen dar. Um die Verhältnisse in den Flüssen, mit den bedeutend geringeren Konzentrationen, erkennbar zu machen, wurden diese in gesonderten Diagrammen mit größerem Maßstab hinzugefügt. Kleinere Zuflüsse in die Recknitz und Barthe, wie der Wolfsbach wurden mit extra Symbolen versehen.

Im Gegensatz dazu liegen für die Kalium- und Magnesiumverhältnisse keine Untersuchungen für die Zuflüsse vor.

Aber auch hier erkennt man deutlich die Ursache für die erhöhten Kationenkonzentrationen im Verhältnis zu den Chloridwerten. Bei der Relation Kalium/Chlorid in den Zuflüssen liegen die Werte zwischen 0,07 und 0,112 bei Magnesium/Chlorid zwischen 0,147 und 0,34. Wie bei Kalzium kann man also davon ausgehen, daß sich diese Konzentrationen in den Zuflüssen im Brackwasser in Form der Ionenanomalien auswirken.

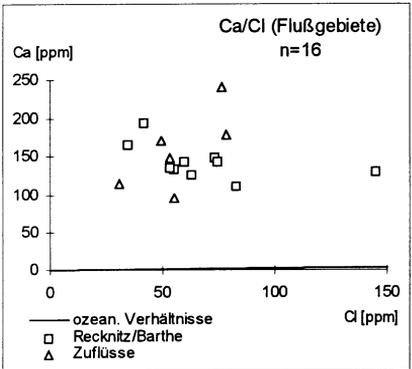
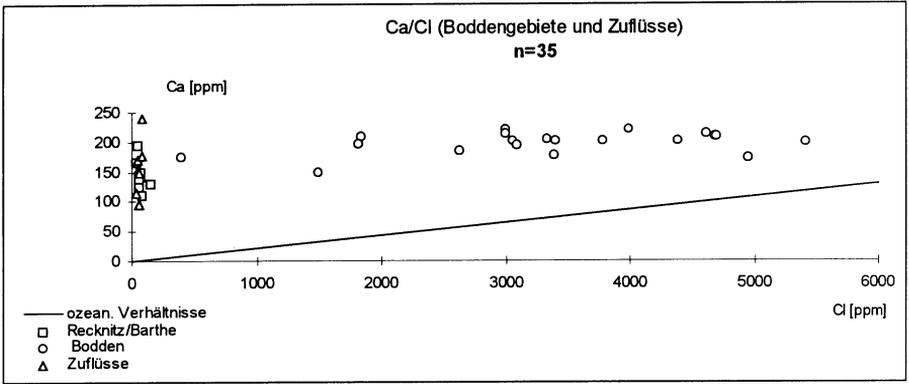


Abb. 2 Kalziumrelationen in den Boddengewässern und in den Zuläufen

Leider liegen noch nicht ausreichend Datensätze vor, um Aussagen über Veränderungen im Jahresgang treffen zu können.

Deutlich wird der Einfluß der Zuflüsse auf die Verhältnisse in der Boddenkette. Hier liegen die Werte weit über den Bezugsgeraden für die ozeanischen Relationen. Mit stärkerer Abnahme der Chloridkonzentrationen in den Flußgebieten streuen die hier betrachteten Kationenkonzentrationen mehr und mehr. Eine wesentliche Rolle spielen dabei die Gräben, die in die Recknitz und in die Barthe münden (durch Dreiecke gekennzeichnet). Daß der Wolfsbach beispielsweise durch ein landwirtschaftlich intensiv genutztes Gebiet fließt, spiegelt sich in den Werten der Novemberprobenahme wider. Während in der Barthe eine mittlere Kaliumkonzentration von 10,34 ppm (9,17-11,15 ppm) ermittelt wurde, beträgt sie im Wolfsbach 37,91 ppm. Diese Tendenz setzt sich auch im Dezember fort und kann als Indiz für die Auswaschungen gelten die aus der Herbstdüngung resultieren. Dafür spricht auch, daß in den

Frühjahrsmessungen keine erhöhten Werte für die Gräben gegenüber den größeren Flüssen gefunden wurden.

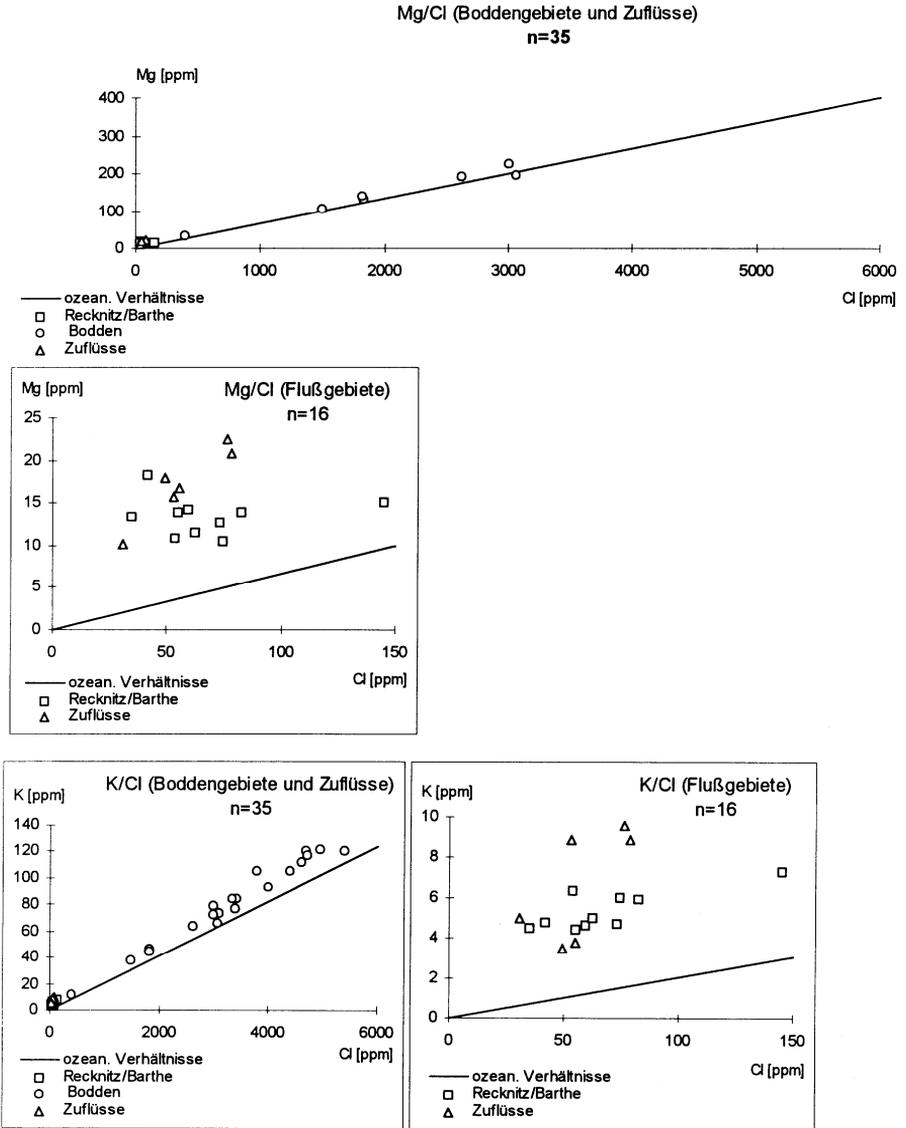


Abb. 3 Kalium- und Magnesiumrelationen in den Boddengewässern und in den Zuläufen

Die Kalziumwerte folgen diesem Trend, allerdings in weit höherer Konzentration, die jedoch auch natürlicherweise durch Auswaschungen aus den Böden herrührt. Die weiteren Untersuchungen sollen Aufschluß darüber geben, inwieweit diese Auswaschungen bei Kalium und Kalzium durch die anthropogene Beeinflussung verstärkt werden.

## Zusammenfassung

Durch die bisherigen Untersuchungen konnten in den Wasserproben der Darß-Zingster-Boddenkette Abweichungen bei den Kalzium-, Kalium- und Magnesium/Chlorid-Relationen von den Verhältnissen im Meerwasser nachgewiesen werden.

Diese Anomalien zeigen deutliche räumliche und zeitliche Variabilitäten in ihrem Erscheinen. In den mehr süßwasser geprägten Gewässerteilen treten die Abweichungen von den ozeanischen Relationen verstärkt auf.

Als Hauptursache können die in die Boddengewässer einmündenden Hauptzuflüsse Recknitz und Barthe betrachtet werden. Hier liegen die Werte von Kalzium, Kalium und Magnesium im Verhältnis zu Chlorid weit über denen des Meerwassers.

## Literatur

- BEHREND, H. (1996). Quantifizierung der Nährstoffeinträge aus Flußgebieten des Landes Mecklenburg-Vorpommern.
- GRIPENBERG, S. (1937). The Calcium Content of Baltic Water. J. du Conseil, 12: 293-304.
- KREMLING, K. (1969). Untersuchungen über die chemische Zusammensetzung des Meerwassers aus der Ostsee, I. Frühjahr 1966. Kieler Meeresforschung, XXV, 1: 81-104.
- KREMLING, K. (1970). Untersuchungen über die chemische Zusammensetzung des Meerwassers aus der Ostsee, II. Frühjahr 1967 - Frühjahr 1968. Kieler Meeresforschung, XXVI, 1: 1-20.
- KREMLING, K. (1972). Untersuchungen über die chemische Zusammensetzung des Meerwassers aus der Ostsee, III. Frühjahr 1969 - Herbst 1970. Kieler Meeresforschung, XXVIII, 1: 99-118.
- KREMLING, K. (1996). Ionenanomalien, Kap.5.1.1 in G. RHEINHEIMER (Ed.). Meereskunde der Ostsee, 2. Auflage, Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York.
- NEHRING, D. & ROHDE, K.H. (1966). Anomale Ionenverhältnisse in der Ostsee. Deutsche Akademie der Wissenschaften, 8, 5: 385-390.
- NEHRING, D. & ROHDE, K.H. (1967). Weitere Untersuchungen über anomale Ionenverhältnisse in der Ostsee. Beiträge zur Meereskunde, 20: 10-33.
- NESSIM, R.B. (1980). Untersuchungen zur Verteilung der Hauptkomponenten des Salzgehaltes im Wasser und Sediment der Darß-Zingster-Boddenkette unter besonderer Berücksichtigung der Ionenanomalie - sowie erste Erhebungen über den Schwermetallgehalt. Promotionsarbeit an der Universität Rostock.
- NESSIM, R.B. & SCHLUNGBAUM, G. (1980). Untersuchung zur Salzgehaltsanomalie. Wissenschaftliche Zeitschrift der Universität Rostock, 29, R 4/5: 19-22.
- ROHDE, K.H. (1966). Untersuchungen über die Kalzium- und Magnesiumanomalie in der Ostsee. Beiträge zur Meereskunde, 19: 18-31.
- ROHDE, K.H. (1967). Untersuchungen über die Kalzium- Chlor und Magnesium-Chlor-Relationen in Flußmündungen und Bodden der westlichen Ostsee. Beiträge zur Meereskunde, 20: 34-42.
- WITTIG, H. (1940). Über die Verteilung des Kalziums und der Alkalinität in der Ostsee. Kieler Meeresf. Bd.III: 460-491.

**Verfasser**

**Prof. Dr. habil. Günter Schlungbaum**  
Axel Siegemund  
Angewandte Ökologie  
Freiligrathstr. 7/8  
18055 Rostock  
Germany