# Universität Bremen Fachbereich Geowissenschaften

# ERFASSUNG VON PORENWASSERVARIATIONEN IN WATTSEDIMENTEN UND DER EINFLUSS VON GRUNDWASSERAUSTRITT IM SAHLENBURGER WATT

# Dem Fachbereich Geowissenschaften zur Erlangung des Akademischen Grades

# Doktor der Naturwissenschaften

## ANGENOMMENE

# DISSERTATION

# EINGEREICHT IM: AUGUST 2009 VON: DIPL.-GEOLOGE STEFAN BARTSCH GEBOREN AM 17. DEZEMBER 1971 IN BREMEN

# Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich

- 1. diese Arbeit selbständig verfasst,
- 2. keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt und
- 3. die den benutzten Werken wörtlich oder inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Bremen, 10. März 2010 Stefan Bartsch Holzdamm 50b 28279 Bremen

# Inhaltsverzeichnis

1.	Einl	Einleitung 1						
	1.1.	1. Grundwasseraustritt im marinen Bereich						
	1.2.	. Grundwasseraustritt im Sahlenburger Watt						
	1.3.	Arbeit	sgebiet Sahlenburg	4				
		1.3.1	Geographische Lage des Arbeitsgebietes	4				
		1.3.2	Geomorphologische Charakterisierung	4				
		1.3.3	Geologischer Aufbau des Arbeitsgebietes	6				
		1.3.4.	Hydrogeologische Beschreibung des Arbeitsgebietes	8				
	1.4.	Subma	riner Grundwasseraustritt: Diffusion und Advektion	9				
	1.5.	Porenv	vasserprofile	13				
		1.5.1.	Chloridkonzentrationen in der Nordsee	13				
		1.5.2.	Kieselsäurekonzentration in der Nordsee	13				
		1.5.3.	Methan im Wattenmeer	15				
		1.5.4.	Nitrat im Wattenmeer	16				
n	Mat	hadile		17				
	2.1.	911	Saugherzon: Begionale Verteilungsmuster	17				
		2.1.1. 9.1.9	Bhizonenpletten: 1D Porenwesserprofile	18				
		2.1.2. 2.1.3	Rhizonkamm, 2D Porenwasserprofile	10 99				
		2.1.0. 2.1.4	Rhizonenstange: Porenwasser aus größerer Tiefe	24				
		2.1.4. 2 1 5	Tiefenrhizone	24				
		2.1.0. 2.1.6	Edelstahllanze: Größere Grundwasservolumina aus tieferem Sediment	25				
	2.2	Bestim	nnung der Druckspiegelhöhe	$\frac{20}{26}$				
	2.2. Destimining der Druckspiegemone							
	2.0.	2 3 1	Ausstrommessung an sand boils"	$\frac{20}{27}$				
		2.3.2	ISUS-Nitratsensor: Optische Nitrat-Messung	34				
		2.3.2	Sauerstoff-Optode	37				
	2.4.	Aussat	zsysteme zur Erfassung des Grundwasserausstromes und des Che-	· ·				
		mismu	s	38				
		2.4.1.	Sensor-Kammer-System	39				
		2.4.2.	Rhizonbeprobung über einen Flutzyklus	41				
	2.5.	Chemi	sche Analyseverfahren	42				
		2.5.1.	Chloridbestimmung	42				
		2.5.2.	Kieselsäurebestimmung	43				
		2.5.3.	Phosphatbestimmung	43				
		2.5.4.	Methanbestimmung	43				
	2.6.	$Fehler_{i}$	grenzen aller Methoden	44				
	2.7.	Transp	oortmodellierung des Grundwasserausstromes	46				

3.	Erge	ebnisse	48		
	3.1.	Ausstrom	48		
		3.1.1. Übersicht der "sand boil"-Verteilung $\ldots$ $\ldots$ $\ldots$ $\ldots$	48		
		3.1.2. "Lee-type"-Messungen des Ausstromes	48		
		3.1.3. Sensorgestützte Ausstrommessung	53		
	3.2.	Druckspiegelhöhen	57		
	3.3.	Nitrat- und Sauerstoffkonzentrationen im Grundwasser	58		
	3.4.	Zeitliche Entwicklung des Oberflächenwasserchemismus	59		
	3.5.	Saugkerzenbeprobungen	62		
	3.6.	Porenwasserprofile im Sahlenburger Watt	65		
		3.6.1. Chloridporenwasserprofile bei starkem Grundwassereinfluss	66		
		3.6.2. Chloridporenwasserprofile in der Mischzone	77		
		3.6.3. Chloridporenwasserprofile bei schwachem Grundwassereinfluss	79		
		3.6.4. Kieselsäureporenwasserprofile bei starkem Grundwassereinfluss	83		
		3.6.5. Kieselsaureporenwasserprofile in der Mischzone	87		
		3.6.6. Kieselsaureporenwasserprofile bei schwachem Grundwassereinfluss.	90		
		3.6.7. Methanporenwasserprofile bei starkem Grundwassereinfluss	93		
		3.6.8. Methanporenwasserprofile in der Mischzone	100		
		<b>3.0.9.</b> Methanporenwasserprofile bei schwachem Grundwassereinnuss	102		
	27	5.0.10. Porenwasserpronie in "Pfannkuchenstrukturen	111		
	0.1. 20	Freehnisse der Transportmedellierung	111		
	30. 30	Abhängigkeit der Perenwassergusammensetzungen	120		
	0.9.		100		
4.	Disk	kussion	136		
	4.1.	Ausstrom im Arbeitsgebiet	136		
		4.1.1. "Sand boil"-Verteilung im Gelände	136		
		4.1.2. Ausstrommessungen an "sand boils"	137		
	4.2.	Porenwasserprofile	141		
	4.3.	Vergleich der Stoffkonzentrationen mit Literaturdaten	148		
	4.4.	Transportmodellierung	152		
5.	Zusa	ammenfassung	154		
6.	6. Danksagung 156				
Α.	Übe	ersichtskarte der Lokationen	157		
В.	B. Druckspiegelhöhen 158				
С.	C. Chloriddaten 159				
D.	D. Kieselsäuredaten 161				
Ε.	E. Methandaten 163				

F. Wetterdaten	165
G. Kartenmaterial und Luftbilder	166
Literatur	167
Abbildungsverzeichnis	175
Tabellenverzeichnis	178

# 1. Einleitung

Die weltweite Bedeutung von Grundwasseraustritten im Küstenbereich wurde bisher nur in wenigen Arbeiten untersucht. Die Dimensionen des globalen Ausstromes sind jedoch nach wie vor mit großen Fragezeichen versehen. Der Schwerpunkt dieser früheren Arbeiten lag dabei überwiegend in der Untersuchung des Einflusses auf Nährstoffeintrag durch Grundwasser und die Bedeutung auf die Lebewelt (Valiela et al., 1990; Slomp und Van Cappellen, 2004; Mortimer et al., 1999).

Der globale marine Grundwasseraustritt wird auf wenige Prozent des gesamten Frischwasserflusses geschätzt. Regional sind die Anteile jedoch sehr hoch. Bokuniewicz (2001) nennt Werte von 20 - 30% für die Küste von Long Island, 30% für die Südküste von Cape Cod und 40% für die Carolina Coast.

Gerade in Gebieten mit verunreinigtem Grundwasser sind Bilanzierungen von Bedeutung (Crotwell und Moore, 2003; Gobler und Sañudo-Wilhelmy, 2001; Johannes, 1980; Kamermans et al., 2002; Price et al., 2006; Smith et al., 2003; Taniguchi et al., 2003b).

Der Einfluss des Grundwasseraustrittes auf den Methanhaushalt ist ebenfalls von großem Interesse. Bugna et al. (1996), Bussmann und Suess (1998) und Schlüter et al. (2004) beschäftigen sich in ihren Arbeiten unter anderem mit diesem Aspekt. Es wurden Zusammenhänge zwischen Nährstoffgehalt und Methankonzentration erkannt. Andere Gase werden als Tracer für den Grundwasserausstrom verwendet, wie zum Beispiel Radon. Rocha und Cabral (1998) untersuchten den tideinduzierten Eintrag von organischem Material in das Sediment.

Burnett et al. (2006) geben einen Methodenüberblick der Quantifizierung des submarinen Grundwasserausstromes. Die Gezeiteneinflüsse auf den Ausstrom wurden von Chanton et al. (2003) beschrieben.

Neben dem diffusiven Stofftransport durch die Sediment / Wasser Grenzfläche sind advektive Prozesse von zentraler Bedeutung für den Eintrag von Methan oder Nährstoffen in das Bodenwasser. Hierzu zählen Grundwasseraustrittsstellen, sowie Fluidaustritte an Schlammvulkanen und "cold seeps". Die in situ-Erfassung der Advektionsraten und des Porenwasserchemismus ist Zielsetzung dieser Dissertation.

Ein Schwerpunkt der Arbeit liegt in der Entwicklung von modularen Mess- und Probennahmesystemen. So soll ermöglicht werden, die Geräte in Tiefsee-Landern, Autonomen Unterwasser Vehikeln (AUV´s), festen Stationen oder auf sonstigen Forschungssystemen zum Einsatz zu bringen. Basierend auf vorhandenen Geräten sollen notwendige Modifikationen zur Messung von Ausstromraten und Porenwasserchemie durchgeführt werden. Anhand der ermittelten Daten soll eine prozessorientierte Betrachtung diagenetischer Prozesse und eine Bilanzierung durchgeführt werden. Ein weiterer Schwerpunkt soll im Aufbau und Einsatz einer Bodenwasserkammer mit kombinierter Porenwasserbeprobung des darunter liegenden Sedimentes liegen.

## 1.1. Grundwasseraustritt im marinen Bereich

Im marinen Milieu ist der Ausstrom von Grundwasser von Bedeutung, da er lokal einen erheblichen Anteil am Nährstoffeintrag beisteuern kann. Im Cockburn Sound in West-



Abbildung 1: Weltweite Untersuchungen zu SGD (gelbe Kreise) basierend auf Taniguchi et al. (2002) und Gallardo und Marui (2006). Rote Dreiecke: Eckernförder Bucht in der Ostsee und Sahlenburger Watt in der süd-östlichen Nordsee (Sauter et al., 2005) und (Schlüter et al., 2004). Die grünen Rauten symbolisieren Lokationen, an denen der Ausstrom modelliert wurde.

australien stammen bis zu 73% des Nitratzuflusses aus dem submarinen Grundwasserausstrom (Smith et al., 2003). Der in der vorliegenden Dissertation untersuchte marine Grundwasseraustritt wird im Englischen als "Submarine groundwater discharge", kurz SGD bezeichnet. In Mündungsgebieten großer Flüsse spielt der SGD nur noch eine untergeordnete Größe, da die Nährstoffmenge, die durch den Fluss eingetragen wird, sehr viel größer ist, als im freien Ozean. Gleichzeitig spielen die intertidalen Wattflächen eine wesentliche Rolle als Nitratsenke und sind eine wichtige Quelle für Ammoniak und eine untergeordnete Quelle für Nitrit (Mortimer et al., 1999).

Häufig wird der Gesamtausstrom in Bezug auf den gesamten oberflächlichen Abfluss angegeben. Schätzungen zu den globalen Ausstromraten variieren zwischen 0,2 und 10% des Volumenstroms der Flüsse (Taniguchi et al., 2002). Church (1996) dagegen gibt als Untergrenze 0,01% an. Burnett et al. (2003) geben 6 bis 10% des oberflächlichen Wassereintrages an. Slomp und Van Cappellen (2004) dagegen 5% des gesamten globalen Wasserflusses.

Eine Schwierigkeit bei der globalen Bilianzierung ist, dass die bisherigen Untersuchungen auf einen relativ kleinen Bereich der weltweiten Küstenlinie beschränkt sind. An der Ostküste der USA und im Mittelmeerraum sind einige größere Untersuchungsreihen zu submarinem Grundwasserausstrom durchgeführt worden. Im Bereich der Nord- und Ostsee, sowie in Japan und Ozeanien gibt es ebenfalls vereinzelte Untersuchungen (siehe Abbildung 1).

Die Permealitäts-Untergrenze wird von Huettel et al. (1996) mit ungefähr  $10^{-12} m^2$ 

angegeben. Bei geringeren Werten ist kein advektiver Ausstrom mehr möglich, was die Voraussetzung für submarinen Grundwasserausstrom ist. In den küstennahen Bereichen sind aufgrund der höheren Strömungsmilieus (Scherströmungen, Erosionen) die Sedimente eher gut sortiert und somit bessere Grundwasserleiter (Jing et al., 1996; Nittrouer und Wright, 1994).

Der Begriff des submarinen Grundwasserausstroms ist vielschichtig. Dies ergibt sich aus den unterschiedlichen Verfahren zur Bestimmung von SGD. Häufig wird er über den Wasserhaushalt einer Region berechnet. Dabei wird berücksichtigt, wie viel Niederschlag pro Jahr niedergeht und wie viel dieses Niederschlags als Grundwasserneubildung eingeht und somit als SGD austritt. Weiterhin haben Verdunstungs- und Abflussraten eine Auswirkung auf die Grundwasserneubildungsrate. In diesen Berechnungen fehlt die rezierkulierte Meerwasserkomponente, welche bei Messungen des Grundwasserausstroms fast immer enthalten ist.

In dieser Arbeit wird SGD so verwendet wie er von Taniguchi et al. (2002) definiert ist:

$$SGD = SFGD + RSGD \tag{1}$$

SGD entspricht dabei dem gesamten Wasserausstrom aus dem Sediment. SFGD (Submarine fresh groundwater discharge) ist der Süßwasseranteil des Gesamtausstroms und RSGD (Recirculated saline groundwater discharge) beschreibt den Anteil an Salzwasser, der erst in das Sediment eingedrungen ist und dann wieder austritt.

Der RSGD-Anteil wird durch mehrere Prozesse beeinflusst: Konvektion, Tidenhub und Wellenbewegung. Er kann an manchen Stellen den Großteil des Ausstromes beisteuern und damit für die teilweise großen Abweichungen im Ergebnis der verschiedenen Verfahren zur Ermittlung von SGD beitragen.

Kleinräumig wirken nach Burnett et al. (2003) auch endogene Faktoren auf die diffusiven Austauschprozesse im Porenwasser. Dies sind der osmotische Druck, der thermische Gradient, die Dichteunterschiede und Schichtungen im Aquifer.

#### 1.2. Grundwasseraustritt im Sahlenburger Watt

Der Grundwasseraustritt im Sahlenburger Watt ist im Arbeitsgebiet stellenweise schon mit blossem Auge sichtbar. In der Form von so genannten "sand boils", sind die charakteristischen Austrittsstellen im Sediment zu finden. Äusserlich erinnern einige Exemplare an kochenden Sand, andere haben eine große Ähnlichkeit mit Schildvulkanen. Dabei ist ein zentraler Schlot im Zentrum der Struktur umgeben von einem ringförmigen Wall aus feinem Sediment. In der Abbildung 2 sind beiden verschiedenen Formen dargestellt.

Bei Untersuchungen der "sand boils" konnte festgestellt werden, dass aus diesen Strukturen nicht nur Wasser austritt, sondern es wurde auch beobachtet, das Material in diesen Strukturen akkumuliert werden kann. Wasser und Sand bilden eine Suspension, in der vor allem organische Bestandteile versinken. So wurden im Inneren von "sand boils" diverses Algenmaterial, tote Krebse und kleinere Holzstücke gefunden.

Grundwasseraustritt findet aber nicht nur durch die sichtbaren Quellen statt, sondern ist in großen Bereichen dieses küstennahen Abschnittes vorhanden. Bemerkbar macht



(a) "Kochender Sand"

(b) "Schildvulkan artige Struktur"



sich der Grundwasseraustritt dabei, indem die Zusammensetzung des Porenwassers im Sediment beeinflusst wird.

## 1.3. Arbeitsgebiet Sahlenburg

#### 1.3.1. Geographische Lage des Arbeitsgebietes

Das Sahlenburger Watt ist Bestandteil des Nationalparkes Niedersächsisches Wattenmeer und liegt etwa 8 Kilometer westlich von Cuxhaven. Die weiter westlich gelegenen Teile dieses Küstenabschnittes bilden das östliche Ende der Wesermündung, während östlich von Cuxhaven die Elbe ihren Mündungsbereich hat. Eingegliedert ist dieser Bereich in die Schutzzone 2 (Zwischenzone) des Nationalparkes. Die Geländearbeiten wurden bei der Nationalparkverwaltung Niedersächsisches Wattenmeer beantragt.

Landschaftshistorisch betrachtet liegt das Gebiet am nördlichen Ende des Landes Wursten, bzw. gehört zur Wurster Heide, einem Geestrücken (auch Hohe Lieth oder Altenwalder Geest genannt), der das Land Wursten morphologisch vom östlich gelegenen Land Hadeln abgrenzt (Liedtke, 2002).

Bestandteil der vorliegenden Arbeit sind unter anderem Daten aus einem Bereich, der sich über 3800 Meter entlang der Küste erstreckt und dabei 380 Meter des küstennahen Wattbodens umfasst. Das Hauptuntersuchungsgebiet hat Abmessungen von etwa 300 mal 300 Meter und liegt im südlichem Drittel dieses Areals. Eine Übersicht der Lage des Arbeitsgebietes findet sich in der Abbildung 3.

#### 1.3.2. Geomorphologische Charakterisierung

Die Region des Arbeitsgebietes ist in drei Landschaftsformen gegliedert: Geest, Marsch und Watt.

Die Marsch erhebt sich nur selten höher als 2 Meter über NN, gebietsweise liegt diese auch unter dem Meeresspiegel. Gebildet wurde die Marsch durch Sedimente, die während des Holozäns durch die Gezeiten abgelagert wurden. Durch die Verlandung von Salz-



Abbildung 3: Topographische Übersichtskarte 1:100000 des Elbe- Weser-Dreiecks und digitales Orthofoto 211 713 (LGN, 2000).

wiesen kam es zu einer Akkumulation von feinem Sediment. Marschlandschaften sind gekennzeichnet durch fruchtbare Böden.

Im Gegensatz zu den flachen Marschen bildet die Geest eine sehr auffällige Morphologie aus. Im Arbeitsgebiet ist es die Altenwalder Geest, die sich von Cuxhaven bis in das nördliche Bremerhaven entlang zieht. Dieser Endmoränenwall wurde während des jüngeren Eisvorstoßes der Saale-Periode abgelagert (Streif, 2002). Aufgebaut ist dieser dabei durch die periglaziale Ablagerungen von Vorschüttsanden, Geschiebelehmen, Nachschüttsanden und Geschiebedecksanden. Die Geest ist meist sandig und wenig fruchtbar. Es überwiegen Kieferwälder, die auch im Hinterland des Arbeitsgebietes vorkommen. Auffallend ist das häufige Fehlen von oberflächlicher Entwässerung. Wo die Geest direkt an das Meer grenzt, bilden sich Kliffe, welche ebenfalls im Arbeitsgebiet vorhanden sind. Diese unmittelbare Nachbarschaft ist laut Linke (1979) im gesamten Bereich zwischen Ems und Eider nur hier anzutreffen.

Die dritte geomorphologische Einheit im Arbeitsgebiet bildet das Watt, welches im Wechsel der Gezeiten zyklisch zweimal täglich überflutet wird. Dabei handelt es sich um ein sehr dynamisches System. Es wird von der Richtung und Stärke der Gezeitenströme, sowie dem Seegang geprägt. Rinnensysteme (Priele, Baljen) transportieren das Meerwasser bei Flut ins Watt hinein und bei Ebbe wieder heraus. Die Sedimentverteilung ist von den jeweils wirkenden hydrodynamischen Kräften bestimmt. Details des Aufbaus werden im folgenden Kapitel beschrieben.

### 1.3.3. Geologischer Aufbau des Arbeitsgebietes

Der Altenwalder Geestrücken verläuft von SE nach NW und reicht bei Sahlenburg mit einem Steilkliff direkt an das Watt heran. Er ist aufgebaut aus glazialen Sanden und Kiesen mit einzelnen Lagen aus Geschiebemergel. Der mehrstöckige Lockergesteinsaquifer besteht überwiegend aus pleistozänen, teilweise auch pliozänen Einheiten mit stark wechselnder Durchlässigkeit mit überwiegend silikatischem Lockergestein (NLFB, 2005).

Im Bereich des intertidalen Raumes sind Lockergesteine der Geest von Wattsedimenten der jungen Nordsee bedeckt (Rodemann et al., 2005). Diese bestehen überwiegend aus marinen Feinsanden, die im Arbeitsgebiet etwa 10 m mächtig werden können (Linke, 1979).

An der Basis treten stellenweise geringmächtig Lagen aus Torf oder Kleie auf. Eine von der Küstenlinie etwa 1000 m ins Watt hineinreichende ca. 1,5 m dicke torfüberdeckte Kleischicht (schluffiger Ton) liegt in etwa 1 bis 2 m Tiefe und keilt seewärts aus. Die Verbreitung dieser Schicht nach Linke (1979) ist in der Abbildung 4 dargestellt.

Das Kleie-Torf-Paket bildete sich als Folge eines Verlandungsvorganges. Es kam zu einem Wechsel von Feinsand- zu Schlicksedimentation und schließlich zur Ausbildung eines Übergangsmoores. Der Hangendkontakt dieser Einheit ist erosiv (Wattsand auf Torf). Aufgrund seines hohen Tonanteils ist die Schicht aus Kleie für Wasser nur schlecht durchlässig. Es kommt zu einer hydraulischen Trennung von Meerwasser und süßem Grundwasser. In der Abbildung 5 ist der Profilschnitt nach Linke (1979) dargestellt. Die geographische Position ist in der Abbildung 4 als rote Linie eingezeichnet.



Abbildung 4: Verteilung des oberflächennahen Torfes (Linke, 1979). In Rot ist die Lage des Profilschnittes markiert (Abbildung 5). Der hangende Wattsand ist abgedeckt.



Abbildung 5: Küstennormaler Profilschnitt im Sahlenburger Watt (Linke, 1979).

Bei den Sondierungen wurde die von Linke (1979) beschriebene Torflage nur sehr vereinzelt gefunden.

Unterhalb der stauenden tonigen Siltschichten sind sehr gute Grundwasserleiter ausgebildet. Sie bauen sich aus heterogen Sand- und Kieslagen auf. In der Abbildung 6 sind Beispiele gezeigt, wie der Grundwasserleiter zusammengesetzt ist. Neben Mittel- und Grobsanden ist auch eine heterogene Mischung aus Kies enthalten. Die Kiesel sind dabei teilweise gut gerundet und deuten somit auf eine glaziale Herkunft hin.

### 1.3.4. Hydrogeologische Beschreibung des Arbeitsgebietes

Blindow und Balke (2005) beschreiben den Geestrücken südlich von Cuxhaven als bedeutend für die Grundwasserneubildung und den Antrieb der Grundwasserbewegung zwischen den Mündungen von Weser und Elbe. Das auf der Altenwalder Geest gebildete Grundwasser bewegt sich vom Geestrücken in Richtung Watt. Das durch Niederschläge neu gebildete Grundwasser schiebt sich, dem hydraulischen Gradienten folgend, von der Kleieschicht gespannt, in Richtung NW und tritt teilweise als "sand-boil" zutage. Nach ca. 1 km streicht die Kleieschicht aus und das Grundwasser kann sich mit dem Meerwasser vermischen. Unterhalb der Kleieschicht ist das Grundwasser als gespannter Aquifer vorhanden. Wird diese Schicht durchbrochen, so steigt das Wasser auf.

Weitere Hinweise auf die hydrogeologische Struktur liefern die Hubschrauberelektromagnetischen Messungen (HEM). Mittels fünf verschiedener Frequenzen (384 Hz, 1830 Hz, 8610 Hz, 41300 Hz, 192600 Hz) wurden Informationen über die Verteilung der spezifischen elektrischen Widerstände in unterschiedlichen Tiefen gewonnen. Dabei wird ausgenutzt, dass die verschiedenen hydrogeologischen Einheiten unterschiedliche Wertebereiche für den spezifischen Widerstand aufweisen. Für die verschiedenen hydrogeologischen Einheiten gibt Schneider (1988) folgende Werte an: Trockener Dünensand: 200 – 2000  $\Omega$ , Süßwassersand: 45 – 130  $\Omega$ , Brackwassersand: 10 – 45  $\Omega$  und Salzwassersand: 3 – 10  $\Omega$ .

Das Arbeitsgebiet wurde im Jahre 2000 im Zuge einer "aerophysikalischen Erkundung der Küstenaquifere zwischen Weser- und Elbmündung" (Rodemann et al., 2005) in ihrer Ausdehnung mittels Hubschrauberelektromagnetik kartiert. Mit dem Hubschraubermesssystem der Bundesanstalt für Rohstoffe (BGR) wurden Elektromagnetik, Magnetik und Radiometrie erfasst.



(a) Heterogene Kiese und Sande

(b) Grobkies

Abbildung 6: Foto der Materialproben aus dem Grundwasserleiter. Direkt unterhalb der stauenden tonig siltigen Schicht, finden sich sehr heterogene Sand- und Kieslagen.

Besonderes Augenmerk galt dabei dem Grundwasserspiegel und der Salz-/Süßwassergrenze im Untergrund. Somit entstand eine Kartierung der Salzwasserintrusionen und der Süßwasserlinse unterhalb des Arbeitsgebietes. Des Weiteren sollten die pleistozänen, glazigenen Rinnensysteme im Untergrund erkundet werden (Siemon und Binot, 2001).

Die spezifischen Widerstände im Sediment in 5 Metern Tiefe sind in der Abbildung 7 dargestellt. Hier ist deutlich die Süßwasserlinse nordwestlich der Küstenlinie in der Höhe von Sahlenburg zu erkennen. Sie äußert sich durch erhöhte Halbraumwiderstände, die in Gelb bis Blau dargestellt werden. Gleichzeitig wird aber auch eine deutliche Salzwasserintrusion dargestellt (rote Farbgebung).

Die Abbildung 8 zeigt in einem 1D-Inversionsmodell einen WNW-OSO Profilschnitt. Es zeigt salzwassererfüllte Wattsedimente (rot) unterhalb der Süßwasserlinse (grün-blau). Dabei ist die Süßwasserlinse deutlich seewärts von der Küstenlinie ausgedehnt. Der oberhalb der Süßwasserlinse liegende schmale Bereich mit geringen Widerständen (rot) kann als salzwassergesättigtes Sediment gedeutet werden. Dabei wird die Süßwasserlinse durch die grundwassertrennende Kleischicht nach oben begrenzt.

## 1.4. Submariner Grundwasseraustritt: Diffusion und Advektion

Für die Berechnung der Stoffflüsse sind die Transportprozesse durch Advektion und Konvektion von besonderer Bedeutung. Im Folgenden werden einige wichtige Grundlagen dargestellt.

In einem Aquifer ist die Geschwindigkeit des Grundwasserstromes abhängig von der



**Abbildung 7:** Karte der horizontalen Verteilung des spezifischen Widerstandes  $(\Omega m)$  im Sediment in einer Tiefe von 5 Metern unter NN. Blau und Grün repräsentieren hohe spezifische Widerstände, Orange und Rot niedrige (Siemon und Binot, 2001). Der Bereich der Süßwasserlinse mit dem Arbeitsgebiet ist als Ausschnittsvergrößerung eingefügt.



Abbildung 8: HEM-Schnitt entlang eines WNW-OSO-Profils über die Süßwasserlinse im Watt mit einem horizontalen Maßstab von 1:50 000 und einem vertikalen Maßstab von 1:2 000 (Siemon und Binot, 2001).

Durchlässigkeit des Untergrundes und dem hydraulischem Gradienten. Beschrieben wird dieser Zusammenhang durch das Gesetz von DARCY. Die Filtergeschwindigkeit  $v_f$  ergibt sich aus dem hydraulischem Gradienten dh/dx und dem Durchlässigkeitsbeiwert  $k_f$ :

$$v_f = -k_f \frac{dh}{dx} \tag{2}$$

Der Gradient dh/dx errechnet sich aus der Differenz der Druckspiegelhöhen zweier Standorte, geteilt durch die Entfernung. Mit Q als ausströmendes Wasservolumen  $(m^3/Tag)$  und A als durchströmte Fläche  $(m^2)$  lautet das Gesetz von DARCY:

$$Q = v_f * A = -k_f * A * \frac{dh}{dx}$$
(3)

DARCY beschreibt die Filtergeschwindigkeit als Ausstromrate pro Flächeneinheit. Da in einem Aquifer nur der Porenraum zur Wasserbewegung zur Verfügung steht, muss die wahre Geschwindigkeit des Wassers höher sein.

Advektion wird als eine gerichtete Grundwasserströmung in einem Aquifer bezeichnet. In diesem Zusammenhang wird die Abstandsgeschwindigkeit  $v_a$  verwendet:

$$v_a = \frac{v_f}{\epsilon} \tag{4}$$

In dieser ist  $\epsilon$  die durchflusswirksame Porosität. Unter Berücksichtigung von Formel (3) ergibt sich:

$$v_a = \frac{Q}{A*\epsilon} \tag{5}$$

Aufgrund der Dispersion, die durch das Umströmen der Sedimentkörner entsteht, handelt es sich um eine mittlere Abstandsgeschwindigkeit. Es kommt zu einer Streuung der Konzentrationsfronten (hydrodynamische Dispersion). In diesem Zusammenhang werden longitudinale und transversale Dispersion unterschieden, die beide eine statistische Verteilung der Fluidinhaltsstoffe verursachen. Dabei wirkt sich die longitunale Dispersion  $(D_L)$  zeitlich verzögernd in Strömungsrichtung aus. Die transversale Dispersion  $(D_T)$  bezeichnet eine Vermischung zu angrenzenden Strömungslinien. Besonders bei hohen Fließgeschwindigkeiten ist die Dispersion wirksam. Welche Prozesse überwiegen ist von der Art des durchflossenen Sediments abhängig.

Das zweite Ficksche Gesetz beschreibt Prozesse der Diffusion, kann aber auch für die Berechnung des Prozesses der Dispersion angewandt werden. Somit können örtliche und zeitliche Konzentrationsunterschiede in Beziehung gebracht werden, die durch die Variablen x und t repräsentiert werden.

$$\frac{\delta C}{\delta t} = D \frac{\delta^2 c}{\delta x^2} \tag{6}$$

Wenn Advektion zusätzlich auf den Konzentrationsgradienten einwirkt, kann die Konzentrationsänderung über die Zeit wie folgt beschrieben werden:

$$\frac{\delta C}{\delta t} = D \frac{\delta^2 c}{\delta x^2} - v_a \frac{\delta c}{\delta x} \tag{7}$$

Es wird also die Konzentrationsänderung abhängig von der Zeit beschrieben (modifiziert nach Appelo und Postma (2005)). Sie liefern auch die Integration dieser Gleichung, mit der die Konzentrationsänderung an der Stelle x zum Zeitpunkt t beschrieben wird.

$$c(x,t) = C_i + 1/2(c_0 - c_i)erfc\left(\frac{x - v_a t}{\sqrt{4Dt}}\right)$$
(8)

Dabei ist erfc(z) = 1 - erf(z) und erf(z) die Errorfunktion. Die Approximalgleichung zur Errorfunktion findet sich in Appelo und Postma (2005) und Schulz (2000).

Versteeg und Malalasekera (1995) beschreiben den zeitunabhängigen Gleichgewichtszustand (steady state) mit folgender Funktion:

$$\frac{\phi - \phi_0}{\phi L - \phi_0} = \frac{exp(\rho u x/\Gamma) - 1}{exp(\rho u L/\Gamma) - 1}$$
(9)

Dabei ist  $\phi$  [kg/m<sup>3</sup>] die Konzentration am Ort x,  $\phi_0$  die Startkonzentration und  $\phi_L$  die Endkonzentration, die nach dem Durchqueren der Strecke L vorliegt. Die Dichte wird durch  $\rho$  [kg/m<sup>3</sup>] und die Abstandsgeschwindigkeit durch u [m/s] in die Gleichung eingebracht. Der dichtekorrigierte Diffusionskoeffizent  $\Gamma$  [kgm<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>] ergibt sich aus:

$$\Gamma = D_{Sed}\rho \tag{10}$$

Der Massenfluss kann mit der Formel 11 bestimmt werden (Versteeg und Malalasekera, 1995).

$$F = \rho u \tag{11}$$

#### 1.5. Porenwasserprofile

Die Formen von Porenwasserprofilen geben Hinweise auf die Prozesse und Bedingungen im Sediment und sind daher in dieser Arbeit von besonderer Bedeutung. Schlüter et al. (2004) beschreiben für die Eckernförder Bucht drei Grundformen von advektiv beeinflussten Porenwasserprofilen. Dabei sind die jeweiligen Profilformen abhängig von der Intensität des advektiven Grundwassereinflusses. Die Abbildung 9 zeigt typische Formen für Chloridkonzentrationen in Sedimenten der Eckernförder Bucht in Abhängigkeit vom Grundwasseraustritt.

Ohne SGD ist die Chloridkonzentration über die Tiefe konstant (Abbildung 9; links). Befindet sich in der Tiefe kein Chlorid, bildet sich eine lineare Abnahme von der Sediment/Wasser-Grenzfläche in die tieferen Bereiche des Sedimentes. Ursächlich für diese Abnahme ist die Vermischung von Grundwasser mit Seewasser durch molekulare Diffusion (Abbildung 9; mitte). Zeigt die Kurve im Konzentrationsprofil eine starke Krümmung und eine Abnahme von Chlorid, so liegt ein advektiver Transport vor (Abbildung 9; rechts).

Auch im Sahlenburger Watt lassen sich diese Grundformen in den Porenwasserprofilen finden, gleichzeitig treten Mischformen dieser Profile auf. Ursächlich dafür sind die schwankenden Ausstromverhältnisse und die wechselnden Bedingungen des Überstandswassers mit den daraus resultierenden Folgen für die Rezirkulation. Das Überstandswasser ist bei Flut dominiert von sehr hohen Chlorid- und niedrigen Kieselsäurekonzentrationen. Bei Niedrigwasser können sich diese Verhältnisse aufgrund des ausgetretenen Grundwassers umkehren.

#### 1.5.1. Chloridkonzentrationen in der Nordsee

Der Salzgehalt des Nordseewassers nimmt mit zunehmender Nähe zur Küste ab. In der Tabelle 1 ist aufgezeigt, dass der Gehalt in der Deutschen Bucht noch über 34 PSU liegt und im Bereich der Elbemündung auf unter 30 PSU abfällt. Der Salzgehalt der Wesermündung variiert je nach Jahreszeit und Tidestand. Mit der Flut werden im Arbeitsgebiet Wassermassen mit Salinitäten von etwa 27,5 PSU über das Sediment transportiert. Dies entspricht etwa 440 mmol/l. Im Vergleich dazu hat das Wasser in der Zentralen Nordsee eine Salinität von 34 PSU.

## 1.5.2. Kieselsäurekonzentration in der Nordsee

Der Ursprung der gelösten Kieselsäure  $(Si(OH)_4)$  im Porenwasser ist im Sediment eingebettetes biogenes Silikat (Opal) aus Diatomeenschalen, welches durch Lösungsprozesse



Abbildung 9: Beispiele für Chloridkonzentrationsprofile aus der Eckernförder Bucht (Schlüter et al., 2004). Links: Diffusion und kein Grundwassereinfluss. Mitte: Molekulare Diffusion mit Grundwasser in der Tiefe. Rechts: Starker, advektiver Ausstrom.

Region	Salzgehalt	$Si(OH)_4$	$Si(OH)_4$	$Si(OH)_4$	$Si(OH)_4$
		2000	2004	2005	2006
	psu	$\mu mol/L$	$\mu mol/L$	$\mu mol/L$	$\mu mol/L$
Küstenzone	30	$24,0 \pm 4,0$	$23,0 \pm 4$	$26,9\pm3,6$	$25,2 \pm 3,1$
Deutsche Bucht	33	$10,0 \pm 4,0$	$10,0 \pm 4$	$12,3 \pm 3,5$	$11{,}9\pm3{,}0$
Zentrale Nordsee	34	$6,0\pm4,0$	-	$7,4\pm3,5$	$7,4\pm3,0$

 

 Tabelle 1: Jeweils im Januar gemessene Salzgehalte und Kieselsäurekonzentrationen in den typischen Wassermassen der Küstenzone, der Deutschen Bucht und der zentralen Nordsee (BSH, 2008).

freigesetzt und mobilisiert wird. An Redoxreaktionen im Sediment ist dieses nicht signifikant beteiligt und kann daher als Tracer für Transportprozesse verwendet werden (Helder und Anderson, 1987). Lösungsprozesse im Untergrund können den Kieselsäuregehalt im Grundwasser maßgeblich steigern (Kenoyer und Bowser, 1992).

Kieselsäure  $(Si(OH)_4)$  ist als Nährstoff für viele Organismen von Bedeutung. Das durchschnittliche Nordseewasser hat 2006 küstennah Konzentrationen zwischen 0 und  $30 \,\mu mol/L$  und in der deutschen Bucht zwischen 0 und  $13 \,\mu mol/L$  Kieselsäure enthalten (BSH, 2008). Somit deutet die hohe Konzentration des Überstandswassers darauf hin, dass dieses Wasser aus "sand boils" ausgetreten ist.

Die Nährstoffsituation in der Nordsee wird vom Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrografie (BSH) überwacht und kann auf der zugehörigen Internetseite betrachtet werden (BSH, 2008). Einige Ergebnisse dieser Messungen werden im Folgenden beschrieben, um die Daten dieser Arbeit besser einordnen zu können. Die Tabelle 1 zeigt Messwerte aus verschiedenen Bereichen der Nordsee. Sie zeigt eine steigende Kieselsäurekonzentration mit zunehmender Nähe zur Küste. Während in der zentralen Nordsee im Frühjahr 2005 die Gehalte im Bereich von 7,  $4\mu mol/L$  lagen, wurden in der Küstenzone Werte um  $26, 9 \mu mol/L$  erfasst.

#### 1.5.3. Methan im Wattenmeer

Methan spielt bei einer Vielzahl von biogeochemischen Prozessen eine Rolle und ist ein farbloses, geruchloses Gas mit einer geringen Dichte von 0,72 g/L. Die molare Masse von Methan beträgt 16,04 g/mol.

Methan ist eines der bedeutendsten Treibhausgase auf der Erde und hat eine hohe Klimarelevanz. Bezüglich der Beeinflussung des Weltklimas ist Methan nach Kohlstoffdioxid (CO2) und Wasserdampf (H2O) das drittwichtigste Treibhausgas und ist 20mal reaktiver als  $CO_2$ .

Jährlich werden weltweit etwa 500 Tg Methan in die Atmosphäre frei gesetzt (Wuebbles und Hayhoe, 2002). Der anthropogene Einfluss spielt dabei eine größere Rolle mit einer Rate von 375 Tg. Zum Vergleich beträgt der Eintrag aus natürlichen Quellen 160 Tg. Seit 1750 hat sich die atmosphärische Konzentration laut Houghton (2001) an Methan um 151 Prozent vergrößert.

Für die Entstehung von Methan gibt es eine Vielzahl von Quellen. Diese beruhen teilweise auf natürliche und auf anthropogene Ursprünge. Zu den natürlichen Quellen zählen vor allem Watt- und Feuchtgebiete, Ozeane, Wiederkäuer, Reisfelder und Termiten.

Die Ozeane mit ihren angrenzenden Küstenregionen tragen allerdings nur mit 20 Tg Methan pro Jahr zu der Gesamtemission bei, was in etwa 1/6 des Eintrages durch Feuchtgebiete entspricht bzw. 6% des Gesamteintrages aus natürlichen Quellen. Unter Anbetracht der großen Fläche der Ozeane weltweit ist die Methanemission aus dem marinen Ökosystem eher als gering anzusehen. Größtenteils wird das in dem anaeroben Bereich der marinen Sedimente durch mikrobielle Stoffwechselvorgänge gebildete Methan noch im Sediment von Mikroorganismen unter aeroben und anaeroben Bedingungen zu Kohlendioxid oxidiert.

Bussmann und Suess (1998) untersuchten in der Eckernförder Bucht die Bedeutung von Grundwasseraustritt auf die Methangehalte in der Wassersäule. Dabei wurde festgestellt, dass die Methangehalte im Bodenwasser sehr stark von der Intensität des Grundwasseraustrittes abhängen.

Insgesamt ist die Methanfreisetzung in diesem Bereich aus dem Sediment von mehreren Faktoren abhängig:

- Aussentemperatur (Jahreszeit)
- Temperatur des Grundwassers
- Menge  $C_{org}$  im Sediment
- Volumen des durchströmenden Wassers
- Methangehalt im Grundwasser

Die Untersuchung der Einflüsse des im Sahlenburger Raum vorliegenden Grundwasseraustrittes auf dieses Methan ist Teil dieser Arbeit. Wird Methan durch advektive Prozesse transportiert? Gelangt es schneller zur Sedimentoberfläche als unter "normalen" Bedingungen und kann somit eher in die Atmosphäre entweichen?

#### 1.5.4. Nitrat im Wattenmeer

Gelöstes Nitrat im Grundwasser ist ein wichtiger Nährstoff. Die Konzentrationen in der Deutschen Bucht zeigen einen deutlichen Abfall von der Küste hin zur offenen See. Im Zeitraum 1999 bis 2003 sank die Nitratkonzentration von 300 bis 700  $\mu$ mol in den Flussästuaren und 80 bis 100  $\mu$ mol im Wattenmeer auf 5 bis 10  $\mu$ mol in der offenen Deutschen Bucht ab. Im Wattenmeer werden die Nitratgehalte maßgeblich durch die Nährstoffe der Küstengewässer sowie durch Sedimente und das Benthos gesteuert (BSH, 2008).

Die Auswirkungen auf Eutrophierung und Algenblüte durch Nitrat im austretenden Grundwasser sind Thema zahlreicher Arbeiten (Gobler und Sañudo-Wilhelmy, 2001; Rocha und Cabral, 1998; Johnson und Coletti, 2002).

Saisonale Peaks in der Nitratkonzentration der Wassersäule schwanken zum Beispiel in der West Neck Bay (Long Island, New York) zwischen 2 und  $29 \,\mu mol/L$ . Dabei wurden im Grundwasser Konzentrationen von über  $250 \,\mu mol/L$  erfasst (Gobler und Sañudo-Wilhelmy, 2001).

Johannes (1980) stellte bei Perth in Westaustralien einen zwei- bis dreifach erhöhten Nitratgehalt im submarin ausströmenden Wasser im Vergleich zum typischen Gehalt im küstennahen Meerwasser fest. Charettea et al. (2003) beschreiben sogar einen 100 bis 1000 mal höheren Anteil an gelösten Stickstoff im Grundwasser als im Seewasser. Solche Konzentrationen sind zumeist antropogen verursacht. In dieser Größenordnung sind selbst dann ökologische Auswirkungen wirksam, wenn der Ausstrom verglichen zum oberirdischen Abfluss gering ist.

## 2. Methodik

Um die zeitlichen Variationen der untersuchten chemischen Komponenten im Porenwasser zu erfassen, sind regelmäßige Beprobungen an definierten Stationen und umfangreiche Analysen des Probenmaterials durchgeführt worden. Dabei kamen verschiedene Probenahme- und Analyseverfahren zum Einsatz. Im ersten Teil dieses Kapitels werden Verfahren erörtert die im Bereich der Ausstrommessung und der Porenwasseranalyse gängig sind. Im zweiten Teil wird auf Weiterentwicklungen und Variationen eingegangen.

Viele der Geräte, die im Sahlenburger Watt verwendet und erprobt wurden, sind nach einigen Modifikationen auch von Forschungsschiffen aus eingesetzt worden. Darunter waren neben wasserdichten in situ Peristaltikpumpen von KC-Denmark auch Rührer- und Kammersysteme sowie diverse Sensoren. Diese Systeme mussten auch autonom arbeiten können und festgelegte Beprobungen durchführen.

#### 2.1. Porenwasserbeprobung

Im Folgenden werden die in dieser Arbeit verwendeten "Standard"-Verfahren beschrieben. Für die Geländearbeit im Sahlenburger Watt war es nötig regelmäßig Porenwasserproben zu sammeln. Eine bewährte Methode dafür ist die Verwendung von sogenannten Saugkerzen. Des Weiteren wurden im Arbeitsgebiet so genannte Rhizonenplatten ausgebracht, die es ermöglichen Porenwasser aus fest definierten Horizonten zu gewinnen. Diese Stationen verblieben über mehrere Monate im Gelände.

#### 2.1.1. Saugkerzen: Regionale Verteilungsmuster

Saugkerzen stammen aus der Bodenkunde und werden eingesetzt, um Porenwasser aus dem Erdreich zu extrahieren. Somit konnten regionale Unterschiede aus einem "Referenzhorizont" in 250 mm Tiefe erfasst werden. Hersteller ist die Firma Eikelkamp. Sie bestehen aus einem  $20\,mm$  dicken und  $300\,mm$  langen Kunststoffrohr. Die unteren  $50\,mm$ der Saugkerze bestehen aus einem porösem Kunststoff als Filterstrecke. Dieser wasserdurchlässige Bereich ist mit einem nach oben führenden Teflonschlauch verbunden. Um eine Porenwasserprobe zu gewinnen wird wie folgt vorgegangen. Die Saugkerze wird ins Sediment gedrückt, bis die Spitze die gewünschte Tiefe von 250 mm erreicht hat. Per Luer-Lock-Anschluss wird mit einer  $50 \, mL$  Spritze ein Unterdruck auf den Filter angelegt. Porenwasser wird aus dem Sediment in die Saugkerze gezogen. Im Gelände hat sich bewährt einen passenden Gegenstand im gespannten Zustand in den Stempel der Spritze zu legen. Somit bleibt der Unterdruck bestehen, wenn die Spritze nicht mehr festgehalten wird. Wenn sich in der Spritze etwa  $10 \, mL$  Porenwasser gesammelt hat, wird der Stempel kurzzeitig entfernt und dieses Wasser verworfen. Auf diese Weise werden etwaige Verunreinigungen minimiert und eine Verschleppung von vorherigem Probenmaterial unterbunden. Anschließend wird erneut das Vakuum angelegt. Das sich nun in der Spritze sammelnde Porenwasser kann als Probe verwendet werden. Es wird in  $20 \, mL$ Kunststoffgefäße umgefüllt, wenn nur die Nährstoffe analysiert werden sollen. Wird auch der Methangehalt bestimmt, wird die Probe in ein Headspace-Gefäß überführt.



Abbildung 10: Schema einer Saugkerze.

Die Saugkerzen werden vorwiegend für die Erfassung einer großen Fläche verwendet und nach der jeweiligen Beprobung aus dem Sediment entfernt. Im Gelände wird mit mehren Saugkerzen gleichzeitig gearbeitet, um die knappe Zeitspanne des Niedrigwassers optimal zu nutzen. Jede Probe benötigt je nach Durchlässigkeit des Sedimentes zwischen 5 und 30 Minuten Zeit.

Bei den Probenahmen, die über den Zeitraum eines Hochwassers durchgeführt wurden, sind ebenfalls Saugkerzen eingesetzt worden. Um das Porenwasser zu fördern, obwohl mehrere Dezimeter Wasser über der Kerze standen, wurde der Ansaugschlauch um einen Meter verlängert. Gleichzeitig wurde ein Auftriebskörper am Ende des Schlauches befestigt. Dadurch bestand die Möglichkeit auch bei Hochwasser manuell zu beproben. Die Vorgehensweise war dabei identisch zu der bei Niedrigwasser. Die Stationen wurden nacheinander aufgesucht, um das dem Schlauchinnenvolumen angepasste Totvolumen zu entfernen und dann die Probe abzufüllen.

Ein Problem bei der Verwendung der Saugkerzen ist die Tatsache, dass der beprobte Horizont sehr groß ist. Es wird Wasser über eine senkrechte Strecke von  $50 \, mm$  aufgenommen und somit integriert. Eine Möglichkeit die Horizonte besser einzugrenzen ist der Einsatz von horizontal ausgebrachten Rhizonen.

#### 2.1.2. Rhizonenplatten: 1D-Porenwasserprofile

**Rhizone** Basis der Beprobung sind die sogenannten Rhizone. Sie bestehen aus einem membranartigem Polymerschlauch mit einer Porenweite von  $0, 1 \mu m$ . Der Außendurchmesser beträgt jeweils 2, 5 mm. Um diesen Schlauch auch bei Unterdruck formstabil zu halten und um das Totvolumen zu minimieren, ist ein Edelstahldraht enthalten (bei einigen Varianten erfüllt ein Glasfaserstab diese Funktion). Der eigentliche Anschluss basiert auf einem Luer-Lock-System am Ende eines zehn Zentimeter langen PVC-Schlauches. Das Totvolumen liegt unter 0, 5 mL. Laut Hersteller handelt es sich um ein Einwegsy-



**Abbildung 11:** Rhizone. Das Totvolumen liegt unter 0, 5 mL bei einem Außendurchmesser von 2, 5 mm inklusive dem Anschlussschlauch. Die Porenweite beträgt  $0, 1 \mu m$ . Die verfilterte Länge beträgt je nach Modell 50 mm bzw. 100 mm.

stem, jedoch haben auch häufigere Benutzungen über einen langen Zeitraum keine Probleme bereitet, solange die Membran nicht beschädigt wird. Es gibt zwei verschiedene Standardlängen. Bei den horizontalen Einsätzen kamen meist die hundert Millimeter langen Rhizone zum Einsatz, bei vertikaler Verwendung die fünf Zentimeter langen. Da für die meisten Experimente der vorhandene Schlauch nicht ausreichend lang war, mussten Verlängerungen angeschlossen werden. Dabei wurde ein geringer Schlauch-Querschnitt bevorzugt, um das Totvolumen gering zu halten. Je nach Schlauchlänge lag das Totvolumen zwischen 0,5 und 2,5 mL. Als Material wurde entweder Tygon oder Teflon gewählt.

Ein großer Vorteil der Porenwasserbeprobung mittels Rhizonen ist die Gewinnung von Probenmaterial, das direkt zur chemischen Analyse verwendet werden kann. Herkömmliche Porenwasserproben aus Sedimentkernen müssen erst zentrifugiert und anschließend filtriert werden.

**Rhizonenplatten** Während dieser Arbeit kamen zwei verschiedene Typen von Rhizonenträgern zum Einsatz. Diese Trägerplatten werden im Folgenden als "Rhizonenplatten" bezeichnet. Es gab eine Variante aus Plexiglas und eine aus Edelstahl als Träger- und Schutzmaterial für die Rhizone. Der grundliegende Aufbau ist in der Abbildung 12 dargestellt.

Das Trägermaterial ist eine drei Millimeter dicke Lochblech-Edelstahlplatte bzw. eine fünf Millimeter dicke Plexiglasplatte. In dieser Platte sind in definierten Abständen durchgängige Nuten vorhanden, die groß genug sind, um die Rhizone vollständig aufzunehmen. Das Trägermaterial ist dicker als das Rhizon, um die empfindliche Membran beim Platzieren im Gelände vor scharfen Muschelschalen und dem verfestigten Sand zu schützen. Die nicht genutzten Schlitze und die Lochblechstruktur dienen dazu, dass das Porenwasser horizontal möglichst ungestört fließen kann.

Innerhalb der Trägerplatte sind die einzelnen Rhizone in der Mitte der Nut mit feinen Kabelbindern fixiert. Jedes einzelne Rhizon ist mittels eines Teflonschlauches mit einen Innendurchmesser von 0,6 mm verbunden. Dieser wiederum ist lang genug, um vom tiefsten Rhizon bis zur Sedimentoberfläche zu reichen. Um die Peristaltikpumpe (12-Kanal KC-Denmark) oder Spritze anzuschließen, sind am Ende des Schlauches Luer-Lock-Verbinder angeschlossen. Alle Schläuche sind gleich lang, um das durch den Schlauch



Abbildung 12: Schema der Rhizonenplatte. In den durchgehenden Nuten sind die Rhizone eingelassen. Das Probenmaterial wird durch die Teflonschläuche an die Sedimentoberfläche geleitet. Die zusätzlichen Nuten dienen der horizontalen Durchlässigkeit.

entstehende Totvolumen bei allen Rhizonen gleich zu halten. Das erleichtert auch die Identifizierung der verschiedenen Horizonte am Schlauch, da die Beschriftungen nach extremen Wetterereignissen zum Teil unbrauchbar waren. Der längste Schlauch, ist somit dem obersten Rhizon zuzuordnen, der kürzeste dem untersten.

Eine Bündelung der dünnwandigen Schläuche erschwert ein Abknicken bzw. Abreißen vom Rhizon.

Damit die Rhizonenplatten und die Anschlussschläuche möglichst keinen Einfluss auf die Bewegung des überstehenden Wassers haben und vor Wetter, Algenbewuchs und Vandalismus geschützt sind, sind diese vollständig im Sediment eingebracht. Um die Stationen später im Gelände wiederzufinden sind diese Stellen mit beschrifteten Stäben markiert, sowie die GPS-Koordinaten gespeichert. Auch eine schwimmfähige, fest verankerte kurze Leine hat sich als Markierung bewährt, da diese sehr robust gegenüber äußeren Einflüssen ist.

Da der Wattboden teilweise verfestigt und mit Muschelschalen durchsetzt ist, wurde die Rhizonenplatte nicht direkt ins Sediment gedrückt. Es wurde zuvor mit einem passenden Aluminiumblech eine entsprechende Kerbe eingeprägt. In diese wurde die eigentliche Rhizonenplatte eingebracht indem sie vorsichtig vollständig eingedrückt wurde. Die erste Beprobung erfolgte nicht unmittelbar darauf, um dem System Zeit zu geben sich von dem Eingriff zu regenerieren. Um frisches Probenmaterial aus dem Porenraum zu gewinnen wurde vor jeder Beprobung eine dem Totvolumen angemessene Wassermenge gefördert und verworfen.

Die Beprobung erfolgt auf zwei verschiedenen Methoden: Teilweise werden die Rhizone an eine wasserdichte, mehrkanalige Peristaltikpumpe angeschlossen. Dies hat allerdings im Gelände den Nachteil, dass dieser Pumpvorgang die ganze Zeit überwacht werden

Horizont	Rhizonenplatte-Typ A	Rhizonenplatte-Typ B
Bodenwasser	$\operatorname{Edelstahl}$	Plexiglas
Überstand	0	0
1	12  mm	$8 \mathrm{mm}$
2	$26 \mathrm{mm}$	$28 \mathrm{~mm}$
3	$43 \mathrm{mm}$	48  mm
4	$68 \mathrm{mm}$	$68 \mathrm{~mm}$
5	$105 \mathrm{mm}$	$88 \mathrm{mm}$
6	$183 \mathrm{~mm}$	$108 \mathrm{mm}$
7	$262 \mathrm{mm}$	$128 \mathrm{~mm}$
8	-	$158 \mathrm{mm}$
9	_	$188 \mathrm{~mm}$

 Tabelle 2: Tiefen der verschiedenen Beprobungshorizonte.

musste, um zu gewährleisten, dass das geförderte Volumen nicht zu groß ist. Es ist nicht möglich unbegrenzt viel Porenwasser zu ziehen, damit der Einzugsbereich nicht zu groß ist und somit die Horizonte nicht mehr ausreichend definiert sind (Seeberg-Elverfeldt et al., 2005).

Im Gelände ist die Beprobung meist mit Spritzen durchgeführt worden. Diese ermöglichen es, bei jedem Rhizon die Saugleistung einzeln einzustellen, da die verschiedenen Sedimenthorizonte teilweise variierende Förderraten zuließen.

Bei einigen Beprobungen werden die Rhizonenplatten nur kurzzeitig ausgebracht. Nach jeder Bergung werden die Rhizone auf Dichtigkeit geprüft, indem mit einer Spritze Wasser in die Rhizonen gepresst wird. Intakte Rhizone bilden auf ihrer Oberfläche zahlreiche kleine Wassertropfen. Bei einer Beschädigung tritt das Wasser fokussiert aus.

Die Spritzenbeprobung lief wie folgt ab: Die mit Kappen verschlossenen Luer-Lock-Anschlüsse der Teflonschläuche wurden geöffnet und gründlich aus einer Spritzflasche abgespült, um anhaftenden Schlick zu entfernen. Dann wurde das Rhizon an die Spritze angeschlossen. Dabei wurden ein Dreiwegehahn und ein Rückschlagventil verwendet. Das Ventil diente der Sicherung der Probe, damit diese nicht versehentlich verloren geht. Nun wurde der Kolben der Spritze 20 mm weit herausgezogen und mit einem Distanzstück fixiert. Ist die Spitze gefüllt, kann dieses Wasser verworfen werden. Im nächsten Schritt wird nun ein 50 mm langes Distanzstück zwischen den Kolben geklemmt. Nun sammelt sich die eigentliche Probe in der Spitze. Bei einem Füllstand von 4 mL wurde die Beprobung beendet. Über eine am Dreiwegehahn befindliche Kanüle kann das Porenwasser direkt in ein vorbereitetes Headspace-Gefäß überführt werden, ohne dass Methan entweichen kann. Aus jedem Gefäß wurde vor dem Abfüllen der Probe ein Luftvolumen von  $4\,mL$  entfernt. Wenn nun die  $4\,mL$  Probe durch das Septum injiziert werden, entsteht kein Überdruck im Glasgefäß. Dies ist wichtig für die Einstellung des Gleichgewichtes zwischen der wässrigen und der gasförmigen Phase. Diese Gesetzmäßigkeit wird mit dem Henry-Gesetz beschrieben. Die Probenmenge von 4 mL entspricht einem Porenraum von etwa 6,5 mm Radius um das Rhizon herum. Untersuchungen und Modellierungen zu die-

$V_{sample}$	Porosität	Radius $cm$
2	0,3	$0,\!46$
4	0,3	$0,\!65$
6	0,3	$0,\!80$
8	0,3	$0,\!92$
10	0,3	$1,\!03$
24	$0,\!3$	$1,\!60$

**Tabelle 3:** Der berechnete Einzugsbereich von Porenwasser bei einem 100 mm langen Rhizon in Abhängigkeit vom Probenvolumen bei einer Porosität von 0, 3.

sem Thema sind in der Arbeit von Seeberg-Elverfeldt et al. (2005) genauer beschrieben. Die Formel (12) beschreibt den Einzugsradius um ein Rhizon herum. Dabei ist  $V_{sample}$  das Probenvolumen,  $\phi$  die Porosität des umgebenden Sedimentes und l die Länge des Rhizones in cm.

$$r = \sqrt{\frac{(V_{sample})}{(\phi * \pi * l)}} \tag{12}$$

In der Tabelle 3 sind einige berechnete Radien angegeben. Dabei wurde für die Porosität ein Wert von 0,3 und für die Länge des Rhizones ein Wert von 100 mm eingegeben.

Aufgrund der Abstände zwischen den einzelnen Rhizonen sind also bei der normalen, einzelnen Beprobung keine Überlappungen der Porenwasser-Horizonte gegeben.

Die Beprobung im Gelände folgt einem vorgegebenen Ablaufplan (siehe Abbildung 13). Gestartet wurde immer an der gleichen Station. Somit ergibt sich ein immer ähnlicher Abstand zur nächsten Flut. Zu beachten ist jedoch, das einzelne Stationen erst später hinzukamen, bzw. im Laufe der Zeit wieder abgebaut wurden. Als erste Station wurde WP35 gewählt, da diese am nächsten zur Ausgangsbuhne lagen. So konnte die Ausrüstung leicht, weit in das Arbeitsgebiet getragen werden. In der Abbildung ist der relative Zeitpunkt der Beprobung im Verhältnis zum Wasserstand aufgezeigt. Kleinere Abweichungen im Ablaufplan sind jedoch unumgänglich, da bei Bedarf die Luer-Lock-Anschlüsse ersetzt werden mussten. Dieser Aspekt ist wichtig, da sich die Porenwasserverhältnisse und die Ausstromraten stark abhängig vom zeitlichen Abstand zur nächsten Flut erwiesen haben.

#### 2.1.3. Rhizonkamm: 2D-Porenwasserprofile

Der Rhizonkamm bietet die Möglichkeit quer durch eine kleinräumige Struktur Porenwasser aus verschiedenen Tiefen zu gewinnen. Somit kann ein zweidimensionaler Profilschnitt erstellt werden. Gebaut und erprobt wurde diese Apparatur von Stefan Kurtz im Rahmen seiner Diplomarbeit im Jahre 2004 (Kurtz, 2004).

Basis dieses Verfahrens ist ebenfalls das Rhizon. Hierbei kommt die kürzere Variante zum Einsatz (50 mm). Mit Schrumpfschlauch wird das Rhizon auf den ersten Zentimetern eines dünnen Aluminiumrohres befestigt (siehe Abbildung 14). Hierbei werden die Spitze



Abbildung 13: Beprobungsabfolge der ortsfesten Rhizonenplatten in Bezug auf den zeitlichen Verlauf der Gezeiten. Farblich hinterlegt ist der Zeitraum in der das Arbeitsgebiet trocken liegt und betreten werden kann.



Abbildung 14: Schema eines Rhizonenkammes.

und das Ende des Rhizons an das Trägerrohr fixiert. Die Filterlänge wird dadurch auf 30 mm reduziert. Das Rohr stabilisiert das Rhizon, so dass es vertikal in das Sediment gedrückt werden kann. Eine Störung des Sedimentes ist dadurch auf wenige Millimeter Durchmesser minimiert. Der Schlauch zur Beprobung verläuft geschützt im Inneren des Trägerrohres. Der Kamm selbst besteht aus 12 Rhizonen. Der Abstand zwischen ihnen kann bei Bedarf schrittweise variiert werden.

Die Probennahme war mit diesem Aufbau zeitaufwendiger als bei den Rhizonenplatten, da die Filterstrecke nur  $30 \, mm$  betrug.

#### 2.1.4. Rhizonenstange: Porenwasser aus größerer Tiefe

Die Rhizonstange basiert ebenfalls auf den kurzen Rhizonen. Ähnlich wie bei dem Rhizonkamm sind die Rhizone vertikal auf einer tragenden Metallstange befestigt. Jedoch werden bei diesem Verfahren mehrere Rhizone über die Länge verteilt. Die maximale verwendete Stangenlänge beträgt 1000 mm in der in 100 bzw. 150 mm Abständen Rhizone eingeklebt waren.

Das Trägermaterial besteht aus dünnen Aluminiumprofilen. Es wurden mehrere Formen erprobt. Bewährt hat sich ein U-Profil. Die Rhizone konnten darin geschützt platziert werden. Die Fixierung erfolgt dabei mit Polyuretan-Montageklebstoff. Eine kleine Erhebung aus diesem Klebstoff vor dem Rhizon schützt dabei die empfindliche Oberfläche der Membran vor scharfkantigen Komponenten wie Muschelschalen und Steinen im Sediment. Bei Beschädigungen der Membran dringt Sand in den Schlauch ein und blockiert diesen.

Die Schläuche verlaufen im Inneren des U-Profils, damit sie vom Sediment nicht abgeschert werden können und um ungewünschte Wegsamkeiten im Sediment zu minimieren.

Das Einbringen in das Sediment geschieht mit großer Vorsicht. Im Sediment befinden sich schwer zu durchdringende Lagen, wie die Wasser stauende Kleieschicht. Um ein Abknicken der Rhizonstange zu vermeiden wird sie zu Beginn behutsam in das Sediment gedrückt und anschließend vorsichtig bis in die gewünschte Sedimenttiefe geschlagen.

Beprobt wurde entweder mittels einer Peristaltikpumpe oder mit Spritzen.

#### 2.1.5. Tiefenrhizone

Um die Verhältnisse auch in größerer Tiefe über einen längeren Zeitraum zu beobachten wurden tiefer ausgebrachte Rhizone platziert. Die Rhizone wurden in folgenden Tiefen platziert: 300 mm, 500 mm, 600 mm und 700 mm. In der Abbildung 16 ist ein Schema der ins Sediment eingebauten Rhizone dargestellt.

Für das Ausbringen der Tiefenrhizone wurde bei Niedrigwasser ein etwa  $200 mm \times 200 mm$  breiter Schacht gegraben. In dem Schacht wurden horizontal Rhizone in das Sediment eingeführt. Diese sind durch entsprechende Teflonschläuche von der Oberfläche zu beproben. Der anfallende Aushub wurde anschließend wieder möglichst störungsfrei eingesetzt.

Für die Positionierung eines Rhizones im Grundwasserleiter wurde vorsichtig ein Stück aus der stauenden Lage entnommen. So konnte darunter das Rhizon eingebracht werden



Abbildung 15: Schema einer Rhizonenstange.

und gleichzeitig die Beschaffenheit des Aquifers untersucht werden. Nach dem Öffnen der stauenden Lage füllte sich der ausgehobene Schacht langsam mit von unten einströmendem Grundwasser. Daher wurde das Rhizon zeitnah eingebaut und das entnommene Silt-/Tonsedimentstück wieder sorgfältig eingesetzt. Auch dieser Schacht wurde wieder möglichst störungsfrei mit dem Aushub verschlossen.

Beprobt wurde erst in der folgenden Woche.

#### 2.1.6. Edelstahllanze: Größere Grundwasservolumina aus tieferem Sediment

Die Edelstahllanze wurde in dieser Arbeit eingesetzt, um umfangreichere Probenvolumina direkt aus dem Grundwasserleiter zu gewinnen und um die Druckspiegelhöhen zu messen. Teilweise wurde das dabei geförderte Wasser über die Sensoren gepumpt und in situ analysiert.

Für die Beprobung ist es wichtig, dass sich der Filterkopf der Lanze vollständig im wassergesättigtem Sediment befindet. Des Weiteren muss auch die Durchlässigkeit des Sedimentes ausreichend sein, um eine entsprechende Wassermenge mit der verwendeten Pumpe zu gewinnen.

Der Vorteil der Edelstahllanze besteht darin, dass sie problemlos durch die aufliegende Aquifuge dringen kann. Sie wurde vorsichtig mit einem Vorschlaghammer bis in die gewünschte Sedimenttiefe getrieben. Anschließend konnte mit einer leistungsstarken Membranpumpe die Probe gefördert werden. Aufgrund des mechanischen Einbringens in das Sediment ist das geförderte Wasser zu Beginn stark mit Trübstoffen beladen. Dieses Wasser wurde stets verworfen.



Abbildung 16: Schema der Tiefenrhizone.

## 2.2. Bestimmung der Druckspiegelhöhe

Im Rahmen der Tiefenbeprobung wurden auch Messungen der Druckspiegelhöhe durchgeführt. Die Druckspiegelhöhe gibt Hinweise auf das Ausstromverhalten der "sand boils" und die hydrogeologischen Rahmenbedingungen.

Besonders in Gebieten die von der Tide beeinflusst werden, wie dem Wattenmeer und Flussmündungen, spielt der hydrostatische Druck eine wichtige Rolle, da dieser unmittelbar den Ausstrom und somit auch die Porenwasserzusammensetzung beeinflusst.

Für die Messung wurde die Edelstahllanze bis in den Grundwasserleiter getrieben. Da es sich um einen gespannten Grundwasserleiter handelt, kam es im Folgenden zu einem Austreten von Grundwasser aus dem Förderschlauch.

In einigen Fällen kam es nach dem Durchdringen der stauenden Kleieschicht zu einer Verstopfung der Edelstahlnetzfilter an der Lanzenspitze. Dann wurde die Lanze geborgen, gereinigt und anschließend erneut in das Sediment getrieben.

In der Abbildung 17b ist das Ablesen der Druckspiegelhöhe dargestellt. Es bildet sich innerhalb von wenigen Minuten ein Gleichgewichtszustand im Schlauch. Diese Höhe wurde mit einem Zollstock gemessen und entspricht dabei der Druckspiegelhöhe.

### 2.3. In situ-Messung des SGD

Neben den Sensoren zur Bestimmung des Ausstromes kamen auch Sensoren zur chemischen Beschaffenheit des Wassers zum Einsatz. Dies waren ein ISUS-Nitratsensor von *Satlantic* und eine Sauerstoffoptode der Firma *Anderaa*. Mit diesen Systemen ist es möglich in situ-Messungen durchzuführen, um zeitliche Variationen über längere Zeiträume zu erfassen.



Abbildung 17: Die Edelstahllanze.

## 2.3.1. Ausstrommessung an "sand boils"

Die Ausstrommessung birgt diverse Probleme, die schon in anderen Arbeiten diskutiert wurden (Belanger und Montgomery, 1992; Cable et al., 1997; Shaw und Prepas, 1989; Rosenberry, 2005; Isiorho und Matisoff, 1990). Bei geringem und bei sehr hohem Ausstrom ist die direkte Erfassung an den "sand boils" schwierig. Die große Spannbreite der Volumenströme und deren Variationen über einen Tiedenzyklus sind das Hauptproblem. Auch das sehr empfindliche Verhalten auf Druckänderungen bezüglich des Messaufbaues stellt ein Problem dar. So können bereits geringe, druckerhöhende Stauungen im Sensor bewirken, dass sich neue Wegsamkeiten bilden, die nicht vom Sensor erfasst werden.

Kleine Ausstromraten erfordern eine andere Messtechnik als die hohen. Im Gelände bewährt haben sich vor allem die klassischen Standardsysteme, bei denen das Wasser gesammelt und später gemessen wird. Diese Vorgehensweise wird in der Literatur als "Lee-type"-Seepagemeter oder auch kurz als "Lee-type" bezeichnet und im Folgenden genauer beschrieben.

Lee-Seepagemeter Dieses Verfahren zur Bestimmung von Ausstrom ist in der Arbeit von Lee (1977) beschrieben worden. Darauf basierend wurden einige Details weiterentwickelt und verbessert. In der Abbildung 18 ist der schematische Aufbau dargestellt. Um den verschiedenen Durchmessern der "sand boils" gerecht zu werden, wurden Kammern unterschiedlicher Größe gebaut. Die Seitenwände bestehen aus 1 mm dicken Edelstahl. Dieses relativ dünne Material lässt sich gut in das Sediment drücken. Die Höhe der Seitenwände beträgt 120 mm, somit kann die Kammer ausreichend tief in das Sediment gedrückt werden, um das Risiko der Neubildung von Ausstromwegsamkeiten zu unterbinden, die nicht vom Sensor erfasst werden.

Um visuell zu überwachen, ob der Ausstrom konstant ist, fungiert eine Plexiglasplatte als Deckel. Eine nach außen überstehende Kante erleichtert das Herausziehen der Kammer aus dem Sediment. Im Deckel ist eine Öffnung um Luft aus der Kammer entweichen



Abbildung 18: Schematischer Aufbau einer "Lee-type"-Ausstrommessung nach Lee (1977). Die Kammer umfasst einen "sand boil" vollständig und kanalisiert den Ausstrom. Dieser wird in einer Schlauchfolie aufgefangen und später gemessen.

zu lassen, wenn das System in den Boden gedrückt wird. Diese wird anschließend wasserdicht verschlossen.

Dicht unter dem Deckel sind seitlich die Anschlüsse für die Ausstrommessung angebracht. Diese Positionierung der Anschlüsse soll gewährleisten, dass der hydrostatische Druck im System möglichst gering bleibt. Je nach Größe der Kammer sind ein oder zwei Anschlüsse vorhanden.

Die Anschlüsse sind mit handelsüblichen Wasserschlauchkupplungen von Gardena versehen. Diese lassen sich auch unter Wasser problemlos schnell öffnen und schließen. Des Weiteren bietet das Gardena-System einen geeigneten Schlauch- und Kupplungsdurchmesser. Somit wird der sich aufbauende Druck ebenfalls verringert. Auf die Bedeutung dieses Punktes geht Rosenberry (2005) in seiner Arbeit ein.

Bei dem von Lee (1977) entwickeltem Verfahren wird das Wasser in flexible Beutel aufgefangen. In dieser Arbeit wird dafür ein Folienschlauch verwendet. Die Enden sind verschweißt und als Anschluss dient eine eingeklebte Wasserschlauchkupplung. Der Schlauch hat eine Breite von  $200 \, mm$  und eine Länge von  $1000 \, mm$ . Somit kann das System  $3000 \, mL$  Probe aufnehmen. Aufgrund der Schlauchstruktur wird nur ein geringer hydrostatischer Gegendruck erzeugt. Wichtig ist, dass der Schlauch senkrecht zur Kammer flach und entlüftet am Boden liegt. Idealerweise liegt das Ende des Schlauches tiefer.

Dieses Verfahren eignet sich gut, wenn die Ausstromraten kleiner als  $500 \, mL/min$  sind. Bei höherem Ausstrom wird der Zeitintervall der Messung gekürzt. Dies wirkt sich jedoch negativ auf die Genauigkeit der Messung aus. Bei kleinen Flussraten wird die Messung entsprechend lang durchgeführt, bis eine ausreichende Wassermenge im Beutel gesammelt ist.



Abbildung 19: Schema der elektronischen Ausstrommessung.

Messfehler erzeugende Faktoren sind Ungenauigkeiten beim Abmessen des Volumens und Verluste von Probenwasser beim Trennen des Folienschlauches von der Kammer. Jede Messung wurde zwei bis drei Mal durchgeführt und das Ergebnis gemittelt.

Bei der Beprobung der "Großfeld-Messung" wurde jeder Ausstrom nur ein Mal erfasst, da sonst in dem Zeitfenster des Niedrigwassers nicht alle "sand boils" erfasst werden konnten.

Es sei darauf hingewiesen, dass die "Lee-type"-Messung das Ergebnis integriert und nur einen kurzen Zeitraum darstellen kann. Etwaige Variationen im Ausstrom werden nicht sichtbar.

Sensorgestützte Verfahren Um zeitliche Ausstromvariationen untersuchen zu können, wurden sensorgestützte Messungen des Grundwassserausstromes durchgeführt.

Der Arbeit von Sholkovitz et al. (2003) zufolge besteht ein direkter Zusammenhang zwischen dem Gezeitenwechsel und Ausstromraten, wie deren Versuche mit dem "automated dye-dilutution seepage meter" zeigten. Dort wurde nachgewiesen, dass der Grundwasserausstrom beim Erreichen des höchsten Wasserstandes fast zum Stillstand kommt. Auch im Arbeitsgebiet im Sahlenburger Watt ist ein Einfluss der Gezeiten durch Schwankungen des hydrostatischen Drucks zu vermuten.

Verschiedene konventionelle Ausstromsensoren und Wasseruhren wurden von außen wasserfest abgedichtet und erprobt (siehe Tabelle 4). Grundlage aller hierbei verwendeten Sensoren war jeweils ein mechanisches System, das die Strömungsbewegung des Wassers in eine Rotationsbewegung umsetzt. Diese Bewegung lieferte Impulse, die elektronisch aufgezeichnet wurden. Die Aufzeichnung erfolgte zum Teil durch das direkte Ablesen und Notieren von einem angeschlossenen Multimeter mit integriertem Frequenzmesser oder mit autonomen Datenloggern. Dazu wurden handelsübliche Mikrokontroller verwendet. Diese "C-Controll" Bauteile waren in der Lage die Frequenz zu erfassen und mit der jeweiligen Uhrzeit zu speichern.

Die Schwierigkeit bei diesen Verfahren ist die hohe Blockieranfälligkeit, wenn Partikel in das System gelangen. Auch ist ein großer Ausstrom nötig, um den Sensor in Bewegung zu versetzen. In Laborversuchen zeigte sich, dass die elektronischen Wasseruhren erst ab

Sensor	Bauart	Datenerfassung	Hersteller
Elekt. Wasserzähler FWM	Flügelrad	Halleffekt	Bio-Tech
Mech. Wasserzähler ETK-M	Flügelrad	Mechanisch	Metherm
Durchflussmesser "Turbo"	Turbine	Halleffekt	Conrad
Durchflussmesser "Vision 2000"	Turbine	Elektro-Optisch	McMillan

 Tabelle 4: Eingesetzte Ausstromsensoren.

einer Durchflussmenge von etwa  $700 \, mL/min$  anlaufen. Nach dem Anlaufen des Systems zeigte sich ein linearer Verlauf und eine Kalibrierung der Frequenz in Bezug auf den Volumenstrom konnte durchgeführt werden.

Die Arbeit im Gelände zeigte die Empfindlichkeit dieses Messsystems. Erschütterungen des Aufbaues können größere Mengen Partikel mobilisieren, die vorher im System bzw. im Schlauch befindlich waren. Diese Partikel können eine Drehzahlreduzierung bewirken, ohne den eigentlichen Durchstrom zu unterbinden.

Aus Beobachtungen der "sand boils" ist bekannt, dass darin viele Algen und andere größere Partikel eingelagert sind, welche bei steigender Strömung teilweise wieder aus dem "sand boil" transportiert werden. Die Sensibilität nahm gelegentlich ab, vereinzelt traten vollständige Blockaden auf. Der Einsatz eines Filters vor dem Sensor bewährte sich nur bedingt, da dabei der Widerstand des Systems noch vergrößert wurde und sich vermehrt neue Wegsamkeiten ausbildeten.

Kalibrierung der Ausstromsensoren: Der zur Kalibrierung der elektronischen Sensoren benötigte konstante Volumenstrom wird über die Variation des Höhenunterschiedes ( $\Delta h$ ) zwischen Überlauf und Abfluss erzeugt (siehe Abbildung 20). Um  $\Delta h$  immer auf dem gewünschten Level zu halten, wird bei dem Wasser-Reservoir 2 der Zustrom höher gewählt als der Ausstrom. Somit bleibt  $\Delta h$  immer konstant.

Der zugrunde liegende Mechanismus wird vereinfachend durch Formel 13 beschrieben (Kuchling, 2001):

$$p_1 + \frac{\rho_1}{2}v_1^2 + \rho_1 gh_1 = p_2 + \frac{\rho_2}{2}v_2^2 + \rho_2 gh_2$$
(13)

Dabei ist:

 $p_1 = p_2 = \text{der Umgebungsdruck}$   $\rho_1 = \rho_2 = \text{die Dichte von Wasser}$   $v_1 = 0 = \text{die Änderung des Wasserstandes im Wasserstandshalter}$   $v_2 = \text{die Austrittsgeschwindigkeit am Abfluss}$  g = die Erdbeschleunigung  $h_1 = \text{die Höhe des Überlaufs zum Bezugsniveau}$  $h_2 = \text{die Höhe des Abflusses zum Bezugsniveau}$ 

Durch Umformungen ergibt sich der in Formel 14 dargestellte Zusammenhang zwischen



Abbildung 20: Kalibrationsaufbau für Durchstrommesser.

der Höhe und der Austrittsgeschwindigkeit.

$$v_2 = \sqrt{2g\Delta h} \tag{14}$$

Der Volumenstrom hängt nur von der Höhendifferenz zwischen Wasseroberfläche und Abfluss sowie dem Austrittsquerschnitt ab und ist gut einstellbar. Vernachlässigt sind bei dieser Darstellung Reibungsverluste und Turbulenzen, der Zusammenhang zwischen Höhe und Volumenstrom als solcher bleibt aber bestehen, da die vernachlässigten Punkte für jedes  $\Delta h$  als konstante Minderung des Volumenstroms angesehen werden können.

Das Signal wurde mit einem Multimeter als Frequenz (Hz) abgelesen und notiert. Für die Kalibrierung wurde immer innerhalb eines festgelegten Zeitraums das Wasser hinter dem Abfluss aufgefangen. Trägt man die mit den Sensoren gemessene Frequenz über dem gemessenen Volumenstrom auf, zeigt sich ein linearer Zusammenhang.

Die Laborkalibration ergab, wie aus Abbildung 21a ersichtlich, für den Flowmeter-Turbo einen linearen Zusammenhang ( $R^2 = 0,9982$ ) im Bereich von  $50 - 581 \, mL/min$ . Bei Volumenströmen von weniger als  $50 \, mL/min$  lieferte der Sensor kein kontinuierliches Signal. Für den Vision 2000 wurde ein linearer Bereich ( $R^2 = 0,9846$ ) von 500 bis 1480 mL/min ermittelt (Abbildung 21b). Für Volumenströme  $< 500 \, mL/min$  lieferte der VISION 2000 kein kontinuierliches Signal. Bei beiden Sensoren wurde auf eine Kalibrierung des gesamten Bereichs, in dem sie sich nach Herstellerangaben linear verhalten sollen, verzichtet, da für diese Volumenströme ein größerer Druck aufgebaut werden muss, als im Anwendungsgebiet vorherrscht.

Der im Gelände zuverlässigste Sensor war der elektronische Wasserzähler FWM von Bio-Tech. Die Kalibration ist in der Abbildung 21c dargestellt. Sie ergab einen linearen Zusammenhang ( $R^2 = 0.997$ ) von 500 – 4000 mL/min im geprüften Bereich. Bei Strömungen von weniger als 700 mL/min lieferte der Sensor kein kontinuierliches Signal.

Um die Partikelfracht des Wassers zu minimieren wurden verschiedene Filtersysteme eingesetzt. Dabei war zu beachten, dass es keinen größeren Druckaufbau im System gibt.


Abbildung 21: Graphische Darstellung der Kalibrierungsdaten der verschiedenen Ausstromsensoren.

Dieser würde das sensible System der "sand boils" stören, indem sich neue Wegsamkeiten bilden und sich das austretende Wasser alternative Austrittsstellen sucht.

Während der Versuche sind aufgrund der oben genannten Gründe immer wieder die Sensoren ausgefallen. Bei den Versuchen mit dem Datenlogger war das problematisch, da der Ausfall nicht schon im Gelände erkannt werden konnte, sondern erst beim Auslesen der Daten im Labor. Insbesondere wenn das auflaufende Wasser die Messstelle erreicht hat, kommt es zu einem starken Anstieg des Ausstromes. Das wiederum erhöht die Partikelfracht im ausströmenden Wasser.

Nach dem Ende der Wasserüberdeckung war jedoch in Einzelfällen zu beobachten, dass die gesamte Kammer teilweise durch den zunehmenden Wasserausstrom aus dem Sediment gehoben wurde. Wahrscheinlich ist, dass es zu einem starken Anstieg des Grundwasserausstromes kam, so dass die Entwässerung durch den Sensor nicht mehr ausreichte. Der dadurch ansteigende Innendruck war stark genug um die Plexiglaseinfassung aus dem Sediment zu drücken. Versuche dieses Problem mittels eines Gewichtes auf der Kammer zu lösen waren nicht erfolgreich. Die Kammer wurde mit der Zeit tiefer in das Sediment hinein gedrückt. Eine Lösungsmöglichkeit ist eine größere Auflagefläche der Kammer. Eine Fixierung mit Bodenankern war nicht möglich, da diese nur in der stauenden Sedimentschicht stabil verankert werden konnten. Diese Schicht sollte aber für die Versuche nicht beschädigt werden. Zum Vergleich der Sensor- mit den "traditionellen" Systemen, wurden im Gelände an Kammern über unterschiedlichen "sand boils" Messungen durchgeführt. Vor dem Einsatz der Sensoren wurde der Volumenstrom aus der Kammer nach dem Verfahren nach Lee (1977) bestimmt. Nach dem Anschluss der Sensoren wurde das ausströmende Wasser hinter dem Sensor ebenfalls aufgefangen. Bei dem Einsatz des Flowmeters "Turbo" fiel der tatsächliche Volumenstrom an dem "sand boil" von  $560 \, mL/min$  auf  $150 \, mL/min$  ab (Lee-Messung). Die angezeigte Frequenz des Sensors von  $134 \, Hz$  entspricht nach der Kalibrierung einem Volumenstrom von  $143, 7 \, mL/min$ . Auch bei den weiteren Messungen lag der Volumenstrom, der mittels des Sensors erfasst wurde unter den Werten, die mittels der reinen Lee-Messung bestimmt wurden.

Der Volumenstrom hinter dem VISION 2000 war ebenfalls geringer als ohne angeschlossenen Sensor. Des Weiteren gab es in zwei Fällen kein Signal (siehe auch Tabelle 5). Am einem dritten sand boil, an dem mit einem Lee-Seepagemeter ein Volumenstrom von 420mL/min gemessen wurde, sank der Volumenstrom hinter dem Flowmeter Turbo auf 201 mL/min. Der Volumenstrom wurde auch von diesem Sensor vermindert.

Die beide Turbinensensoren stoppten nach längerem Betrieb und konnten teilweise nur durch Spülen mit sauberem Wasser wieder zum Funktionieren gebracht werden. Der eingesetzte Flowmeter Turbo zeigte nach dem dritten Einsatz im Gelände zeitweilig nur noch geringe Frequenzen von einigen Impulsen in der Sekunde an. Diese lagen unter den kalibrierten Frequenzen von minimal 41 Hz. Erst Spülungen mit klarem Wasser stellten den normalen Zustand wieder her. Vermutlich führen im ausströmenden Wasser enthaltene größere Partikel, die sich auf die Turbinenräder legen zu einer Verringerung der Drehzahl.

Die besten Ergebnisse lieferte der FWM-Sensor der Firma Bio-Tech. Hier lagen die Werte zwischen der reinen Lee-Messung und der Sensormessung am nächsten beeinander. Auch wurde der Ausstrom nur im geringen Ausmaß behindert. Daher wurde für die weiteren Messreihen im Gelände nur noch dieses Modell verwendet.

Dass es zu einer deutlichen Zunahme des Ausstromes kommt, konnte wiederholt direkt im Gelände beobachtet werden. Nach dem Erreichen des auflaufenden Wassers sind die eigentlichen "sand boils" nicht mehr sichtbar, da das Wasser eine hohe Trübung aufweist. Ist die Quelle jedoch mit einer Kammer eingefasst, konnte der steigende Ausstrom am Kammerausgang direkt beobachtet werden. Wurde dieser nach oben umgelenkt bildete sich eine anschwellende Fontaine.

Probleme bereitete teilweise, dass sich das austretende Grundwasser, infolge eines steigenden Wasserdruckes, eine neue Wegsamkeit zur Oberfläche sucht. Diesem Phänomen wurde entgegengetreten, indem die Seitenwände der Kammern möglichst tief in das Sediment reichten. Der sich durch die Messung aufbauende Druck wurde durch große Schlauchdurchmesser gering gehalten. Daher eignete sich die Messung mittels der "Lee-Methode" besonders gut, da hierbei nur ein sehr geringer Gegendruck aufgebaut wird.

Bei den Messungen mittels des Ausstromsensors wurden "sand boils" ausgewählt, die weniger als  $2000 \, mL/min$  Wasser förderten. Damit sollten Probleme durch den Rückstau durch die Sensoren minimiert werden. Der Einfluss der Wellenbewegung spielte während der Sensor-Messung keine sichtbare Rolle. Auch die Arbeit von Cable et al. (1997) beschreibt keinen solchen Zusammenhang, allerdings bezieht sich deren Ergebnis auf Mes-

mL/min	sand boil 1	sand boil 2	sand boil $3$	sand boil 4
nur Lee-Seepage-Meter	560	150	420	450
Flowmeter Turbo	143	117	201	220
Lee-Messung hinter	150	120	200	200
dem Sensor Turbo				
Flowmeter Vision 2000	-	-	172	183
Lee-Messung hinter	200	120	180	180
dem Sensor Vision 2000				
Flowmeter FWM	527	143	405	436
Lee-Messung hinter	510	150	400	420
Sensor FWM				

Tabelle 5: Verhalten und Signale der Turbinensensoren Flowsensor Turbo, VISION 2000 und<br/>FWM an einem "sand boil".

sungen mit der Methode nach Lee (1977). Die in Sahlenburg durchgeführten Messungen mit der "Lee-Methode" wurden dagegen jeweils bei Niedrigwasser durchgeführt.

## 2.3.2. ISUS-Nitratsensor: Optische Nitrat-Messung

Nitrat gehört zu den gelösten anorganischen Substanzen. Als bedeutender Nährstoff hat es eine wichtige Rolle in der aquatischen Geochemie.

Entwickelt wurde das im ISUS Sensor angewandte Messverfahren von Dr. Kenneth Johnson und Luke Coletti am Monterey Bay Aquarium Research Institute (MBARI) (Johnson und Coletti, 2002). Es handelt sich dabei um eine optische  $(NO_3^-)$  Messung. Das Messprinzip basiert auf dem unterschiedlichem Absorptionsverhalten von chemischen Substanzen bei ultraviolettem Licht.

Der technische Aufbau des Sensors ermöglicht es, ihn für kontinuierliche Messungen zu verwenden. So ist eine Kombination mit benthischen Kammersystemen ebenso möglich, wie die Messung an festen Plattformen oder Bojen. Dabei kann der Sensor in Tiefen von bis zu 1000 Metern eingesetzt werden. Auch die Nutzung in bewegten Vehikeln wie z. B. in einem AUV ist möglich, da die Messrate mit einer Messung pro Sekunde sehr hoch ist. So können auch räumliche Nitratkonzentrationen erfasst werden, wenn die jeweilige Position exakt dem Messwert zugeordnet werden kann. Des Weiteren ist der Sensor aber auch für Labor-Analysen geeignet. Auch hierbei ist die schnelle Messung von Vorteil.

Der Messbereich für Nitrat beläuft sich von 0,5 bis 200  $\mu$ mol. Die Genauigkeit liegt bei ±2  $\mu$ mol. Neben dem gelösten Nitrat werden auch Temperatur und Salinität erfasst. Eine interne Kalibrierung ist werksseitig durchgeführt und nicht selbst durchführbar. Es wurden jedoch Kalibrationsreihen gefahren, die die Daten der Kalibration bestätigt haben. Der verwendete Kalibrationsdatensatz ist fest im Gerät hinterlegt. Um die Genauigkeit der erfassten Daten zu erhöhen, werden diese mit einer selbst erstellten Kalibrationsgeraden verglichen. Dabei ergab sich, dass die vom ISUS erfassten Nitratkonzentrationen sehr genau mit den angesetzten Konzentrationen korrelierten. Das Verhältnis zwischen Messung und Lösung ist in der Abbildung 22 dargestellt.



Abbildung 22: Kalibration des ISUS-Nitratsensors.

Es gibt drei Möglichkeiten die Nitratkonzentrationen zu erfassen.

- Sie werden im Gerät gespeichert, um sie später über eine serielle Schnittstelle auszulesen
- Online über die serielle Schnittstelle, als konkreter Messwert
- Als analoge Spannung, die proportional zur Konzentration ist

Der Sensor weist eine sehr kompakte Bauform auf (580mm lang und 114mm Durchmesser, Gewicht im Wasser 0,7 kg). Mit dem dazugehörigem externen Batteriegehäuse sind unter idealen Bedingungen Dauermessungen im Bereich von bis zu zwei Tagen möglich (Stromverbrauch: 0, 5 Ah). Mit externer Stromversorgung sind jedoch auch wesentlich längere Kampagnen durchführbar. Um Biofouling im Bereich der Messspitze einzuschränken ist die Montage einer speziellen kupfernen Schutzkappe ratsam.

**Funktionsprinzip** Viele gelöste anorganische Substanzen absorbieren in ganz charakteristischer Weise UV-Licht. Dazu gehören unter anderem: Nitrat, Nitrit, Sulfid und Bromid. Jeder dieser Stoffe hat ein ganz spezifisches Absorptionsmuster.

Da auch andere gelöste Stoffe absorptive Eigenschaften haben, kommt es zu Überlagerungen der unterschiedlichen Absorptionen. Daher ist es von entscheidender Bedeutung, dass die UV-Quelle sehr konstant ist und der Detektor eine konstante, hohe Auflösung hat. Im ISUS Sensor fungiert ein Fotodioden-Array als Detektor. Dies ist ein Spektrometer der MMS-Serie von Zeiss. Im verwendeten Wellenlängenbereich (zwischen 200 und 400 nm) hat dieser eine Auflösung von 0, 8 nm. Somit können die Absorptionskurven gut erfasst werden. In dem Druckgehäuse ist ebenfalls der Controller zur Datenauswertung integriert. Dieser hat auch die Möglichkeit die gewonnen Daten auf einem Compact-Flash Modul zu speichern.

Die Absorption  $A_{\lambda}$  wird mit der Formel 15 bestimmt. Dabei wird für jede Wellenlänge  $I_{\lambda}$  die Intensität detektiert und mit der Intensität bei deionisiertem Wasser  $I_{\lambda,0}$  verglichen. Der entsprechende Datensatz für das deionisierte Wasser ist im Sensor hinterlegt. Der Dunkelstrom  $I_D$  (dark current) bezeichnet die spontane Bildung von elektrischen Ladungen durch Wärme in einem lichtempfindlichen Halbleiter. Daher muss dieser ebenfalls in der Berechnung berücksichtigt werden. Um  $I_D$  zu bestimmen verschließt ein Verschluss in regelmäßigen Abständen die UV-Quelle. Der dabei gemessene Wert am Detektor entspricht dem Dunkelstrom.

$$A_{\lambda} = -\log \frac{(I_{\lambda} - I_D)}{(I_{\lambda,0} - I_D)}$$
(15)

Die Bestimmung der Konzentration in Lösung beruht auf dem Lambert-Beer'schen Gesetz (Formel 16), unter der Bedingung von jeweils monochromatischem Licht und klarer Lösung. Dabei ist *b* die Länge der optischen Zelle in Zentimetern,  $\epsilon_{\lambda,J}$  ist die jeweilige, von der Wellenlänge  $\lambda$  abhängige, molare Absorption der Moleküle *J* in (1/mol/cm).  $C_J$ ist die Konzentration (mol/l) des Moleküls, welches absorbiert. Die Summe umfasst alle Spezies *J* die UV-Licht absorbieren (Johnson et al., 2002).

$$A_{\lambda} = b * \left( \sum J \epsilon_{\lambda,J} C_J \right) \tag{16}$$

Mit einer einfachen quadratischen Funktion der Wellenlänge wird aus Gleichung 16 Gleichung 17. Dabei fasst die Summe ausschließlich inorganische Ionen zusammen. Mit der Methode der kleinsten Quadrate können Konzentrationen bemessen werden, indem die Gleichung 17 angepasst wird an die beobachteten Absorptionsspektren der einzelnen Proben (Press et a., 1986). e, f und g sind verstellbare Parameter.

$$A_{\lambda} = b * \left( \sum J \epsilon_{\lambda,J} C_J + e + f \lambda + g \lambda^2 \right)$$
(17)

**Optimierung der Messwerte** Da eine Rekalibration des Datensatzes im Sensor nicht möglich ist, wurde zur Verbesserung der Genauigkeit eine Messreihe mit Standards aufgenommen. Erfasst wurden die Nitratkonzentrationen für: Blindwert,  $5 \mu mol$ ,  $10 \mu mol$ ,  $20 \mu mol$ ,  $30 \mu mol$  und  $40 \mu mol$ . Mit diesen Daten wurde eine Regressionsgerade (y = 2,0763x + 2,509) erstellt, die nun für die Verbesserung der Genauigkeit verwendet wird.

### Vorteile des ISUS-Nitratsensors

- Messung erfolgt in Echtzeit
- Keine chemische Veränderung der Probe
- Hohe Abtastrate und großer Datenspeicher

### 2.3.3. Sauerstoff-Optode

Für die Bestimmung der Sauerstoffkonzentration wurde eine Sauerstoff-Optode (Typ 3930) der Firma Aanderaa verwendet.

Das Funktionsprinzip beruht darauf, dass bestimmte Substanzen Fluoreszenz dynamisch unterdrücken (dynamische Lumineszensabschwächung). Spezielle Moleküle nehmen Energie in Form eines Photons auf und werden dadurch angeregt. Bei der Rückkehr in den normalen Energiezustand wird wieder ein Photon freigesetzt. Dessen Energie ist niedriger und demnach ist die Wellenlänge länger. Allerdings kann die Energie auch durch die Kollision mit anderen Molekülen (in diesem Fall Sauerstoff) abgebaut werden. Dabei geht die Energie auf diese Moleküle über, ohne dass es zu Luminiszenz kommt. Somit nimmt also die Fluoreszenz ab, wenn molekularer Sauerstoff anwesend ist. Als Fluoreszenz dient ein spezieller Platin-Porophyrin-Komplex. Dieser ist in einer gasdurchlässigen Folie eingebettet, die Kontakt zum umgebenden Wasser hat. Eine schwarze Beschichtung an der Oberfläche schützt vor direkter Sonnenstrahlung und fluoreszierenden Partikeln im Umgebungswasser.

Unter der Folie befindet sich eine Saphierglasscheibe. Sie ist durchlässig für Licht, schützt das elektronische System aber vor Wasser. Die fluoreszierende Folie wird dabei von dem moduliertem Licht einer blauen LED angeregt. Eine Photodiode registriert die Fluoreszenz. Ein Farbfilter vor der Photodiode blockiert den kurzwelligen Lichtanteil, um den Einfluss von reflektiertem Licht zu minimieren. Mittels Linearisierung und Temperaturkompensation kann der absolute Sauerstoffgehalt bestimmt werden.

Dieses Messprinzip hat gegenüber anderen Verfahren zahlreiche Vorteile:

- Sauerstoff wird nicht verbraucht
- Hohe Langzeitstabilität
- Geringe und vorhersehbare Druckempfindlichkeit
- Schnelle Ansprechzeit

Da die Folie nur für Gas durchlässig ist, kann der Sensor nicht den Einfluss des Salzgehaltes auf die Sauerstoffkonzentration berücksichtigen. Im Inneren der Folie liegen demnach also immer salzfreie Verhältnisse vor. Bei geringen Schwankungen (kleiner als  $\pm 1 \, ppt$ ) ist dieser Effekt zu vernachlässigen. Größere Schwankungen müssen allerdings nachträglich kompensiert werden. Das ist gerade im Sahlenburger Raum notwendig, da das Probenmaterial aufgrund des Grundwasseraustrittes stark im Salzgehalt schwankt. Dabei ist für die Korrektur nach Aanderaa die Formel 18 zu verwenden.

$$O_{2C} = [O_2]e^{S(B_0 + B_1T_S + B_2T_S^2 + B_3T_S^3) + C_0S^2}$$
(18)  
mit:  $S$  : Salinität in ppt  
 $T_S$  : Skalierte Temperatur  
 $= \ln \left[\frac{298.15 - t}{273.15 + t}\right]$   
 $t$  : Temperatur in Grad Celsius  
 $B_0 = -6.24097e^{-3}$   $C_0 = -3.11680e^{-7}$   
 $B_1 = -6.93498e^{-3}$   $B_2 = -6.90358e^{-3}$   
 $B_3 = -4.29155e^{-3}$ 

Auch die Einsatztiefe und damit der Druck haben Einfluß auf das Messprinzip. Eine automatische Korrektur findet in der Optode nicht statt. Jeweils 1000 Meter Tiefenzunahme haben eine Abnahme der Empfindlichkeit von vier Prozent zur Folge. Der Druckfaktor ist in der vorliegenden Arbeit zu vernachlässigen, da die Optode ausschließlich im Flachwasser eingesetzt wurde.

Der Sensor liefert die Konzentration und Temperatur in Echtzeit als ein Spannungssignal (mV). Dabei ist die Spannung von null bis fünf Volt jeweils proportional zur Konzentration, bzw. zur Temperatur. Als erste Näherung kann man die Spannung für die Sauerstoffkonzentration durch den Faktor zehn teilen. Dann erhält man die Sauerstoffkonzentration in  $\mu mol/L$ . Als Messbereich für die analoge Ausgabe der Sauerstoffkonzentration gibt der Hersteller Werte zwischen 0 und 500  $\mu M$  an, bzw. eine Sättigung zwischen 0 und 120 %. Diese Grenze basiert darauf, dass keine höheren Spannungen ausgegeben werden können als 5 Volt. Über die integrierte digitale Schnittstelle können auch höhere Werte für die Sauerstoffkonzentration ausgeben werden, diese liegen aber nicht mehr innerhalb der Kalibration.

Eine genaue Kalibration des Sensors erfolgte über einen Vergleich der Messwerte der Optode mit der Winkler-Titration nach Grasshoff (1999). Der "Nullwert" für Sauerstoff im Wasser wurde mittels einer Stickstoffspülung eingestellt. Dafür wurde Stickstoff mittels eines Sprudelsteines durch das Wasser geleitet. Die feinen Stickstoffblasen nehmen dabei den Sauerstoff auf und treiben ihn aus dem Wasser. Höhere Konzentrationen (Sauerstoffsättigung) wurden ebenfalls mit der Hilfe des Sprudelsteines erzeugt. Dafür wurde Pressluft durch das Wasser geleitet. In der Abbildung 23 sind die Ergebnisse der Titration und der Optoden-Messungen gegeneinander dargestellt. Die Zwischenstufen wurden durch Vermischen von sauerstoffhaltigem mit sauerstofffreiem Wasser hergestellt.

Die Sauerstoffmessung nach Winkler besitzt laut DIN-Vorschrift eine Genauigkeit von  $\pm 2 \,\mu mol/L$ . Die Genauigkeit der Optode wird seitens der Hersteller mit  $\pm 5\%$  angegeben.

# 2.4. Aussatzsysteme zur Erfassung des Grundwasserausstromes und des Chemismus

Im folgenden Kapitel werden komplexe Messsysteme und Verfahren beschrieben. Dabei handelt es sich um Kombinationen von Einzelgeräten und Sensoren, die autonom auch



Abbildung 23: Vergleich der Sauerstoff-Messungen mit der Optode und der Messung mittels Winkler-Titration.

in größerer Tiefe arbeiten können. Im Mittelpunkt stehen dabei die Gewinnung von Porenwasser und die in situ-Messung von Sauerstoff und Nitrat.

## 2.4.1. Sensor-Kammer-System

Mit diesem System kann die zeitliche Änderung im Chemismus  $(NO_3 \text{ und } O_2)$  und deren Steuerfaktoren in situ erfasst werden. Ein Augenmerk liegt auf den Schwankungen des Ausstromes, der einen direkten Einfluss auf die Porenwasserzusammensetzung hat.

Bei den Systemen handelt es sich um eine Kombination von Sensoren, Pumpen, einer Kammer und gegebenenfalls einer Rhizonenplatte. Als Sensoren kamen zum Einsatz: Der ISUS-Nitratsensor, die Sauerstoff-Optode von Aanderaa mit Temperaturfühler und ein Drucksensor der Marke Jumo dTRANS p30. Auch bei den Pumpen wurden verschiedene Konzepte verwendet. Mehrkanal-Peristaltikpumpen für Porenwasser aus den Rhizonen und Membranpumpen um die Probe über die Sensoren zu leiten. Bei den Pumpen wurden sowohl 12-Kanal, als auch 6-Kanal Varianten eingesetzt. Die anfallenden Daten wurden in einem Datenlogger der Firma ISITEC zusammengefasst und miteinander verknüpft. Gespeichert werden diese Daten auf einer SD-Karte, die entweder über eine LAN-Verbindung ausgelesen werden kann oder nach dem Öffnen des Gerätes in einem entsprechenden Lesegerät.

Für die vorliegende Arbeit wurde eine Schnittstelle des Datenloggers mit dem Signalausgang des Drucksensors belegt. Dieser liefert einen analogen Spannungswert, der proportional mit dem Wasserdruck steigt. Im Laborversuch wurde eine Regressionsgerade ermittelt. Mit dieser kann aus dem Spannungswert des Drucksensors der jeweilige Wasserstand berechnet werden (siehe Gleichung 19).

### Wasserstand(cm) = 0.5033 \* Spannung(mV) - 1024.1<sup>(19)</sup>

Auch der Luftdruck hat einen theoretischen Einfluss. Daher wurde dieser ebenfalls registriert, bzw. aus den Wetterdaten übernommen. Während der durchgeführten Messungen waren die Schwankungen des Luftdrucks zu vernachlässigen. Dies lag zum einen an den jeweiligen Wetterbedingungen, als auch an der relativ kurzen Zeit, die das Wasser tatsächlich den Sensor bedeckte. Während der Hochwasserphase ist für etwa vier Stunden das Sediment mit Wasser überdeckt, die Wellenbewegung ist im Signal sichtbar. Allerdings herrschten an den Messtagen ruhige Bedingungen (maximale Wellenhöhe 50 mm). Diese haben ein Rauschen von etwa  $\pm 5 mV$  im Drucksignal zur Folge.

Da alle Beprobungen autonom ablaufen war neben dem Datenlogger noch eine Steuerelektronik notwendig. Mit dieser Microkontroller-Steuerung war es möglich zu fest voreingestellten Zeitpunkten, die jeweiligen Pumpen oder Geräte zu schalten. So wie das Absatzgestell wurde auch das Steuerprogramm modular aufgebaut, so dass es möglich war innerhalb kurzer Zeit Modifikationen vorzunehmen. Insbesondere die Zeitpunkte für die jeweiligen Aktionen waren dadurch leicht zu verändern.

Der Programmablauf entsprach dabei folgendem Schema (siehe auch Abbildung 24): Nach dem Anschluss der Batterie folgte ein kurzes Anlaufen des Kammerrührers, um die Funktion der Elektrik zu überprüfen. Zeitgleich startete der Datenlogger mit der Aufzeichnung der Messwerte. Die Umwälzpumpe arbeitete zu diesem Zeitpunkt schon. So kann zum einen die Wassersäule untersucht werden, zum anderen ist auch ein gewisser Vorlauf der Sensoren notwendig, um sie auf die entsprechenden Betriebstemperaturen zu bringen. Nach Ablauf einer vorgegebenen Wartezeit oder nach dem Auslösen des Bodenkontaktschalters startete der Kammerrührer. Die Umwälzpumpe bezog das Wasser aus der Kammer, leitete es über die Sensoren und anschließend wieder zurück in die Kammer. Beprobt wurde dabei unterhalb des Deckels. Dies war möglich, da durch den Rührer eine homogene Wasserverteilung in der Kammer vorlag. Unmittelbar nach dem Starten des Rührwerks wurde die erste Spritzenprobe zur späteren Laboranalyse aus der Kammer entnommen. Diese Probe entspricht somit der Ausgangskonzentration. Die weiteren 11 Proben werden je nach eingestelltem Zeitinterval später genommen. Das Porenwasser aus der Rhizonenplatte wurde mit einer Peristaltikpumpe beprobt. Diese startete ebenfalls nach einer voreingestellten Zeit. Das Porenwasser wurde zum Ende des Einsatzes beprobt, damit Störungen durch das Einbringen der Platte wieder ausgeglichen werden. Da ein automatisches Verwerfen des Totvolumens aus den Rhizonen nicht möglich ist, wurde ein eigens entwickeles Verfahren gewählt, um unverdünnte Proben zu erhalten. Die Probe wurde nicht in ein Gefäß gepumpt, sondern in einen vier Meter langen Schlauch mit einem Innendurchmesser von  $0,6\,mm$ , an dessen Enden jeweils eine Spritze angebracht war. Das Probenmaterial verdrängt beim Pumpen das vorgefüllte Volumen aus den Schläuchen und gelangt in die Spritze, wodurch der Kolben herausgedrückt wird. Dies ist als guter Indikator für die Pumpleistung nutzbar. Die eigentliche Probe befindet sich nach dem Einsatz in dem Schlauch. Das Wasservolumen aus der Spritze wurde verworfen. Nach dem Einsatz wurde dieses Material in die Headspace-Gefäße überführt.



Abbildung 24: Schema des Programmablaufes des Sensor-Kammer-Systems.

Neben den Porenwasserproben aus den Rhizonen wurden auch Wasserproben aus der sedimentnahen Wassersäule entnommen. Dafür waren in festgelegten Abständen Ansaugstellen integriert, die über eine weitere Mehrkanal-Peristaltikpumpe beprobt wurden. Der Abstand zur Sedimentoberkante wurde noch vor dem Ausbringen des Gerätes festgelegt. Der eigentliche Ansaugpunkt war dabei ein Edelstahlrohr mit einem Innendurchmesser von 1 mm, welches an einem variabel verschiebbaren Winkel befestigt war.

## 2.4.2. Rhizonbeprobung über einen Flutzyklus

Bei einigen Kampagnen wurde während eines Flutzykluses eine Kammer über die ausgebrachte Rhizonenplatte platziert. In regelmäßigen Abständen wurden die Rhizone mittels der Mehrkanal-Peristaltikpumpe beprobt. Somit kann ein Zusammenhang zwischen Konzentration und Wasserstand untersucht werden. Der Aufbau ähnelte dem oben genannten, es wurden jedoch keine Sensoren verwendet, sondern nur Proben zur späteren Analyse genommen.

Das Vorgehen in Sahlenburg verlief dabei wie folgt: Während Niedrigwassers wurde die Apparatur über der gewünschten Lokation aufgestellt. Die ersten Porenwasserproben wurden noch während des Niedrigwassers genommen. Dies stellte jeweils den Startzeitpunkt dar.

Um eine Aufwirbelung des Sedimentes durch einströmendes Wasser in der Kammer zu vermeiden wurde diese erst plaziert, nachdem der Wasserstand höher als die Kammer war. Die Unterkante der Kammer wurde fünf Zentimeter tief in das Sediment gedrückt, um das System nach außen abzuschließen. Stabil auf der Sedimentoberfläche gehalten wurde die Kammer durch einem speziellen Halterahmen.

Unmittelbar vor jeder einzelnen Beprobung der Rhizone wurde das Totvolumen ver-



 Abbildung 25: Das RISS (Rhizon-In situ-Sampling-System) vor seinem Einsatz in der Ostsee.
 1: Tiefseebatterie; 2: Druckgehäuse mit der Steuerung; 3: Rhizonenplatte; 4: Kammer; 5: Peristaltikpumpe. Ebenfalls integriert sind: ISUS-Nitratsensor, Aanderaa-Sauerstoffoptode, Spritzenprobennehmer mit 12 Spritzen.

worfen. Je nach Schlauchlänge waren das etwa zwei bis vier Milliliter. Die eigentliche Förderung verlief wie im Kapitel 2.1.2 beschrieben.

Das Kammerwasser wurde ebenfalls mittels eines Rhizones beprobt. Somit unterliegt es den gleichen Förderbedingungen. Das erleichterte im Gelände die Handhabung, da alle Schläuche das gleiche Totvolumen aufwiesen und alle Proben gleichermaßen gefiltert waren.

Unmittelbar nach der Förderung der Proben wurde das Material in die bereitstehenden Headspace-Gefäße überführt und zeitnah im Labor analysiert.

## 2.5. Chemische Analyseverfahren

## 2.5.1. Chloridbestimmung

Die Bestimmung des Chloridgehaltes stellt den wichtigsten Aspekt in der Erfassung des Grundwasseraustrittes dar. Angewendet wird die "Mohr-KnudsenTitration", basierend auf der in Grasshoff (1999) erläuterten Methode. Das Grundwasser, welches im Arbeitsgebiet austritt, enthält weniger als  $2 \, mmol/L$  Chlorid. Das hier anzutreffende Nordseewasser (das Arbeitsgebiet wird auch von der Weser und der Elbe beeinflusst) hat dagegen einen hohen Salzgehalt, der etwa bei  $400 \, mmol/L$  liegt. Die Salzkonzentrationen im Porenwasser lassen also Rückschlüsse auf das Einwirken des Grundwasseraustromes auf die Porenwasserzusammensetzung zu. Aufgrund seiner inerten Eigenschaften ist es dafür besonders gut geeignet.

Die Analyse der Chloridkonzentration erfolgte durch Titration mit einer 0,1 molarer Silbernitratlösung. 4,2g Kaliumchromat und 0,7g Kaliumdichromat auf 100mL bidestilliertem Wasser fungierte als Indikator. Titriert wird dabei der Farbumschlag von gelb nach braunorange.

Kalibriert wurde mit dem IAPSO Seewasserstandard, welcher einen Salzgehalt von 34,998 Promille aufweist. Die Eichgerade ergab sich aus der Verdünnung dieses Standards, indem zu jeweils 5 mL MilliQ  $25 \mu l$ ,  $50 \mu l$ ,  $75 \mu l$  und  $100 \mu l$  gegeben wurde. Von der Indikatorlösung waren jeweils  $100 \mu l$  zugegeben. Daraus ergaben sich folgende Salzgehalte: 13,  $9 \mu mol$ ,  $27, 8 \mu mol$ ,  $41, 7 \mu mol$  und  $55, 6 \mu mol$ . Des Weiteren wurde auch ein Blindwert pipetiert. Aus dem hieraus, in Dreifachmessung, bestimmten Verbrauch der Silbernitratlösung und der Mittelung der verbrauchten Mengen, ergibt sich eine Eichgerade. Mit der daraus ermittelten Steigung und dem y-Achsenabschnitt lassen sich die weiteren Konzentrationen leicht berechnen. Dabei geht noch ein weiterer Faktor mit in die Rechnung ein; der *f*-Faktor. Dieser ergibt sich aus dem Quotienten des Sollverbrauches und dem tatsächlichen Verbrauch der Silbernitratlösung für den höchsten der angesetzten Standards.

$$f = \frac{V_{soll}}{V_{ist}} \tag{20}$$

### 2.5.2. Kieselsäurebestimmung

Die Bestimmung des Kieselsäuregehaltes erfolgte photometrisch. Das Porenwasser wird durch Zugabe von Heptamolybdat in schwefelsaurer Lösung einer Molybdänblaureaktion ausgesetzt. Enthaltene Phosphationen werden durch die Zugabe von Oxalsäure maskiert. Im letzten Schritt wird Ascorbinsäure zugegeben, wodurch es zu einer Reduktion zum blauen Siliziummolybdatkomplex kommt.

Die eigentliche Messung der Extinktionszunahme erfolgte bei einer Wellenlänge von 800 nm. Die Messungen wurden mit einem Autoanalyser durchgeführt.

Als Standard wurden Konzentrationen von 0 mmol, 25 mmol, 50 mmol, 75 mmol und 100 mmol gemessen.

### 2.5.3. Phosphatbestimmung

Bei ausgewählten Proben wurde auch der Phosphatgehalt bestimmt. Diese Messung wurde ebenfalls photometrisch durchgeführt. Als Reagenzien kamen zur Verwendung: Schwefelsaure Heptamolybdatlösung in Verbindung mit Kalium-Antimon-Oxid-Tartrat sowie Ascorbinsäure. Die Absorption wird auf der Wellenlänge 880 nm gemessen (Grasshoff, 1999).

#### 2.5.4. Methanbestimmung

Die Messung der Methankonzentration stellte den schwierigsten Teil der Untersuchung dar. Da dieses Gas sehr leicht flüchtig ist, ist es notwendig die Analyse immer sehr zeitnah durchzuführen. Während der Messkampagnen wurde in zahlreichen Proben kein Methan registriert, da die Konzentration unterhalb der Nachweisgrenze lag.

Methan wurde mittels der Headspace-Methode bestimmt. Diese gasförmige Substanz lässt sich mittels der Gaschromatographie bestimmen. Hierfür wurde ein Gaschromatograph Trace GC (Thermo Finnigan) mit integriertem Flammenionisationdetektor (FID) verwendet. Als mobile Phase dient Stickstoff. Die stationäre Phase in einer gepackten Säule ist eine Polymerverbindung aus Divinylbenzen und Ethylenvinylbenzen mit der Typenbezeichnung "Porapak-Q".

Wie in Kapitel 2.1.1 und 2.1.2 beschrieben, befindet sich das gewonnene Porenwasser in gasdichten Headspace-Gefäßen. Die Bestimmung des Methangehaltes wurde innerhalb von ein bis zwei Tagen durchgeführt, da die Porenwasserproben nicht vergiftet wurden. Somit ist es theoretisch denkbar, dass weiteres Methan gebildet wird. Innerhalb dieser Zeit wurde das Probenmaterial kühl und dunkel gelagert. Da der Kontakt zwischen Septum und Glasgefäß eine mögliche Schwachstelle darstellt, wurden die Headspace-Gefäße zur Lagerung auf den Kopf gestellt. So kann ein ungewollter Austritt von Gas ausgeschlossen werden.

Grundlage für die Methanbestimmung ist, dass sich ein thermodynamisches Gleichgewicht zwischen der Gas- und der wässrigen Phase einstellt (Böcker, 1997). Das im Porenwasser gelöste Methan ist somit auch in der Gasphase vorhanden. Abhängig ist dieses Gleichgewicht von verschiedenen Faktoren wie Salinität und Temperatur. Die entsprechende Gleichung um den Bunsenlösungskoeffizenten  $ln\beta$  wurde von Wiesenburg und Guinasso (1979) erstellt. Sie lautet:

$$ln\beta = A_1 + A_2(100/T) + A_3 ln(T/100)$$

$$+ SB_1 + B_2(T/100) + B_3(T/100)^2$$
(21)

 $ln\beta$  : Bunsenlöslichkeitskoeffizient als Funktion der Tempertur und der Salinität

- $A_i$ : Konstante für Methan, tabelliert nach Wiesenburg und Guinasso (1979)
- $B_i$ : Konstante für Methan, tabelliert nach Wiesenburg und Guinasso (1979)
- S : Salinität
- T : Temperatur in Kelvin (Probentemperatur)

Die Gesamtkonzentration an Methan ergibt sich aus folgender Gleichung:

$$C_{CH_4} = X * (1 + \beta^* A/B)$$
(22)

 $C_{CH_4}$  : Gesamt Methangehalt

- X : Konzentration CH<sub>4</sub> im Kopfraum
- $\beta^*$ : Bunsenlöslichkeitskoeffizient nach Wiesenburg und Guinasso (1979)
- A : Volumen, wässrige Phase (mL)
- B : Volumen, Gasphase (mL)

### 2.6. Fehlergrenzen aller Methoden

Im Folgenden werden die Fehlergrenzen der ermittelten Messwerte erläutert. In den Diagrammen werden diese Fehler nicht weiter dargestellt. Ausstrommessungen Die Ausstrommessung wird mit zwei verschiedenen Methoden durchgeführt. Fehler in den Ausstrommessungen ergeben sich aus folgenden Faktoren:

- Ablesefehler von den Messgefäßen
- Ungenauigkeiten bei der Zeitmessung
- Probenverlust beim Anschließen bzw. Abtrennen
- Reibung an den Schläuchen/Verbindern
- Ausbildung neuer Wegsamkeiten

Ablese- und Zeitmessfehler, sowie Probenverlust spielen mit den elektronischen Sensoren nur eine untergeordnete Rolle. Dafür ist bei dieser Methode die Gefahr größer, dass es aufgrund des größeren Widerstandes im Messsystem zur Ausbildung neuer Wegsamkeiten kommt. Die "Lee-type"-Methode hat den Vorteil, dass sowohl sehr kleine, als auch große Ausstromvolumina erfasst werden können. Auch ist die Gefahr eines Sensorausfalls nicht gegeben. Der Fehler dieser Messmethode liegt bei etwa fünf Prozent.

**Methanmessung** Die ermittelten Konzentrationen der Standards wurden mittels Gaschromatographie ermittelt. Bei der Methode ist es üblich eine Ein-Punkt-Kalibration zu nutzen, so dass für den Fehler der Konzentration folgendes angenommen wird:

Bei den Standardgasen für die GC-Messung wird ein Fehler von  $\pm 10\%$  angegeben. Der Fehler der Handinjektion ist durch Mehrfachinjektion eines Standards auf  $\pm 2\%$  bestimmt worden. Der Spritzenfehler wird mit  $\pm 3\%$  angegeben.

**Chloridmessung** Die Titration liefert, im Gegensatz zu Leitfähigkeitsmessungen, zuverlässige Ergebnisse auch für Brack- bis Süßwasser und benötigt nur eine geringe Probenmenge ( $3x100 \,\mu L$  Probe). Bei dieser Bestimmung werden aber auch geringe Mengen an Bromid und Iodid ( $0,86 \,\mu mol/L$  bzw.  $0,2 \,\mu mol/L$  Seewasserstandard) erfasst. Die Genauigkeit dieser Methode wird mit  $0,02 \,\%_0$ angegeben (Grasshoff, 1999).

**Kieselsäuremessung** Mögliche Fehlerquellen sind verschmutzte Küvetten, falsche Schichtdicken, Trübungen der Lösung durch Partikel, Lichtreflexion am Küvettenrand. Temperatureinflüsse, geräteabhängige Fehler und Lösungsmittel-Absorption. In der Literatur werden folgende Fehler für die Kieselsäuremessung angegeben: Relative Standardabweichung 1,3%, Präzison 0,45%, Nachweisgrenze 0,9374  $\mu M$  und Bestimmungsgrenze 3,125  $\mu M$ (IFM-Geomar, 2005)

**Nitratmessung** Die Genauigkeit des Isus-Sensors wird vom Hersteller mit  $\pm 2 \mu mol$  angegeben. Die Präzision liegt bei  $\pm 0,05 \mu mol$ .

### 2.7. Transportmodellierung des Grundwasserausstromes

Die Chloridkonzentrationen in den Porenwasserprofilen können auch für eine quantitative Bestimmung der Ausstromrate herangezogen werden. Zur Verwendung für eine solche Modellierung kommt die Formel (23) wie sie von Versteeg und Malalasekera (1995) angegeben wurde. Dieses Modell setzt einige vereinfachende Grundannahmen voraus: So wird davon ausgegangen, dass sich ein Gleichgewicht (steady state) im System einstellt. Des Weiteren wird angenommen, dass es sich nicht um einen dichtegetriebenen Transportprozess handelt. Als konstant angenommen werden die Randbedingungen. Das gilt sowohl für die Konzentration im Bodenwasser, als auch für die Konzentrationen in der Tiefe. Eine weitere vereinfachte Annahme ist, dass der Transport ausschließlich in eine Raumrichtung verläuft, also in diesem Fall nur ein Transport aus der Tiefe zur Sedimentoberfläche. Auch wird angenommen, dass das Sediment homogen aufgebaut ist. Es ergibt sich somit ein Modell mit nur einer Dimension.

$$\phi = \left(\frac{\exp(\rho u x/\Gamma) - 1}{\exp(\rho u L/\Gamma) - 1}\right) (\phi_L - \phi_0) + \phi_0 \tag{23}$$

Wobei  $\phi$  die Konzentration,  $\rho$  die Dichte von Wasser, u die Abstandsgeschwindigkeit und x die zurückgelegte Entfernung darstellt.  $\phi_L$  die Endkonzentration am oberen Profilende,  $\phi_0$  ist die Startkonzentration am unteren Ende des Konzentrationsprofiles.  $\Gamma$  ergibt sich aus  $D_{sed}$  und der Dichte. Der Diffusionskoeffizient im Sediment  $(D_{sed})$ , errechnet sich aus dem Diffusionskoeffizienten in freier Lösung  $(D_{SW})$  und dem Quadrat der Tortuosität  $\theta^2$ . Die Tortuosität wiederum ist abhängig von der Porosität des durchströmten Mediums.

Es muss jedoch darauf hingewiesen werden, dass sich diese Rechenvorschrift auf sehr idealisierte Rahmenbedingungen bezieht, die im Arbeitsgebiet nicht vollständig eingehalten werden. Das Sediment zeigt keinen homogenen Aufbau, sondern besteht aus Lagen mit verschiedenen Zusammensetzungen (siehe Kapitel 1.3.3). Das gilt besonders für die stauende Schicht mit einem sehr hohen Ton- und Siltanteil, die den Grundwasserleiter nach oben hin abdeckelt. Für solche Lagen wird eine Porosität von 0, 3 - 0, 45 angenommen, für Sand gilt 0, 2 - 0, 35 (Appelo und Postma, 2005).

Der verwendete Diffusionskoeffizient für Chlorid in freier Lösung bei 10 °C wurde nach Schulz (2000) als  $1, 32 * 10^{-9}$  angenommen. Die benötigte Tortuosität wird tabellarisch aus der Porosität bestimmt (Schulz, 2000). Das Quadrat der Tortuosität lautet somit  $\theta^2 = 2,83$ . Als Mittelwert wird eine Porosität von 0,4 angenommen. Dieser Wert ist sehr vereinfacht und fasst die unterschiedlichen Korngrößen und Porositäten zusammen, die sich näher im Bereich von Ton und Lehm befinden.

Für die Modellierung wird in einem EXCEL-Worksheet die Abstandsgeschwindigkeit variiert, bis der so modellierte Kurvenverlauf dem gemessenem Verlauf angeglichen ist. Dieser Wert dient anschließend zur Berechnung des Massenflusses, basierend auf der von Versteeg und Malalasekera (1995) erstellten Gleichung (23).

Eine niedrige Abstandsgeschwindigkeit führt dabei zu einer Profilform, die durch Diffusionsprozesse gekennzeichnet ist. Mit zunehmender Abstandsgeschwindigkeit krümmt sich die Kurve stärker zum Ursprung, der advektive Einfluss wird verstärkt. Problematisch bei der Modellierung war, dass der gemessene Kurvenverlauf nicht immer so ausgebildet ist, dass eine mathematische Nachbildung mit den in Kapitel 2.7 beschriebenen Gleichungen möglich ist.

Neben den Verstößen gegen die stark vereinfachten Annahmen; kein homogenes Sediment und variierende Randbedingungen ist eine weitere Ursache möglicherweise lateraler Transport. Das aufsteigende Grundwasser kann sich in der Umgebung des "sand boils" horizontal ausbreiten.

# 3. Ergebnisse

Zunächst werden die Ergebnisse der Ausstrommessungen dargestellt und erläutert. Der nachfolgende Schwerpunkt dieses Kapitels liegt auf der Darstellung der Analysedaten der Porenwasserprofile die im Bereich von Grundwasseraustritt erhoben wurden. Dabei werden auch die zeitlichen Entwicklungen der Konzentrationen betrachtet.

Anschließend erfolgt ein Vergleich mit modellierten Porenwasserkonzentrationen, um Rückschlüsse auf die Transportmechanismen zu gewinnen.

## 3.1. Ausstrom

### 3.1.1. Übersicht der "sand boil"-Verteilung

Kartiert wurden diese sowohl durch das Ablaufen von küstennormalen Transekten, als auch durch "zufällige" Funde während der Geländearbeit. Dabei wurden nicht alle einzelnen "sand boils" markiert, sondern gegebenenfalls Gruppen definiert. Aufgezeichnet wurden die Positionen mittels der Wegpunktfunktion des GPS-Gerätes.

Die eigenen Kartierungen und die Ergebnisse der Diplomarbeiten von Scharf (2007) und Kurtz (2004) zeigen, dass die "sand boils" im Arbeitsgebiet häufig in Gruppen auftreten und sich in einem parallel zur Küstenlinie verlaufenden Streifen finden. Der durchschnittliche Abstand zur Küstenline beträgt etwa 25 bis 90 m.

Für sich alleine stehende Exemplare traten nur selten auf und stellten weniger als fünf Prozent dar. Innerhalb dieser Gruppen waren die einzelnen Austrittsstellen über einen Zeitraum von 24 Stunden ortsfest. Nur vereinzelt wurden Verlagerungen der "sand boils" beobachtet. Die Lage der Gruppen blieb über den Beobachtungszeitraum erhalten.

In der Abbildung 26 ist eine Übersicht der kartierten "sand boils" dargestellt (blaue Punkte), um einen Eindruck zu vermitteln, wie sich die "sand boil"-Strukturen im Arbeitsgebiet verteilen.

## 3.1.2. "Lee-type"-Messungen des Ausstromes

Die Ausstrommessungen wurden in einem Gebiet durchgeführt in dem besonders viele Austrittstellen erfasst wurden. Insgesamt wurden im Rahmen dieser Arbeit zwischen Juni 2006 und Februar 2007 an 100 "sand boils" über 150 Ausstrommessungen durchgeführt. Bei einigen Messungen wurden auch die Temperaturen und einige chemische Parameter des ausströmenden Wassers gemessen.

**Temperatur des ausströmenden Grundwassers** Auffallend bei der Probennahme ist die relativ konstante Temperatur des austretenden Wassers. Im Inneren eines "sand boils" liegen die Werte zwischen 9 und 14 °C. Im Gelände wurde festgestellt, dass das ausströmende Wasser aus verschiedenen "sand boils" lokale Temperaturschwankungen aufweist. Die Temperaturen des Überstandswassers in der Umgebung sind dagegen sehr stark von den jeweiligen Wetterbedingungen und den Jahreszeiten abhängig.

Im Winter wurden im Überstandswasser Temperaturen um den Gefrierpunkt erfasst und teilweise waren die Wasserflächen mit Eis überzogen. Dabei deutete das Vorhanden-



# Legende

Feste Stationen (Langzeitbeobachtungen)

Ubersichtskartierung "sand boils"

"sand boil"

Abbildung 26: Übersichtskartierung der "sand boils" im Arbeitsgebiet.

sein von gefrorenem Sediment auf geringe Chloridgehalte und somit SGD in unmittelbarer Nähe hin. Das ausströmende Wasser selbst wies auch im Winter Temperaturen zwischen 9 und 12 °C auf.

Im Sommer wurde das Überstandswasser von der Sonne stark aufgewärmt. Dabei wurden Wassertemperaturen von bis zu 32 °C gemessen.

**Chemische Parameter des ausströmenden Grundwassers** In der Tabelle 6 sind Chlorid- und Kieselsäurekonzentrationen aus "sand boil"-Wasser aufgelistet. Die Position dieser Proben liegen im selben Buhnenabschnitt, wie die Lokationen der Messungen aus Abbildung 27.

Aufgrund der sehr geringen Chloridgehalte ist ersichtlich, dass es sich bei diesem Wasser um austretendes Grundwasser handelt. Die Chloridkonzentration des auflaufenden Seewassers liegt bei etwa 400 mmol/L. Das austretende Grundwasser weist Chloridkonzentrationen von etwa 2 bis 20 mmol/L auf. Die in der Tabelle aufgelisteten Kieselsäurekonzentrationen des ausströmenden Grundwassers liegen bei Werten über 300  $\mu$ mol/L. Diese sehr hohen Werte stehen im Kontrast zu den sonst im Weser-Estuar vorliegenden Kieselsäurekonzentrationen, die sich zwischen 23 und 26,9  $\mu$ mol/L bewegen (siehe Tabelle 1 in Kapitel 1.5.2). Für küstennahe Gebiete werden Werte um die 25  $\mu$ mol/L beschrieben (BSH, 2008).

Ausstromraten des Grundwassers Die Ergebnisse der Messungen des Ausstromes mit der "Lee-type"-Methode beruhen auf der Bildung eines Mittelwertes aus zwei oder mehr Messungen.

Durchschnittlich ergaben die Messungen während des Niedrigwassers Werte zwischen  $40 \, mL/min$  und  $1800 \, mL/min$  (Tabelle 6). Gleichzeitig ist auch die jeweils gemessene Chloridkonzentration eingetragen. Dabei ist die Chloridkonzentration umso geringer, je größer der Ausstrom ist. Die Proben für diese Wässer wurde direkt aus dem "sand boil" entnommen. Dabei wurde das Wasser mittels eines Rhizones und einer Spritze direkt entnommen. In diesem Bereich ist ein seitlicher Zustrom von chloridhaltigem Überstandswasser denkbar.

Mittels der sensorgestützten Messungen sind noch höhere Ausstromwerte erfasst worden (siehe Kapitel 3.1.3). Etwa 700 m weiter nördlich vom Arbeitsgebiet, auf Höhe des Sahlenburger Marinefunkturmes, wurden nochmals deutlich größere Quellen beobachtet. Hier strömte das Wasser aus einer Öffnung mit einem Durchmesser von 200 mm. Dieser massive Ausstrom wurde nicht messtechnisch erfasst. Der Ausstrom liegt geschätzt bei deutlich mehr als 5000 mL/min. Diese Beobachtung ist zum Zeitpunkt des steigenden Wasserstandes gemacht worden. Also ein Zeitpunkt an dem der Ausstrom auch an anderen Stellen deutlich zunahm.

Die Abbildung 27 zeigt die Ergebnisse einer Feldmessung einzelner "sand boils" über zwei Tage. Diese Messreihe wird im Folgenden als "Großfeld-Messung" bezeichnet. Es zeigte sich, dass die Gesamtmenge des Grundwasserausstromes innerhalb dieser Fläche über diesen Zeitraum kaum schwankt. Auf einer Fläche von etwa 35x45m wurde versucht jeden "sand boil" zu erfassen. 42 Austrittsstellen wurden registriert und deren Position

Rechtswert	Hochwert	Ausstrom	Ausstrom	Chlorid	Kieselsäure
		L/min	L/Tag	mmol/L	$\mu mol/L$
3472530	5969191	1,80	2592	1,21	$353,\!37$
3472525	5969188	1,10	1584	$2,\!20$	348,88
3472534	5969185	0,20	288	5,74	$_{362,2}$
3472528	5969198	$0,\!17$	240	$4,\!98$	$359,\!85$
3472526	5969192	0,20	288	$^{5,64}$	$361,\!28$
3472527	5969196	$0,\!67$	960	1,12	$355,\!45$
3472527	5969197	$0,\!32$	456	$2,\!12$	$358,\!62$
3472529	5969197	$1,\!63$	2352	$2,\!01$	347,68
3472519	5969200	$0,\!36$	522	$2,\!10$	$299,\!58$
3472519	5969202	0,06	81	$^{9,47}$	$364,\!59$
3472520	5969184	$0,\!12$	176	$13,\!57$	$342,\!54$
3472518	5969183	$0,\!30$	432	$1,\!54$	$362,\!52$
3472518	5969183	$0,\!18$	261	$^{5,42}$	321,7
3472518	5969183	$0,\!15$	223	$4,\!45$	$365,\!84$
3472518	5969183	$0,\!19$	270	$^{5,20}$	$357,\!54$
3472499	5969199	0,08	116	$10,\!23$	366, 16
3472506	5969201	0,06	91	$^{5,37}$	354,28
3472497	5969219	$0,\!12$	173	$7,\!59$	$377,\!39$
3472499	5969214	0,07	96	$^{5,35}$	$348,\!98$
3472499	5969217	$0,\!25$	356	$^{2,29}$	$339,\!96$
3472507	5969218	$0,\!05$	79	$15,\!15$	$351,\!19$
3472506	5969224	0,07	95	4,74	$344,\!17$
3472507	5969223	$0,\!04$	58	$12,\!35$	$361,\!56$
3472513	5969222	0,07	105	$^{2,35}$	$332,\!13$
3472503	5969215	0,07	101	7,78	298,79
Mittelwerte		0,33	480	$^{5,60}$	349,45
Maximal		2	2592	15	377
Minimal		0,04	57,6	1,12	298,79

**Tabelle 6:** Ausstromraten an "sand boils" vom 23.02.2007 und die darin enthaltene Chlorid-<br/>und Kieselsäurekonzentration. Um eine bessere Vergleichbarkeit zu gewährleisten,<br/>sind hier nur die Daten eines Tages aufgeführt.



Abbildung 27: Auf einer Fläche von 35 mal 45 Metern Größe wurden alle sichtbaren "sand boils" mittels der "Lee-type"-Methode erfasst. Insgesamt wurden so 42 Ausstrommessungen durchgeführt. Der berechnete Gesamtausstrom aus diesem Feld beträgt 25,8 L/min.

mit dem GPS-Gerät eingemessen. Anschließend wurde mit einem nummerierten Stab die Position markiert, um am nächsten Tag erneut messen zu können. Auffallend bei der Geländearbeit war, dass die "sand boils" nicht gleichmäßig im Gelände verteilt waren. Es zeigte sich eine deutlich identifizierbare Fläche im Inneren des Versuchsfeldes, in der keine "sand boils" auftraten.

In der Abbildung 27 sind die registrierten Volumina vom 24.02.2007 dargestellt. Addiert man alle Werte, so ergibt sich ein Gesamtausstrom von 25, 8 L/min für diese  $1575 m^2$  große Fläche. Angenommen, dass der Ausstrom konstant über den Zeitraum des Niedrigwassers verläuft, ergibt sich eine Gesamtsumme von 18.602 Litern innerhalb von zwölf Stunden. Dies zeigt, wie bedeutend der Grundwasserausstrom durch diese Strukturen ist.

Vergleicht man die Messungen der beiden Tage zeigt sich, dass einzelne Ausströme leicht verstärkt und andere leicht verringert sind. Dabei schwankt der Ausstrom zwischen  $-300 \, mL/min$  und  $+180 \, mL/min$ . Um eine solche Anzahl messen zu können, wurden bis zu fünf Kammern gleichzeitig eingesetzt. Bei sehr kleinen Ausstromraten waren Messzeiten von bis zu zehn Minuten nötig. Bei der Betrachtung des gesamten Ausstromes ist die Differenz zwischen den beiden Tagen 0,5 Liter pro Minute. Zusammengefasst werden die Ergebnisse in Tabelle 7 dargestellt. Die meteorologischen Rahmenbedingungen waren identisch. Ebenfalls in der Tabelle dargestellt ist ein hochgerechneter Tagesausstrom der "sand boils". Der Tagesausstrom beruht unter der sehr vereinfachten Annahme, dass der Ausstrom immer kontinuierlich verläuft. Dabei zeigt sich, dass einzelne Austrittsstellen bis zu 2592 L/Tag ausschütten können. Der berechnete Mittelwert aller 42 "sand boils" liegt bei 480 L/Tag. Dabei wurde der kleinste Ausstrom mit 57, 6 L/Tag bestimmt.

Datum	Gesamtausstrom	Gesamtausstrom	Ausstrom pro "sand boil"	
	Liter/min	m Liter/12h	m Liter/12h	
23.02.2007	26,3	18906	450,2	
24.02.2007	$25,\!8$	18602	$442,\!9$	

Tabelle 7: Vergleich des gesamten Ausstromes einer "sand boil"-Gruppe vom 23. und 24.02.2007 an. In einer Fläche von 35 mal 45 Metern Größe wurden insgesamt 42 "sand boils" erfasst.

### 3.1.3. Sensorgestützte Ausstrommessung

Ausstrommessungen mittels Sensortechnik und Beobachtungen haben gezeigt, dass der Ausstrom aus den "sand boils" zunimmt, wenn das auflaufende Wasser die Quelle erreicht. Die einzelnen Messungen wurden zwischen den Lokationen WP12 und WP13 durchgeführt. Mehrfach konnte visuell beobachtet werden, wie der Ausstrom aus den Anschlüssen der Kammer deutlich zunahm, nachdem diese vollständig vom Wasser überdeckt war. Der "sand boil" selbst ist zu diesem Zeitpunkt nicht mehr sichtbar, da das auflaufende Wasser eine sehr hohe Trübung aufweist. Diese Zunahme des Ausstromes hat zur Folge, dass die Partikelfracht des zu messenden Wassers deutlich zunahm. Daraus resultierte oft der Ausfall des Sensors.

In den Diagrammen der Abbildung 28 sind typische Verläufe des Ausstromes an "sand boils" dargestellt. Erfasst wurden jeweils zwei "sand boils" an drei verschiedenen Tagen mit einer elektronischen Wasseruhr.

Die Messungen am 24.01.2007 (AM1 / AM2) wurden um 10 Uhr morgens gestartet. Sie befinden sich etwa 8 m südwestlich von der Lokation WP35. Niedrigwasser an diesem Tag war um 11:18 Uhr und Hochwasser um 16:43 Uhr. Da beide Sensoren in unmittelbarer Nähe lagen, wurden die Daten immer zu den gleichen Zeiten registriert. Dabei erfolgte die Erfassung der Messwerte in diesem Fall manuell mit dem Frequenzmesser eines Multimeters. Die "sand boils" hatten einen Durchmesser von 120 mm und 110 mm. Eingefasst waren diese jeweils mit einer Kammer der Größe 500 mal 500 mm.

Gut zu erkennen ist der erst allmähliche Anstieg des Ausstromes. So steigt dieser an AM1 innerhalb von vier Stunden von 1000 auf  $1150 \, mL/min$ . An AM2 innerhalb dieses Zeitraumes von 1210 auf  $1350 \, mL/min$ .

Ein massiver Anstieg wird registriert, als das auflaufende Wasser die Kammer erreicht, bzw. nur noch wenige Meter entfernt ist. Innerhalb von knapp 10 Minuten kommt es zu einem Anstieg von  $1145 \, mL/min$  auf über  $1330 \, mL/min$  an Lokation AM1. Gleichzeitig steigt der Wert bei AM2 von  $1350 \, mL/min$  auf über  $1800 \, mL/min$ .

Im Diagramm AM1 fällt um 14:55 Uhr ein Einbruch in der gemessenen Ausstromrate auf. Dies fällt mit einer Berührung des Sensors zusammen. Der Ausstrom im "sand boil" ist dabei aber augenscheinlich nicht verringert. Hier tritt die in der Methodik erläuterte Partikel-Problematik zu Tage.

Die Abbildung 28 zeigt am 26.01.2007 für die Lokationen AM3 eine ähnliche Entwicklung. Nach dem Beginn der Messung kommt es mit zunehmender Nähe des auflaufenden Wasser erst zu einer langsamen Steigerung des Ausstromes von 1730 auf 1790 mL/min



Abbildung 28: Sensor gestützte Ausstrommessung an "sand boils" am 24.01.2007, 26.01.2007 und 23.02.2007. Deutlich ist der Zusammenhang der Zunahme des Ausstromes mit dem Erreichen des auflaufenden Wassers an der Kammer zu erkennen.

innerhalb eines Zeitrahmens von dreieinhalb Stunden. Mit der Ankunft der Flut an der Kammer steigt der Ausstrom sprunghaft auf knapp  $2000 \, mL/min$ .

Die Lokationen AM3 bis AM8 liegen auf einem 20 m langem küstenparallelen Streifen zwischen WP12 und WP13. In der Abbildung 28 ist der langsame Anstieg des Ausstromes an der Messreihe AM4 weniger deutlich ausgeprägt. Zwischen 12:30 Uhr und 13:15 Uhr bewegt sich der Ausstrom relativ konstant um 1680 mL/min. Dann kommt es zu einer geringen Abnahme auf Werte von 1650 mL/min. Erst ab 14.00 Uhr steigt der Ausstrom wieder kontinuierlich an. Diese Kontinuität bleibt dabei bis zur Ankunft der Flut um 15.32 Uhr erhalten.

Die Messung an der Lokation AM5 in der Abbildung 28 wurde am 23.02.2007 aufgezeichnet. In der Zeit zwischen 12:30 Uhr und 14:29 Uhr schwankt der Ausstrom zwischen 1720 und 1760 mL/min. Eine Zunahme wurde dabei nicht erfasst. Erst mit der Ankunft des auflaufenden Wassers steigt der Ausstrom massiv an und erreicht einen Wert von über 2260 mL/min.

Gleichzeitig liefert die Messung an AM6 während des Niedrigwassers nur ungenügend Daten. Zu Beginn der Messung um 10:45 Uhr liegt der Ausstrom bei etwa  $1570 \, mL/min$ . Bis 13:30 Uhr lieferte der Sensor keine Messwerte. Ab diesem Zeitpunkt blieb der Ausstrom für etwa 20 Minuten bei etwa  $1525 \, mL/min$ . Dann schwellt der Ausstrom innerhalb von 18 Minuten massiv auf einen Wert von  $1735 \, mL/min$  an.

In den Abbildungen 29 und 30 sind die Ergebnisse einer Messung dargestellt, die über einen Zeitraum von sieben Stunden aufgezeichnet wurden. Die Lokationen tragen die Bezeichnung AM7 und AM8. Erfasst wurde hier jeweils ein kompletter Überflutungszyklus. Verwendet wurden in diesem Versuch die elektronischen Wasserzähler FWM von Bio-Tech. Der lineare Messbereich liegt genau in dem Rahmen, der den ausgewählten "sand boils" entspricht. Diese lieferten vor dem Start des Versuches Ausstromraten von  $980 \, mL/min$  bzw.  $960 \, mL/min$ . Die verwendeten Kammern hatten jeweils eine Kantenlänge von  $300 \, mm$ . Beide "sand boils" lagen direkt nebeneinander, damit gewährleistet werden konnte, das beide Sensoren am selben Datenlogger angeschlossen sein konnten.

Der Wasserhöchststand wurde um 13:19 Uhr erreicht. Die Messung begann etwa 20 Minuten nachdem die Kammern auf die "sand boils" platziert wurden. Des Weiteren wurde visuell überprüft, ob es zur Ausbildung eines neuen Ausstromes außerhalb der Kammer kommt. Der Datenlogger erfasste alle fünf Minuten den jeweiligen Ausstromwert und speicherte diesen ab.

Kontinuierliche Ausstrommessungen wurden an "sand boils" mit Ausstromraten >  $800 \, mL/min$  durchgeführt. Bei einer näheren Untersuchung von AM8 konnte die stauende Lage in einer Tiefe von 400 mm ertastet werden. Dabei wurde in der Aquifuge eine Öffnung mit einem Durchmesser von etwa 50 mm gefunden. Die Dicke der stauenden Schicht lag bei etwa 90 mm. Auch hier war sehr viel organisches Material akkumuliert (Algen, Seegras und tote Krebse). Die gemessene Druckspiegelhöhe bei Niedrigwasser an dieser Stelle betrug 230 mm. Der Filter des Standrohres der Druckspiegelmessung hatte einen Oberflächenabstand von 800 mm. Der maximale Wasserstand während der Ausstrommessung lag bei 520 mm und war somit höher als die Druckspiegelhöhe bei Ebbe. Dennoch gab es auch während des höchsten Wasserstandes einen deutlichen Ausstrom.

Im Diagramm 30 ist ein ähnlicher Kurvenverlauf zu erkennen, wie sie schon bei den



Abbildung 29: AM8: Sensorgestützte Ausstrommessung an einem "sand boil" am 12.08.2007 über den Zeitraum einer kompletten Überflutung.



Abbildung 30: AM 7: Sensorgestützte Ausstrommessung an einem "sand boil" am 12.08.2007 über den Zeitraum einer kompletten Überflutung.

vorangegangenen, kürzeren Messungen beobachtet wurden (Diagramme in Abbildung 28). Diese Lokation trägt die Bezeichnung AM8. Das auflaufende Wasser bewirkt auch hier eine Steigerung des Ausstromes. Die erfassten Werte steigen von etwa  $990 \, mL/min$  innerhalb von 15 Minuten auf Werte von über  $1096 \, mL/min$  an. Im weiteren Verlauf kommt es bei beiden Messungen zu einer deutlichen Abnahme des Volumenstroms.

Die Werte sinken von maximal  $1096 \, mL/min$  wieder auf Werte von etwa  $990 \, mL/min$ ab. Diese Abnahme erfolgt innerhalb von etwa 20 Minuten. Der Wasserüberstand hat zu diesem Zeitpunkt eine Höhe von etwa  $350 \, mm$ . In den folgenden Stunden sinkt die Ausstromrate weiter ab. Minimalwerte liegen bei  $969 \, mL/min$ . Auch nach dem berechneten Zeitpunkt des Hochwassers (amtlicher Wasserstand), nimmt der Ausstrom weiterhin etwas ab. Erst ab 14:35 Uhr ist eine erneute Zunahme des Ausstromes zu verzeichnen. Die Zunahme beginnt langsam, um dann kurz vor dem Ende der Wasserüberdeckung (15.20 Uhr) sehr stark zu zunehmen. Der Ausstrom erreicht ein zweites Maximum. Um 16:00 Uhr wurde eine Ausstromrate von  $1120 \, mL/min$  registriert. Mit dem weiteren Rückzug des Wassers nimmt auch der Ausstrom wieder ab. Er pegelt sich wieder im Bereich von etwa  $990 \, mL/min$  ein. Dies entspricht der Rate, die auch zu Beginn der Messung erfasst wurde. Der ausgeprägte Peak zum Ende der Wasserüberdeckung beruht möglicherweise darauf, dass das Grundwasser durch den hydrostatischen Druck des Meerwassers aufgestaut wurde. Durch die Verringerung dieses Gegendruckes aufgrund des sinkenden Wasserstandes kommt es zu einem vermehrten Ausstrom.

Das Diagramm in der Abbildung 30 zeigt die Entwicklung des "sand boils" mit der Bezeichnung AM7. Die Ausstrommengen variieren ähnlich wie die von AM8. Mit dem Auflaufen des Wasser steigt der Ausstrom deutlich an (max.  $1095 \, mL/min$ ), um dann wieder sehr schnell zu sinken. Um 12:15 Uhr gibt es einen weiteren kleinen Peak auf  $1012 \, mL/min$ . Danach schwanken die Werte zwischen 980 und 970 mL/min. Ab 14.35 Uhr steigt der Ausstrom wieder an.

## 3.2. Druckspiegelhöhen

An 24 Lokationen wurden die jeweiligen Druckspiegelhöhen des Grundwassers bestimmt und in der Abbildung 31 dargestellt. Die Vorgehensweise ist in Kapitel 2.2 erläutert. Aufgenommen wurden diese Daten an fünf verschiedenen Tagen zwischen dem 22.02.2007 und dem 06.06.2007. Die dabei gemessenen Druckspiegelhöhen liegen zwischen 115 und 415 mm über der Geländeoberkante.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Druckspiegelhöhen auf kleinem Raum stark variieren können. So ist am 06.06.2007 innerhalb einer "sand boil"-Struktur ein Druckspiegel von  $308 \, mm$  nur etwa  $5 \, m$  neben einer Lokation mit einer Druckspiegelhöhe von knapp  $230 \, mm$  erfasst worden. Im gleichen Abstand in nördlicher Richtung liefert eine weitere Messung eine Druckspiegelhöhe von  $150 \, mm$ . Somit schwankt hier der Druck auf einer  $10 \, m$  langen Strecke um 49%.

Gleichzeitig kann aber auch eine abnehmende Tendenz festgestellt werden. Zeitnah ermittelte Druckspiegelhöhen in einem küstensenkrechten Profil zeigen an der küstennahen Lokation eine Druckspiegelhöhe von 220 mm. An der küstenfernen beträgt die Druckspiegelhöhe 205 mm.



Abbildung 31: Druckspiegelhöhen im Arbeitsgebiet.

## 3.3. Nitrat- und Sauerstoffkonzentrationen im Grundwasser

Im Zuge einer Messreihe wurde am 13.04.07 die Verteilung von Nitrat und Sauerstoff im Grundwasser gemessen. Eingesetzt wurde dabei der Isitec-Datenlogger mit dem ISUS Nitratsensor und der Anderaa-Sauerstoffoptode. Nach dem Ausbringen der Edelstahllanze in das Sediment wurde jeweils Wasser aus einer Tiefe von  $800 \, mm$  mittels einer Pumpe durch die Sensoren geleitet. Des Weiteren wurde ausströmendes Wasser aus den "sand boils" gemessen. Dabei wurde ein Transekt von  $98 \, m$  mit jeweils vier Tiefenproben und vier "sand boil"-Proben abgeschritten.

In der Abbildung 32a ist auffällig, dass die Nitratkonzentration aus der tiefen Probe seewärts von  $121 \,\mu mol/L$  bis auf  $0,04 \,\mu mol/L$  abnimmt.

Gleichzeitig nimmt auch der Sauerstoffgehalt auf dem knapp 100*m* langen Profil leicht ab (32c). Küstennah liegt der Gehalt bei 326,81 und küstenfern bei 307,16  $\mu mol/L$ . Dabei ist die Abnahme aber nicht stetig, sondern hat bei dem dritten "sand boil" ein Minimum von 302,06  $\mu mol/L$ .

Die Nitratkonzentration des aus den "sand boils" austretenden Wassers schwanken sehr stark. Die Werte liegen zwischen 8,9 und 88,7  $\mu mol/L$ . In der Abbildung 32b liegen in der Mitte des Profiles diese beiden Maxima nur wenige Meter auseinander. Es ist keine deutliche Abnahme der Konzentration mit zunehmender Entfernung zur Küstenlinie zu erkennen.

Die Sauerstoffgehalte aus diesen Messungen sind in der Abbildung 32d dargestellt. Sie



(a) Nitratkonzentrationen aus dem Grundwasser in 800 mm Tiefe



(c) Sauerstoffkonzentrationen aus dem Grundwasser in 800 mm Tiefe

(b) Nitratkonzentrationen aus "sand boils"



(d) Sauerstoffkonzentrationen aus "sand boils"

Abbildung 32: Nitrat- und Sauerstoffkonzentrationen im Grundwasser.

bewegen sich zwischen 305, 3 und 313  $\mu mol/L$ . Auffallend ist, dass die Verhältnisse genau umgekehrt sind. Auch hier liegen zwei unterschiedliche Konzentrationen (313  $\mu mol/L$  und 307  $\mu mol/L$ ) unmittelbar nebeneinander.

# 3.4. Zeitliche Entwicklung des Oberflächenwasserchemismus

Im folgenden Kapitel werden Ergebnisse dargestellt, die bei der Untersuchung des abfließenden Oberflächenwassers gewonnen wurden. Die Positionen der Messungen sind in der Abbildung 108 im Anhang dargestellt. Für diese Messung wird das ablaufende Oberflächenwasser kanalisiert bzw. zusammengefasst, um es mittels einer Pumpe über den Nitratsensor und die Sauerstoffoptode zu leiten.

In diesem Bereich des Arbeitsgebietes floß das Wasser aus dem gesamten 100 mal 150 Meter großen Buhnenabschnitt nur über drei etwa 150 mm breite Priele ab. Um die gesamte Fläche an nur einer Messstelle zusammenzufassen wurde als Einfassung ein flacher Wall aus Sediment aufgehäuft. Zwei der drei Abläufe wurden ebenfalls mit Sediment verschlossen. Der Oberflächenwasserabfluss ist nun auf eine schmale Stelle konzentriert, an der die Beprobung vorgenommen wurde. Das eingefasste Gebiet hatte eine Größe von etwa 100m Länge und etwa 50m Breite.

Der Gesamtabfluss aus diesem Areal konnte nicht ermittelt werden, erfolgte aber durch

eine Öffnung von etwa 200 mm Breite mit einem Wasserstand von etwa 80 mm.

In der Abbildung 33 ist eine Messung vom 10.04.2007 an der Lokation ZR2 im Buhnenbereich dargestellt. Gut zu erkennen ist die konstante Abnahme der Sauerstoffkonzentration in den ersten 1,5 Stunden. Die Konzentration sinkt dabei von 298  $\mu mol/L$  langsam auf 269  $\mu ol/L$  ab. Mit dem Erreichen der Flut kommt es innerhalb von 25 Minuten zu einem Anstieg auf 348  $\mu mol/L$ . In den folgenden 30 Minuten fällt die Sauerstoffkonzentration wieder auf 89  $\mu mol/L$  ab.

Bei der Betrachtung der Temperatur zeigt sich, dass diese während der ersten 90 Minuten von 16,4 auf 18,3 Grad ansteigt. Die erste Hälfte des Anstiegs ist dabei deutlich steiler ausgeprägt und der Anstieg basiert auf der intensiven Sonneneinstrahlung auf das Sediment. Ab 14:20 Uhr ist eine abfallende Tendenz zu erkennen. Diese wird wahrscheinlich durch den vermehrten Ausstrom von kühlem Grundwasser verursacht. Mit dem Erreichen der Flut gibt es einen sprunghaften Anstieg der Wassertemperatur am Sensor. Diese steigt von 17,6 auf 18,8 °C an. Kurz vor dem Ende der Messung fällt die Temperatur wieder ab.

Das ausströmende Wasser aus diesem Buhnenabschnitt weist anfangs eine relativ konstante Nitratkonzentration von etwa  $39 \,\mu mol/L$  auf. Diese Konzentration steigt mit dem Erreichen der Flut sprunghaft auf  $79 \,\mu mol/L$  an.

Der Kurvenverlauf der Salinitätsmessung zeigt mit der Ankunft der Flut an der Ansaugstelle eine sprunghafte Steigerung von 5 PSU auf durchschnittlich 28 PSU.

Die Abbildung 34 zeigt die Ergebnisse der Sensormessung am 30.03.2007 an der Lokation ZR1. Dabei wurde eine komplette Überflutung erfasst. Es zeigt sich, dass zu Beginn die Nitratkonzentration im noch abfließendem Überstandswasser bei  $48 \,\mu mol/L$  liegt. Unmittelbar vor dem Erreichen der Flut steigt die Konzentration weiter bis auf einen Wert von  $58 \,\mu mol/L$  an. Mit der Überflutung der Ansaugstelle fällt die Konzentration steil auf  $9 \,\mu mol/L$  ab, um dann wieder kontinuierlich anzusteigen. Der Maximalwert mit knapp  $30 \,\mu mol/L$  ist um 12.12 Uhr erreicht. Der höchste Wasserstand ist aber erst um 12.46 Uhr erreicht. Danach fällt die Konzentration erneut ab. Zwischen 14:05 Uhr und 14:16 Uhr gibt es eine kurze Phase mit einer um  $10 \,\mu mol/L$  schwankenden Konzentration. Danach steigen die Werte innerhalb von 21 Minuten steil auf  $41 \,\mu mol/L$  an. Dieser Anstieg verläuft zeitgleich mit dem beginnenden Trockenfallen des unmittelbar umliegenden Areals. Nach dem Trockenfallen ist die Nitratkonzentration nur noch langsam steigend. Zum Ende der Messung liegt dieser Wert bei  $43 \,\mu mol/L$ . Um 15:47 Uhr schaltete sich der Nitratsensor aufgrund der niedrigen Batteriespannung automatisch ab.

Der Verlauf der Temperaturkurve beginnt mit einem Absinken von 20,8 auf 19,4 °C innerhalb von 13 Minuten. Danach erfolgt wieder ein Anstieg auf knapp 20 °C. Mit dem Erreichen der Flut um 11:24 Uhr steigt die Temperatur innerhalb von 30 Minuten auf 22 °C an. Anschließend sinkt sie wieder um ein knappes °C ab. Nach dem Überschreiten des höchsten Wasserstandes um 12:46 Uhr ist ein relativ kontinuierlicher Anstieg auf bis zu 23,9 °C zu erkennen. Ab 15:52 Uhr beginnt die Temperatur wieder zu sinken.

Das Sauerstoffprofil ist ebenfalls deutlich vom Wasserstand beeinflusst. Nach dem Start der Messung sinkt die Konzentration von 309 auf  $255 \,\mu mol/L$  ab. Zeitgleich mit dem Erreichen der Flut kommt es zu einem steilen Anstieg auf  $373 \,\mu mol/L$  innerhalb von sechs Minuten. In den folgen 10 Minuten fällt die Konzentration wieder steil auf  $280 \,\mu mol/L$ 



**Abbildung 33:** Sensormessung Oberflächenabflusswasser an der Lokation ZR2 vom 10.04.2007.

ab, um anschließend synchron zum steigenden Wasserstand auf maximal 378 $\mu mol/L$ anzusteigen.

Mit dem Fallen des Wasserstandes bewegen sich auch die Sauerstoffkonzentrationen nach unten. Um 13:47 Uhr setzt wieder eine leichte Erhöhung ein, die mit der  $10 \,\mu mol/L$  Nitratphase zusammenfällt. Ab 14:16 Uhr fällt der Sauerstoffgehalt zeitgleich mit dem Trockenfallen des Areals auf eine Konzentration von  $259 \,\mu mol/L$  ab. Bis zum Ende der Messung steigen die Werte dann wieder bis auf  $264 \,\mu mol/L$  an.

Die Salinität ist eng mit dem Wasserstand verknüpft. Der Kurvenverlauf zeigt kurz vor dem Beginn der Überflutung, simultan zum Absinken der Sauerstoffkonzentration, einen kurzen Konzentrationseinbruch. Während des Hochwassers beträgt die Salinität 28 *PSU* und sinkt mit dem fallendem Wasserstand langsam ab.

Nach dem Rückzug der Flut fällt die Salinität steil auf knapp 14 PSU ab. Anschließend erfolgt eine weitere Konzentrationsabnahme bis zum Ende der Messung mit einem deutlich flacher ausgeprägten Gradienten.

Der negative Wasserstand am Ende der Messung beruht darauf, dass das Trägergestell auf einer Seite leicht im Sediment versunken ist. Dadurch wurde der Drucksensor nach oben bewegt. Zum Ende der Messung war der Sensor nicht mehr im Wasser, sondern hatte Luftkontakt.

## 3.5. Saugkerzenbeprobungen

Die mit den Saugkerzen gewonnenen Chloridkonzentrationen sind in der Abbildung 35 in einer Karte dargestellt. Die dargestellten Werte beziehen sich dabei immer auf eine Sedimenttiefe von  $250 \, mm$ .

Erstellt wurde diese Karte mittels der geostatistischen Verfahren der ARC-GIS Software. Grundlage waren über 300 Saugkerzenproben seit 2004. Dabei wurde ein dreieinhalb Kilometer langer und etwa 350 Meter breiter Küstenstreifen in regelmäßigen Transekten beprobt.

Wichtig zu erwähnen ist dabei, dass einige Positionen über die Jahre mehrmals beprobt wurden. Ein Vergleich der dabei gewonnen Konzentrationen zeigt sehr ähnliche Werte für beieinanderliegende Lokationen. So zeigt sich, dass trotz eines zeitlichen Abstandes von mehreren Monaten die Chloridkonzentrationen ähnliche Größenordnungen aufweisen. Diese Nähe der Messwerte erlaubt eine Zusammenfassung der langjährigen Daten in einer Datenbank und deren gemeinsame Darstellung in der Karte.

Die Karte zeigt dabei eine rapide abnehmende Chloridkonzentration in diesem Küstenstreifen. Im küstenfernen Bereich (etwa ab 150 Meter Abstand zur Küstenlinie) dominieren in  $250 \, mm$  Tiefe Chloridkonzentrationen von etwa  $330 \, mmol/L$ . Diese sind hier in Rot dargestellt. Im küstennahen Bereich wurden häufig Konzentrationen unter  $180 \, mmol/L$ registriert. Diese sind mit grünen Farben dargestellt.

Des Weiteren wird in der Karte gezeigt, wo sich das Hauptarbeitsgebiet mit den vergrabenen Rhizonen für die Langzeitmessungen befand.



Abbildung 34: Sensormessung des Überstandswassers an der Lokation ZR1 vom 30.03.2007.



Abbildung 35:Karte der Saugkerzenproben im Sahlenburger Arbeitsgebiet. Die Farben in<br/>der Legende zeigen die jeweiligen Cl-Konzentrationen in  $250 \, mm$  Tiefe an.

Konzentration in $25cm$ Tiefe	Klasse	besondere Merkmale
0 bis $200  mmol/L$	stark SGD beeinflußt	keine Wurmbauten
201 bis $350  mmol/L$	$\operatorname{Mischzone}$	"Pfannkuchenstrukturen"
über $350  mmol/L$	marin dominiert	Schillagen im Sediment

 Tabelle 8: Klassifizierung der SGD-Zonen anhand von Chloridkonzentrationen und Geländemerkmalen.

## 3.6. Porenwasserprofile im Sahlenburger Watt

Als erstes werden die Porenwasserprofile die im Arbeitsbereich Sahlenburg gewonnen wurden beschrieben. Dabei soll der Einfluss des ausströmenden Grundwassers auf den Chemismus des Porenwassers geklärt werden. Dieser Abschnitt wird wiederum untergliedert in die einzelnen Zonen des Grundwasseraustrittes. Klassifiziert wurden diese anhand der ermittelten Chloridkonzentrationen aus den Saugkerzenkampagnen (siehe Kapitel 3.5) aus einer Sedimenttiefe von jeweils 250 mm Tiefe. Dafür werden die Resultate in definierte Klassen unterteilt. Diese Unterteilung wiederum basiert auf den Beobachtungen des Aufbaues der Wattoberfläche im Gelände. Die Tabelle 8 beschreibt die einzelnen Zonen.

Unter  $200 \, mmol/L$  Chlorid gilt die Zone als Grundwasser beeinflusst. Diese zeichnet sich durch ein Fehlen von Wurmbauten und das häufige Auftreten von "sand boils" aus. Die Sedimentoberfläche ist überwiegend siltig bis feinsandig. Der Chloridkonzentrationsbereich von 200 bis  $300 \, mmol/L$  wurde als Mischzone festgelegt, in der schon deutlich Wurmbauten vorhanden sind. Die Sedimentoberfläche ist im Arbeitsgebiet von Feinsand dominiert. Vereinzelt sind "sand boils" anzutreffen, die sich durch die Ausbildung von "Pfannkuchenstrukturen" kennzeichnen.

Bei einer Konzentration von über  $300 \, mmol/L$  überwiegt der marine Einfluss der Gezeiten. Auch Beprobungen aus bis zu einem Meter Tiefe zeigten in diesem Bereich Chloridkonzentrationen im Porenwasser von über  $300 \, mmol/L$ . "Sand boils" treten nicht auf. Im Sediment sind diverse Schillagen anzutreffen.

In der Abbildung 36 ist eine interpolierte Karte der Chloridkonzentrationen aus 250 mm Tiefe dargestellt. Diese Karte dient als Basis für die Platzierung der Rhizonenplatten in den entsprechenden Zonen im Arbeitsgebiet.

Die starke lokale Abhängigkeit der Porenwasserkonzentrationen ist in der Abbildung 37 zu erkennen. Das Profil zeigt einen 30 Meter langen Abschnitt im Sahlenburger Watt. Die geographische Lage des Profilschnittes ist in der Abbildung 36 als rote Linie dargestellt. Es sind jeweils aus drei verschiedenen Tiefen (50, 70 und  $100 \, cm$ ) mit der Edelstahllanze Porenwasserproben aus dem Sediment gewonnen worden. Dieses Probenmaterial stammt somit aus der doppelten Tiefe als das der Saugkerzenproben. Um die Konzentrationsentwicklung besser hervorzuheben ist die Farbskalierung der Messwerte feiner gewählt als in der Übersichtskarte.

Es ist zu erkennen, dass die Chloridkonzentration zum Meer hin immer weiter zunimmt. Sie steigt von  $12 \, mmol/L$  auf bis zu  $64 \, mmol/L$ . Die jeweiligen Konzentrationen sind dabei vertikal nur wenig variabel. Am Ende des Profiles ist eine Chloridzunahme auch in

der oberen Schicht sichtbar.

Im Folgenden werden nur ausgewählte Porenwasserprofile dargestellt. Eine Sammlung aller Messwerte findet sich im Anhang dieser Arbeit.

### 3.6.1. Chloridporenwasserprofile bei starkem Grundwassereinfluss

Die Chloridporenwasserprofile in Bereichen, die stark vom Grundwasseraustritt beeinflusst sind, zeigen die charakteristische Abnahme der Konzentration bei zunehmender Tiefe. Ursache dafür ist der Eintrag von Cl-freiem Grundwasser und die damit verbundene Auswaschung und Verdünnung des Chloridgehaltes. Bei jeder Wasserüberdeckung während der Flut dringt Chlorid diffusiv in das Sediment ein.

**WP35**: Die Porenwasserprofile in der Abbildung 40 wurden unmittelbar nach dem Trockenfallen des Arbeitsgebietes an der Lokation WP35 aufgenommen. In den Beispielen wird sichtbar, dass das zurückbleibende Überstandswasser durchschnittlich höhere Chloridwerte aufweist als das Überstandswasser an der Lokation WP39 (siehe Abbildung 44). Der Profilverlauf im Sediment zeigt kein Maxima, sondern nur eine Abnahme der Konzentration. Hier betrachten wir quasi einen Zustand, wie er unter ständiger Wasserbedeckung zu erwarten wäre (siehe Abbildung 9). Ab dem 28.06.2006 ist jedoch auch schon die Oberflächenprobe deutlich verdünnt, so dass die Chloridkonzentration im Sediment höher ist als an der Oberfläche. Dies ist ein Indiz für veränderte Oberflächenabflusstrukturen. In der oberen Hälfte des Profiles bewegen sich die Chloridkonzentrationen in einem Bereich zwischen 200 und  $305 \, mmol/L$ . Ab einer Sedimenttiefe von  $88 \, mm$  sinken die Werte und liegen zwischen 67 und  $11 \, mmol/L$ . Dieser Konzentrationssprung ist am 28.11.2006weniger ausgeprägt, eine deutliche gleichmäßigere Abnahme ist zu beobachten.

**WP36**: Beispiele der Messwerte von Lokation WP36 sind in Abbildung 41 dargestellt. In der Beprobungsabfolge wurde WP36 stets als zweites beprobt (siehe Abbildung 13). Die Chloridkonzentrationen des Überstandswassers sind deutlich geringer als an der zuvor beprobten und liegen in einem Bereich zwischen 63 und  $124 \, mmol/L$ . Die Fläche über der Rhizonenplatte ist bereits deutlich von dem austretendem Grundwasser beeinflusst. Die Chloridkonzentrationen bewegen sich zwischen 21 und 396 mmol/L. Die Abnahme der Konzentration beginnt von der Sedimentoberkante aus gesehen erst ab einer Tiefe von 48 cm, ist dann aber relativ stetig. Ein im Sediment befindliches Maxima wurde in den Profilen nur am 19.06.2006 beobachtet.

**WP12**: Die Chloridkonzentration des überstehenden Wassers bei Flut liegt etwa zwischen  $300 \, mmol/L$  und  $440 \, mmol/L$ . Diese Konzentrationsschwankungen ergeben sich aus der Mischung von Nordsee- und Weserwasser. Die Diagramme in der Abbildung 38 zeigen die Chloridporenwasserprofile der Lokation WP12, die im Zeitraum zwischen dem 09.12.2005 und dem 30.04.2007 gesammelt wurden. Zum Zeitpunkt der Installation dieser Rhizonenplatte war der nächste sichtbare "sand boil" etwa 2m entfernt. Während in den oberen 0 bis  $200 \, mm$  des Sediments noch verhältnismäßig hohe Konzentrationen Chlorid gemessen wurden (zwischen 100 und  $400 \, mmol/L$ ), ist in der Tiefe der Wert deutlich



Abbildung 36: Positionen der fest installierten Rhizonenplatten und des Profilschnittes. Farbig hinterlegt ist die interpolierte Chloridkonzentration in 25 cm Sedimenttiefe auf Datenbasis der Saugkerzenproben.


Abbildung 37: Profil der Chloridkonzentration durch einen küstennahen Abschnitt des Arbeitsgebietes. Es ist zu beachten, dass die Einteilung der Konzentrationen zur besseren Darstellung feiner skaliert ist und dass das Probenmaterial aus mindestens 50 cm Tiefe gefördert wurde.

unter  $20 \, mmol/L$ . An dieser Lokation kann festgestellt werden, dass bei allen Messungen der tiefsten Rhizonlage (262 mm unter der Sedimentoberkante) bis zum 12.07.2006 die Chloridkonzentration zwischen 36,9 und 8,6 mmol/L liegt und somit auffällig stark vom Grundwasser beeinflusst ist. An den folgenden Messterminen ist dieses Rhizon nur noch geringen Konzentrationsänderungen unterworfen. Die Werte schwanken nun zwischen 0,4 und 14,9 mmol/L, wobei der Schwerpunkt bei Werten um die 2,7 mmol/L liegt.

Dass in diesem Bereich Wasser stauende Horizonte sehr oberflächennah liegen, haben Ausschachtungen und Sondierungen im Arbeitsgebiet gezeigt.

Gemeinsam ist allen Kurven in diesen Diagrammen, dass oberhalb von  $200 \, mm$  Tiefe die Chloridwerte deutliche Veränderungen durchlaufen.

Am 09.12.2005 ist zwischen 12 und 183 mm Tiefe eine lineare Abnahme von 263 nach  $195 \, mmol/L$  zu erkennen. Mit zunehmender Tiefe kommt es zu einer verstärkten Abnahme auf 14,  $5 \, mmol/L$ . Gleichzeitig hat das überstehende Wasser eine Cl-Konzentration von  $124 \, mmol/L$ . Am 21.12.2005 und am 03.02.2006 ist der Kurvenverlauf ähnlich linear aufgebaut.

Häufig zeigen die Profile eine Form, wie sie am 18.01.2006 aufgezeichnet wurden. Ein ausgeprägtes Maximum zeigt sich im Bereich des 68 mm-Horizontes. Eine Chloridkonzentration von 207, 8 mmol/L liegt vor, während darüber ein Wert von 170, 8 und darunter ein Wert von 180, 7 gemessen wurde.

Das auffälligste Maximum bildete sich am 12.07.2006 aus. Der 105 mm-Horizont lieferte eine Konzentration von 356 mmol/L. 78 mm tiefer im Sediment war dieser Wert auf 189, 5 gefallen und 62 mm höher auf 321, 2 mmol/L.

Die maximale Konzentration des Porenwasserverlaufs vom 03.02.2006 liegt mit fast  $400 \, mmol/L$  höher als an allen anderen Beprobungen dieser Station. Anschließend nimmt

der Chloridgehalt wieder bis in eine Tiefe von  $188 \, mm$  linear bis nach 364, 9mmol/L ab. Die tiefste Lage zeigt eine Konzentration von  $16, 5 \, mmol/L$ .

Eine weitere Auffälligkeit in den Profilen der Lokation WP12 ist, dass zur Sedimentoberkante ebenfalls eine Abnahme der Chloridkonzentration vorhanden ist (siehe Abbildung 38). Dadurch ergeben sich bei einigen Proben Maximalkonzentrationen in mittleren Sedimenttiefen. Als Ursache hierfür sind die Verhältnisse bei Niedrigwasser anzusehen. Bei Ebbe steht kein Seewasser über dem Sediment, sondern überwiegend ausgetretenes Grundwasser, bzw. eine Mischung aus Grund- und Seewasser. Diese Werte sind in den Diagrammen mit der Tiefe 0 mm angezeigt. Die Chloridkonzentrationen dieses Überstandswassers sind stark von den jeweiligen Rahmenbedingungen abhängig. Stark auflandiger Wind bewirkt eine höhere Chloridkonzentration. Es bleibt vermehrt Seewasser auf dem Arbeitsgebiet zurück. Wenig Wind oder auch Regen haben üblicherweise eine niedrigere Konzentration von Chlorid im Überstandswasser zur Folge.

Grundwasser, welches an der Oberfläche durch die "sand boils" austritt, enthält Chloridkonzentrationen zwischen 2 und  $15 \, mmol/L$ .

Ab dem 18.09.2006 ist der Konzentrationsverlauf der Porenwasserprofile von Lokation WP12 deutlich verändert aufgebaut. Die Chloridkonzentration nimmt auf den ersten 50 mm Sedimenttiefe stark ab. Sie fällt von maximal 228 mmol/L auf Konzentrationen von weniger als 20 mmol/L. Die morphologischen Randbedingungen sind augenscheinlich nicht verändert und es steht kein Überstandswasser über der Rhizonenplatte. Möglicherweise hat sich eine neue Wegsamkeit des Grundwasseraustritts ausgebildet und die Rhizonenplatte befindet sich nun innerhalb des direkten Einflussbereiches. Diese Veränderung fällt mit dem Ausbringen der Tiefenrhizone zusammen, die in einem Abstand von einem Meter ausgebracht wurden.

**WP12T**: Porenwasserproben aus den Tiefenbeprobungen von WP12T zeigen, dass auch in größeren Sedimenttiefen noch Schwankungen der Chloridkonzentration auftreten. Abbildung 39 zeigt diese Variationen.

Das Rhizon in  $600 \, mm$  Tiefe liegt dabei genau auf der stauenden Schicht und das Rhizon in der Tiefe  $700 \, mm$  unterhalb der stauenden Schicht. Unterhalb der stauenden Lage standen schlecht sortierte Grobsande an. Auch wurden faustgroße, gut gerundete Kieselsteine gefunden. Der Stauer selbst besteht hier aus einer siltig-tonigen Schicht mit einer Mächtigkeit von etwa  $100 \, mm$ .

Die gemessenen Chloridkonzentrationen liegen am obersten Rhizon (300 mm) nie über 13 mmol/L und nie unter 6, 4 mmol/L. Vom 300 mm Horizont ist eine deutliche Abnahme der  $Cl^-$ -Werte mit zunehmender Sedimenttiefe festzustellen. In den ersten drei Diagrammen zeigen die Chloridwerte in 700 mm Tiefe sehr geringe Konzentrationen zwischen 0, 02 und 0, 35 mmol/L. Erst ab dem 22.02.2007 werden höhere Chloridgehalte in dieser Schicht erfasst. Sie schwanken zwischen 3, 4 und 8, 5 mmol/L.

**WP37**: Die Porenwasserprofile der Lokation WP37 zeigen überwiegend ein sehr ausgeprägtes Maximum der Chloridkonzentration in einer Sedimenttiefe zwischen 40 und 80 mm. Dabei werden Konzentrationen von bis zu 400 mmol/L erreicht. Oberflächen-



Abbildung 38: WP12: Chloridkonzentrationen im Porenwasser bei starkem SGD-Einfluss.



Abbildung 39: WP12T: Porenwasserprofile aus der Tiefenbeprobung unmittelbar neben der Lokation WP12. Das unterste Rhizon befindet sich direkt in der stauenden Kleieschicht.

nah bewegen sich die gemessenen Werte zwischen 150 und  $210 \, mmol/L$ . Einige typische Profilformen sind in der Abbildung 42 dargestellt.

Unterhalb des Maximums fallen die Konzentrationen steil ab. Das Rhizon in 158 mmTiefe liefert Konzentrationen von nur noch maximal  $26 \, mmol/L$ . Porenwasser aus dem tiefsten Rhizon hat eine nochmals geringere Konzentration von maximal 13,9 mmol/.

Auffallend ist das Profil vom 24.04.2007. Im Porenwasser ist kein ausgeprägtes Maxima zu erkennen und der Konzentrationsbereich ist insgesamt geringer. An der Sedimentoberfläche werden Werte von  $81, 3 \, mmol/L$  dargestellt. Im Profilverlauf kommt es dann zu einer relativ linearen Abnahme bis in einer Tiefe von  $108 \, mm \, 3, 6 \, mmol/L$  erreicht werden. Auf den folgenden  $60 \, mm$  sinkt die Konzentration dann auf  $9 \, mmol/L$ , bildet aber auf dieser Strecke noch einen kleinen Maximalwert von  $14, 9 \, mmol/L$  aus.

**WP38**: Die Abbildung 43 zeigt Porenwasserprofile der Lokation WP38. Auch diese ist stark durch das Grundwasser beeinflusst. Auffällig ist, dass die Mehrheit der Kurven einen sehr ähnlichen Trend aufweisen. Es gibt eine kontinuierliche Abnahme der Chlorid-konzentration mit zunehmender Tiefe. Das Überstandswasser ist mit etwa  $300 \, mmol/L$  stark chloridhaltig, obwohl diese Lokation bereits einige Stunden zuvor trocken gefallen ist. Die "Verdünnung" des Überstandswassers ist nicht so stark ausgeprägt. Die Messungen im Januar und April 2007 zeigen einen deutlich veränderten Verlauf. Die Profile im oberen Sedimentbereich weisen einen deutlich steileren Gradienten auf. Die Konzentration verändert sich auf den ersten  $100 \, mm$  nur gering und nimmt anschließend deutlich ab. Das bedeutet, dass in diesen Lagen keine oder nur eine sehr geringe Verdünnung

auftritt. Erst in den darunter liegenden Lagen diffundiert Chlorid in die Tiefe, um vom chloridarmen Grundwasser aufgenommen und transportiert zu werden.

**WP39**: Auch die Abbildung 44 zeigt Porenwasserprofile der Lokation WP39, die im stark vom Grundwasser beeinflussten Bereich liegt. Bei dieser Lokation sind Schwankungen zwischen den Messwerten deutlich geringer ausgefallen. Diese Rhizonenplatte ist etwa 5m vom nächsten "sand boil" entfernt.



Abbildung 40: WP35: Chloridkonzentrationen im Porenwasser.



Abbildung 41: WP36: Chloridkonzentrationen im Porenwasser.



Abbildung 42: WP37: Chloridkonzentrationen im Porenwasser.



Abbildung 43: WP38: Chloridkonzentrationen im Porenwasser.



Abbildung 44: WP39: Chloridkonzentrationen im Porenwasser.



Abbildung 45: WP35, WP36, WP37, WP38 und WP39: Zeitreihen der Chloridkonzentrationen in 188 mm Tiefe.

Zeitreihen der Chloridprofile: Die Abbildung 45 stellt die zeitliche Veränderung der Chloridkonzentrationen an den Lokationen WP35, WP36, WP37, WP38 und WP39 in einer Sedimenttiefe von 188 mm dar. WP35 zeigt dabei die stärkste Chloridzunahme. Am 30.04.2007 werden am tiefsten Rhizon in 188 mm Tiefe 289, 6 mmol/L Chlorid gemessen. An den vorherigen Messtagen wurden Konzentrationen zwischen 11,61 und 21,79 mmol/L erfasst. Zur besseren Darstellung wurde die Y-Achse für dieses Diagramm gebrochen und anders skaliert.

Die Daten der Lokation WP36 zeigen vom 12.06.2006 bis zum 28.11.2006 eine relativ stetige Zunahme der Chloridkonzentrationen. Am 12.06.2006 liegt diese bei 23,8 und am 28.11.2006 bei 41,65 mmol/L. Die Messwerte zwischen dem 19.06.2006 und dem 18.09.2006 liegen nahe beieinander und schwanken  $\pm 1 \text{ mmol/L}$  um einen Mittelwert von 36,17 mmol/L.

An der Lokation WP37 nimmt zwischen dem 12.06.2006 und dem 27.07.2006 die Konzentration von 13,94 auf 2,04 mmol/L ab. Die erneute Beprobung am 24.04.2007 liefert eine  $Cl^{-}$ -Konzentration von 9,1 mmol/L.

Die Konzentrationen aus  $188 \, mm$  Tiefe der Porenwasserproben von WP38 und WP39 ähneln sich stark. Zwischen dem 12.06.2006 und dem 27.07.2007 sind die Chloridwerte abnehmend und sinken auf unter  $3,9 \, mmol/L$ . Bis zum 24.01.2007 steigen die Konzentrationen wieder auf über  $38,9 \, mmol/L$ .



Abbildung 46: WP12: Zeitliche Entwicklung der Chloridgehalte im Porenwasser.

Zeitreihen von WP12: In der Abbildung 46 ist die Entwicklung der Porenwasserzusammensetzung für den Chloridgehalt an der Lokation WP12 dargestellt. Dabei wurden die jeweiligen Konzentrationen mittels des Kriging-Verfahrens über die Zeit interpoliert. Die Gewichtung lag dabei in einem verstärktem horizontalen Transport.

Die durchschnittlichen Messwerte für Chlorid im Überstandswasser liefern Konzentrationen um 82,85 mmol/L. Die Minimal- und Maximalwerte zeigen Konzentrationen zwischen 24 mmol/L und 227 mmol/L an.

Über einen Zeitraum von 16 Monaten ist zu erkennen, dass die Chloridwerte der tiefsten Lage bis, auf eine kurzzeitige Ausnahme, immer unter  $19 \, mmol/L$  liegen. Am 12.06.2006 kommt es zu einer Erhöhung der Konzentration auf  $36 \, mmol/L$ . In den folgenden Wochen sinkt diese langsam wieder auf  $16 \, mmol/L$ . Aufgrund der Veränderung der Ausstromverhältnisse an dieser Lokation liegt ab dem 18.09.2006 die Konzentration unter  $3,8 \, mmol/L$ . Erst am 28.04.2007 ist die Konzentration wieder auf  $14,8 \, mmol/L$  angestiegen.

Die Abbildung zeigt einen weiteren Zusammenhang. Die Chloridkonzentration des Überstandswasser ist niedriger als die Konzentration in 105 mm Tiefe. Die ermittelten Daten in 105 mm Tiefe schwanken innerhalb des Untersuchungszeitraumes zwischen 5,61 und 375, 25 mmol/L. Im April 2006 ist mit 24,75 mmol/L ein Minimum ausgeprägt. Ab September 2006 sind die Chloridkonzentration aus dem 105 mm-Horizont unter 11 mmol/L gefallen.

# 3.6.2. Chloridporenwasserprofile in der Mischzone

Die Mischzone ist charakterisiert durch das Vorhandensein von nur geringem Grundwasserausstrom. Im Gelände war diese Zone näherungsweise anhand der "Wurmbautengrenze" auszumachen, die durch die Spezies Arenicola marina gebildet wird und liegt seewärts von dieser Grenze. Charakteristisch sind somit das Auftreten von Wurmbauten und "Pfannkuchenstrukturen". Ein Zusammenhang von Chloridgehalt und Wurmaktivität wurde auch von Scharf (2007) und von Zipperle und Reise (2005) näher beschrieben.

**WP13**: In der Abbildung 47a sind typische Porenwasserprofile für die Lokation WP13 dargestellt. Der Verlauf der Profile ist sehr viel homogener als bei den im stark vom Grundwasser beeinflusstem Bereich.

Das Überstandswasser ist stets mit mindestens 300 mmol/L Chlorid beladen. Häufig ist die Konzentration bis in eine Tiefe von 158 mm kaum verringert. Erst ab 200 mm Tiefe ist eine geringfügige Reduzierung der Chloridkonzentration erkennbar. Die Ausbildung eines Maximums im Sediment tritt nur bei der ersten Beprobung am 28.11.2006 auf.

**WP13T:** Einige Beispiele für Porenwasserprofile der Lokation WP13T sind in der Abbildung 47b dargestellt. Die Cl-Konzentrationen in  $300 \, mm$  Tiefe liegen zwischen 43 und  $140 \, mmol/L$ .

Dabei liegt das oberste Rhizon von WP13T 130 mm tiefer als das unterste Rhizon von WP13 (horizontaler Abstand: 1m). Auf dieser Strecke sinkt die Chloridkonzentration von etwa  $300 \, mmol/L$  an WP13 auf durchschnittlich  $64 \, mmol/L$ . Auf den nächsten  $400 \, mm$  Sedimenttiefe ist die Chloridabnahme weniger ausgeprägt. Sie fällt von  $40 \, mmol/L$  auf  $15 \, mmol/L$ . Die größte Abweichung ist am 28.11.2006 zu beobachten (Abbildung 47b/oben rechts). Hier ist in  $300 \, mm$  Tiefe noch eine Chloridkonzentration von  $130 \, mmol/L$  registriert. An diesem Tag ist auch die Auffälligkeit mit der Kurve aus Abbildung 47a vom 28.11.2006 aufgetreten.

Auffällig sind die hohen Chloridkonzentrationen am  $300 \, mm$ -Rhizon an den Tagen 28.11.2006 und am 30.04.2007. Es wurden jeweils Werte um  $120 \, mmol/L$  gemessen. Bemerkenswert ist dabei der Unterschied, der sich am 30.04.2007 innerhalb von zwei Stunden ausbildet. Die Chloridkonzentration verdoppelt sich innerhalb dieser Zeit von knapp  $60 \, mmol/L$  auf  $115 \, mmol/L$ . Auf diese "Kurzzeit"-Entwicklung wird noch im Kapitel 3.7 eingegangen.



Abbildung 47: WP13/WP13T: Chloridkonzentrationen im Porenwasser der Mischzone.



Abbildung 48: WP14: Chloridkonzentrationen im Porenwasser von Dezember 2005 bis April 2007.

#### 3.6.3. Chloridporenwasserprofile bei schwachem Grundwassereinfluss

**WP14**: Eine weitere Lokation im wenig grundwasserbeeinflusstem Bereich ist mit Beispielen in der Abbildung 48 dargestellt. Die Mehrheit der gemessenen Profile bewegt sich in Chloridkonzentrationsbereichen zwischen  $300 \, mmol/L$  und  $450 \, mmol/L$ . Einen Extremwert stellt das Diagramm am 12.07.2006 dar. In  $68 \, mm$  Tiefe wurde ein Maxima mit  $494 \, mmol/L$  erfasst. Insgesamt zeichnen sich die Profile an dieser Lokation dadurch aus, dass die Konzentrationen innerhalb jedes Profiles dicht beieinander liegen und langsam mit zunehmender Tiefe abnehmen.

Eine Zunahme der Chloridkonzentration mit zunehmender Tiefe wurde nur am 24.01., 22.02. und am 11.04.2007 registriert.

**WP14T:** Die Abbildung 49 zeigt an weiteren Profilbeispielen deutlich, dass die Chloridkonzentration auch in dieser Zone vom SGD beeinflusst ist. Im Tiefenbereich zwischen 400 und 700 mm wurde an allen Messtagen eine lineare Abnahme der Chloridkonzentra-



tionen bestätigt. Die Werte liegen dabei im Bereich zwischen 351 und  $414 \, mmol/L$ .

Abbildung 49: WP14T: Chloridkonzentrationen im Porenwasser.

**WP15**: Die Abbildung 50 zeigt ein weiteres Beispiel für Porenwasserprofile aus der Zone mit schwachem Grundwassereinfluss. Alle Konzentrationen bewegen sich in ähnlichen Größenordnungen. Die Werte schwanken zwischen 300 und 450 mol/L. An den meisten Untersuchungstagen ist mit zunehmender Tiefe eine leichte Chloridabnahme zu erkennen. Die deutlichste Ausnahme davon ist am 09.12.2005 gemessen worden. Im Porenwasser des tiefsten Rhizones liegt mit 407, 2 mmol/L die höchste *Cl*-Konzentration dieses Profiles vor.

Auffällige Maximal- bzw. Minimalwerte sind in den tieferen Sedimentlagen nicht ermittelt worden. Die Konzentrationen des Überstandswassers befinden sich meist in ähnlichen Größenordnungen wie im darunterliegendem Sediment. Nur an einigen Tagen kommt es zu deutlichen Konzentrationssprüngen. So zeigt zum Beispiel das Überstandswasser vom 22.02.2006 einen Wert von  $174 \, mmol/L$ , während im Sediment  $346 \, mmol/L$  vorliegen.

**WP16**: Die Diagramme in der Abbildung 51 zeigen die Verteilung der verschiedenen Cloridporenwasserprofile an der Lokation WP16. Die Chloridkonzentrationen bewegen sich zwischen  $300 \, mmol/L$  und  $440 \, mmol/L$ . Das Überstandswasser ist bis auf vier Ausnahmen ähnlich chloridhaltig wie das oberflächennahe Porenwasser.

In der näheren Umgebung der Rhizonenplatte liegt ausschließlich Sandwatt mit Wellenrippeln, zahlreichen Wurmbauten und Schilllagen vor. Die oberen  $300 \, mm$  sind nicht wesentlich vom Grundwasserausstrom beeinflusst.

Diese Profile liefern nur schwache Hinweise auf einen Grundwassereinfluss. Dabei ist zu



Abbildung 50: WP15: Chloridkonzentrationen im Porenwasser.

beachten, dass die Chloridkonzentrationen insgesamt sehr hoch sind, und die beobachteten Schwankungen in der Größenordnung von  $\pm 50 \, mmol/L$  liegen. Das Profil vom 18.9.2006 verläuft senkrecht. Die Konzentration von Chlorid nimmt nur sehr langsam mit der Tiefe ab. Die Startkonzentration ist jedoch mit 360 mmol/L auf einem hohen Niveau. Das Profil vom 12.6.2006 zeigt ein deutliches Maximum in einer Tiefe von 90 mm.

Am 6.6.2006 wiederum findet sich auf den ersten  $30 \, mm$  eine deutliche Verringerung des Chloridwertes. Mit zunehmender Tiefe steigt die Konzentration erst an, dann in der Tiefe  $190 \, mm$  wieder ab, um am untersten Rhizon wieder etwas anzusteigen.



Abbildung 51: WP16: Chloridkonzentrationen im Porenwasser von Dezember 2005 bis April 2007.

# 3.6.4. Kieselsäureporenwasserprofile bei starkem Grundwassereinfluss

Die Porenwasserprofile der Kieselsäurekonzentrationen, zeigen im stark vom Grundwasser beeinflusstem Bereich ebenfalls charakteristische Formen. Mit zunehmender Sedimenttiefe kommt es zu einem Anstieg des Kieselsäuregehaltes. Dies deutet auf das tiefere Sediment oder das aufsteigende Grundwasser als ursprüngliche Quelle hin.

**WP35**: In der Abbildung 52 sind Porenwasserprofile der Lokation WP35 dargestellt. Die Kieselsäurekonzentration ist mit zunehmender Tiefe ansteigend. Am 12.06.2006 wird ein sehr starker Anstieg erfasst. Auf den oberen  $100 \, mm$  steigt die Konzentration von 70,2 auf  $311, 1 \, \mu mol/L$ . Bis in eine Sedimenttiefe von  $188 \, mm$  ist nur noch eine geringe Steigerung auf  $319, 8 \, \mu mol/L$  gemessen worden.

Das Profil vom 04.07.2006 ist geprägt von einer starken Steigerung im unteren Profilbereich. Bis in eine Tiefe von 128 mm schwanken die  $Si(OH)_4$ -Gehalte zwischen 352,0 und  $466, 2 \mu mol/L$ . In 158 mm Tiefe ist die Konzentration bereits auf 746,  $1 \mu mol/L$  gestiegen und fällt auf den folgenden 30 mm auf  $683, 2 \mu mol/L$  ab.

Die nachfolgenden Profile sind relativ gleichförmig über die Beprobungstiefe konzentriert und deuten auf eine leichte  $Si(OH)_4$  Zunahme hin. Sie variieren dabei stark in ihren Ausgangskonzentrationen. Die Messungen vom 14.11.2006 und vom 24.01.2007 beginnen mit einer Kieselsäurekonzentration im Überstandswasser von weniger als  $200 \, \mu mol/L$ .

Am 28.11.2006 ist im Überstandswasser ein Wert von über  $480 \,\mu mol/L$  erfasst worden. Diese hohe Konzentration spiegelt sich auch in den folgenden Porenwasserkonzentrationen wieder.



Abbildung 52: WP35: Kieselsäurekonzentrationen im Porenwasser.

**WP36**: In der Abbildung 53 sind einige Kieselsäureporenwasserprofile der Lokation WP36 dargestellt. Hier ist eine deutliche Steigerung der Konzentration mit zunehmender Tiefe zu erkennen. Der Verlauf ist dabei häufig näherungsweise linear. Der Konzentrationsbereich der gemessenen Daten liegt meist zwischen 230 und 630  $\mu mol/L$ . Eine Ausnahme bildet die Messung der Porenwasserkonzentrationen vom 12.06.2006. Dabei wurde an der Sedimentoberfläche eine Konzentration von 61  $\mu mol/L$  erfasst. Bis in eine Tiefe von 48 mm steigt sie nur schwach an. Darunter kommt es auf den folgenden 80 mm zu einer verstärkten Zunahme bis auf 293  $\mu mol/L$ . Anschließend schwächt sich der Gradient wieder ab und die maximale Konzentration liegt bei 319  $\mu mol/L$ .



Abbildung 53: WP36: Kieselsäurekonzentrationen im Porenwasser.

**WP12**: Die Abbildung 54 zeigt die typischen Porenwasserprofile für Kieselsäure an der Lokation WP12. Mit größerer Sedimenttiefe ist eine Zunahme der Konzentration einhergehend. Im Überstandswasser werden maximale Kieselsäurekonzentrationen von 423, 6 und minimale von 14,9  $\mu mol/L$  gemessen.

In einer Tiefe von  $262 \, mm$  variieren diese Werte zwischen 250 und  $450 \, \mu mol/L$ . Alle dargestellten Werte sind in der Zeit zwischen Dezember 2005 und August 2006 aufgenommen worden.

Die Porenwasserprofile zeigen verschiedene Formen. Während zwischen dem 09.12.2005 und dem 07.02.2006 die Konzentrationen mit zunehmender Tiefe relativ linear ansteigen, zeigen die Profile zwischen dem 15.02.2007 und dem 04.04.2006 in den oberen 100 mm des Sedimentes eine stärkere  $Si(OH)_4$ -Zunahme als in den tieferen Lagen. Am 15.02.2006 ist im Profil mit 310  $\mu mol/L$  in 183 mm Tiefe ein Maximum ausgebildet.

Am 06.06.2006 ist innerhalb des Porenwasserprofiles ein Minimum erkennbar. Dabei wurde eine  $Si(OH)_4$ -Konzentration von 150, 6 in 43 mm Tiefe gemessen.

Das Profil vom 12.06.2006 steigt auf den oberen  $183 \, mm$  linear an. Auf den folgenden 79m bleibt die Kieselsäurekonzentration konstant bei  $376 \, \mu mol/L$ .

Das Profil vom 19.06.2006 zeigt einen deutlichen  $Si(OH)_4$ -Peak in einer Sedimenttiefe von 43 mm. Gleichzeitig steigt oberflächennah der Gehalt linear von 14,9 im Überstandswasser auf 126,3  $\mu mol/L$  in 26 mm Tiefe. Unterhalb des Peaks steigt der Kieselsäurewert im Porenwasser von 207,3  $\mu mol/L$  in einer Tiefe von 105mm auf 409,8  $\mu mol/L$  in 183 mm Tiefe.

Am 12.07.2006 schwankt die  $Si(OH)_4$ -Konzentration auf den oberen 43 mm nur zwischen 33, 6 und 42,  $2 \mu mol/L$ . Bis zu einer Sedimenttiefe von 183 mm steigt der Gehalt linear auf 379,  $7 \mu mol/L$  an. Das tiefste Rhizon lieferte bei dieser Messung einen Kieselsäuregehalt von 371,  $4 \mu mol/L$ .

Ab dem 14.11.2006 ist der Verlauf des Porenwasserprofiles stark verändert. Auffallend

sind die Datensätze vom 14.11.2006, 22.02.2007 und vom 26.03.2007. Oberflächennah bildet sich jeweils ein schwaches Maxima mit Werten zwischen 157, 4 und 230,  $6 \mu mol/L$  aus. Im darunter liegenden Sediment sind die erfassten Kieselsäuregehalte sehr langsam linear abnehmend. Am 14.11.2006 fällt der  $Si(OH)_4$ -Gehalt von 97, 3 (68 mm Tiefe) auf 91, 8  $\mu mol/L$  (262 mm Tiefe) ab.

Am 28.11.2006 und dem 24.01.2007 ist die Profilform ebenfalls von einer langsamen, linearen Konzentrationsabnahme geprägt. Auffallend ist der sehr hohe  $Si(OH)_4$ -Gehalt im Überstandswasser. Hier wurden Werte von 387,2 und 423,5  $\mu mol/L$  gemessen. Im Porenwasser sind dabei die Konzentrationen ebenfalls sehr hoch.

Auf den oberen 68 mm erfolgt die größte Konzentrationsabnahme. Am 28.11.2006 sinkt der  $Si(OH)_4$ -Gehalt auf diesem Abschnitt von 424, 8 auf  $299, 5 \mu mol/L$  und bildet dabei ein kleines Konzentrationsmaximum im oberflächennahen Sediment. Ein weiteres kleines Maximum findet sich in einer Tiefe von 183 mm. Der Kieselsäuregehalt beträgt  $318, 3 \mu mol/L$  und fällt auf den folgenden 79 mm auf  $305, 8 \mu mol/L$ .

Am 24.01.2007 ist auf den oberen  $68 \, mm$  eine Kieselsäureabnahme von  $74 \, \mu mol/L$  erkennbar. Auf den folgenden  $194 \, mm$  des Sedimentes sinkt der Kieselsäuregehalt von 349, 2 auf  $345, 8 \, \mu mol/L$ .

**WP12T**: Die Abbildung 55 zeigt anhand der Lokation WP12T einen weiteren Anstieg der Kieselsäurekonzentration in größeren Sedimenttiefen. Das Rhizon in 300 mm Tiefe liefert Porenwasserproben mit  $Si(OH)_4$ -Gehalten zwischen 70 und 359  $\mu mol/L$ . In 700 mm Tiefe wurden Kieselsäurekonzentrationen zwischen 622 und 742  $\mu mol/L$  registriert.

Auffallend ist der nicht gänzlich lineare Verlauf. Zwischen der 500 und der 600 mm-Lage ist die Zunahme des Kieselsäuregehaltes geringer als zwischen den anderen Horizonten. Insbesondere am 24.01.2007 sind die Anstiege der  $Si(OH)_4$ -Konzentration zwischen den einzelnen Rhizonen sehr unterschiedlich. Auf den ersten 200 mm steigt der Gehalt von 396 auf 476  $\mu mol/L$  an. Auf den folgenden 100 mm steigt die Konzentration nur noch um 27  $\mu mol/L$  auf 503  $\mu mol/L$ . Auf den folgenden 100 mm steigt dann der Gehalt um 239  $\mu mol/L$  an und erreicht einen Wert von 742  $\mu mol/L$ .

Insgesamt sind die Profilformen der Kieselsäuregehalte an der Lokation WP12T als sehr gleichmäßig zu beschreiben. Starke Schwankungen, wie sie an den oberflächennahen Rhizonen gemessen worden sind, wurden hier nicht registriert.

**WP37**: Die Abbildung 56 zeigt Beispiele für eine Situation mit starkem SGD-Einfluss. An dieser Lokation schwanken die Kieselsäurewerte im Überstandswasser zwischen 157 und  $352 \ \mu mol/L$ . Die Kurven zeigen alle einen relativ linearen Anstieg der Kieselsäurekonzentrationen. Dabei sind die tiefsten Proben um den Faktor zwei bis drei mal höher konzentriert als die oberflächennahen. Innerhalb des Profiles schwanken die Konzentrationen auffällig am 27.07.2006 und am 24.04.2007.

**WP38**: Einige Kieselsäuredaten von Lokation WP38 sind in Abbildung 57 dargestellt. Hier überwiegen zwei grundsätzliche Profilformen. Einige Profile zeigen eine in die Tiefe abnehmende Tendenz und andere zeigen eine zunehmende. An der Sedimentoberfläche



Abbildung 54: WP12: Kieselsäurekonzentrationen im Porenwasser.



Abbildung 55: WP12T: Kieselsäurekonzentrationen im Porenwasser.







Abbildung 57: WP38: Kieselsäurekonzentrationen im Porenwasser.

liegen die Konzentrationen zwischen 110 und  $681 \mu mol/L$ . Der Schwerpunkt der Messungen lieferte aber Werte um die  $400 \mu mol/L$ . Auffällig ist, dass bei den zunehmenden Profilen die Kurve gewölbt verläuft, während bei den abnehmenden Profilen die Konzentrationen in zwei Stufen jeweils linear sinkt.

**WP39**: Die Abbildung 59 beschreibt Kieselsäureprofile aus dem stark vom Grundwasser beeinflusstem Bereich. Das Profil vom 28.11.2006 sticht hervor. In einer Tiefe von 188 mm ist die Kieselsäurekonzentration auf über  $800 \,\mu mol/L$  gestiegen. Gleichzeitig hat das überstehende Wasser eine Konzentration von fast  $550 \,\mu mol/L$ . Des Weiteren ist gut zu erkennen, dass das Überstandswasser höhere Kieselsäurekonzentrationen aufweist als die ersten Millimeter des untersuchten Sedimentes.

# 3.6.5. Kieselsäureporenwasserprofile in der Mischzone

**WP13**: Die Abbildung 58 zeigt typische Kieselsäureporenwasserprofile aus der oberflächennahen Mischzone. Die Kieselsäurekonzentrationen steigen mit zunehmender Sedimenttiefe stark an. Am 22.02.2007 ist der Verlauf auf den oberen 183 mm relativ linear zunehmend. Die Werte steigen von 149,89 um 65 auf 214,  $53 \mu mol/L$  an. Auf den folgenden 79 mm steigt die Konzentration um knapp 200 auf  $413 \mu mol/L$ .

Am 11.04.2007 schwanken die Konzentrationen der oberen 183 mm zwischen 179,01 und  $325 \,\mu mol/L$ . In der Tiefe von  $262 \,mm$  liegt der Wert bei  $538, 35 \,\mu mol/L$ . Dabei bildet sich ein Minimum in  $68 \,mm$  Tiefe mit einer Konzentration von  $246, 39 \,\mu mol/L$ .

Die Messwerte vom 24.03.2007 zeigen deutlich geringere Kieselsäurekonzentrationen



Abbildung 58: WP13: Kieselsäurekonzentrationen im Porenwasser.

auf den oberen 183 mm. Im Überstandswasser wurde ein Wert von 189,27  $\mu mol/L$  gemessen. Das erste Rhizon in 12 mm Tiefe lieferte eine Konzentration von 21,80  $\mu mol/L$ . In 43 mm Tiefe bildet sich mit 14,31  $\mu mol/L$  ein Minimum aus. Auf den folgenden 140 mm steigt die Konzentration relativ gleichmäßig an, bis in 183 mm Tiefe ein Wert von 141,58  $\mu mol/L$  erreicht ist. Auf den folgenden 79 mm kommt es zu einer sprunghaften Erhöhung auf 482,2  $\mu mol/L$ .

**WP13T:** Die Abbildung 60 zeigt Porenwasserkonzentrationen aus dem tieferen Sediment der Mischzone. Die Kieselsäurekonzentrationen aus diesem Tiefenbereich liegen im Schnitt etwa drei mal höher als in den oberen Zentimetern der direkt benachbarten Lokation WP13. Es zeigt sich, dass in der Tiefe keine signifikante Zunahme der Kieselsäurekonzentration mehr stattfindet. Die Messwerte an dieser Lokation bewegen sich zwischen 402, 3 und 598,  $4 \mu mol/L$  und sind im Anhang in der Tabelle 15 aufgelistet.

Insgesamt dominiert eine leichte Abnahme der Kieselsäurekonzentration mit einem leichten Minimum in einer Sedimenttiefe von  $600 \, mm$ . Der Profilverlauf der Messungen verläuft dabei meist fast deckungsgleich. Die erfassten Werte in  $700 \, mm$  Tiefe liegen mit einem Mittelwert von  $557, 8 \, \mu mol/L$  unter den  $Si(OH)_4$ -Konzentrationen aus  $300 \, mm$  Tiefe. Dort beträgt der mittlere Kieselsäuregehalt  $569 \, \mu mol/L$ .



Abbildung 59: WP39: Kieselsäurekonzentrationen im Porenwasser.



Abbildung 60: WP13T: Kieselsäurekonzentrationen im Porenwasser.

## 3.6.6. Kieselsäureporenwasserprofile bei schwachem Grundwassereinfluss

Die vom Grundwasser schwach beeinflusste Zone zeigt in den Kieselsäureporenwasserprofilen ähnliche Merkmale wie sie auch in der Mischzone beobachtet werden können. Hier sind die Kieselsäurekonzentrationen in den tieferen Lagen höher als an der Sedimentoberfläche.

**WP14**: Abbildung 61 zeigt Porenwasserprofile der Lokation WP14 aus 28 Monaten. Die Konzentrationen im Überstandswasser liegen im Bereich zwischen 40 und  $260 \,\mu mol/L$ . Meist kommt es in den ersten Millimetern des Sedimentes zu einem weiteren Anstieg der Konzentration im Vergleich zum Überstandswasser. Besonders auffällig ist der Datensatz vom 27.07.2006. Hier ist ein sehr ausgeprägtes Maximum im oberen Drittel des Profiles zu erkennen. Nachdem die Konzentration in 100 mm Tiefe ein Minimum hatte ( $320\mu mol/L$ ), gibt es in der tiefsten Lage (262mm) einen sehr hohen Wert. Dieser liegt mit 780  $\mu mol/L$  über allen anderen Messwerten.

Am 24.01.2007 liegt das Maximum deutlich im oberen Profilbereich. Überstandswasser und Porenwasser der ersten Lage zeigen Konzentrationen von etwa  $480 \,\mu mol/L$ . In der nächsttieferen Lage ist dieser Wert bereits auf unter  $200 \,\mu mol/L$  gefallen. Es kommt somit zu einem Absinken von  $280 \,\mu mol/L$  auf  $14 \,mm$  Weglänge.



Abbildung 61: WP14: Kieselsäurekonzentrationen im Porenwasser.

**WP14T**: In größerer Tiefe ist an der Lokation WP14T eine Zunahme der Kieselsäurekonzentration erfasst worden. Dargestellt sind Beispielmesswerte in der Abbildung 62. Es ist ersichtlich, dass die Kieselsäurekonzentration in diesem 400 bis 700 mm tiefen Sedimentbereich immer noch zunimmt. Die Konzentrationen bewegen sich in einer Größenordnung von 402 bis  $680 \,\mu mol/L$ . Am 11.04.2007 wurde eine leichte Abnahme der Konzentration mit zunehmender Tiefe erkannt. Insgesamt ist der Konzentrationsverlauf



Abbildung 62: WP14T: Kieselsäurekonzentrationen im Porenwasser.

an dieser Lokation relativ homogen. Eine deutliche Streuung der Messwerte wurde nicht festgestellt.

**WP15**: Auch die Porenwasserdaten der Lokation WP15 zeigen eine Erhöhung der Kieselsäurekonzentration mit zunehmender Sedimenttiefe (Abbildung 63). Wie die Chloridprofile zeigen, liegt an dieser Lokation kaum SGD vor. Somit sind advektive Transportprozesse nur minimal wirksam.

Es ist zu erkennen, dass in größerer Sedimenttiefe eine Quelle für Kieselsäure vorhanden sein muss, während das Überstandswasser bei Flut eine Kieselsäuresenke darstellt. In den oberen 200 mm des Profiles variieren die Konzentrationen zwischen 37 und 210  $\mu mol/L$ . Häufig zeigt sich dabei in den 6 Zentimetern unterhalb der Sedimentoberkante ein schwach ausgeprägtes Maxima.

Interessant ist, warum der Verlauf der Porenwasserkonzentration nicht konstant von der Oberfläche abwärts zunimmt, wenn das Grundwasser die Quelle der Kieselsäure ist. Erst ab etwa 200 mm Sedimenttiefe zeigt sich ein deutlicher Anstieg der Konzentration. Oberhalb von 100 mm ist die Konzentrationsänderung meist nur gering und schwankt um etwa  $\pm 40 \,\mu mol/L$ . Der relativ konstante Verlauf dazwischen zeigt, dass in diesem Bereich zum Zeitpunkt der Probennahme kein Transport stattfindet. Wahrscheinlich wird das Porenwasser durch von oben eindringendes, kieselsäurearmes Meerwasser verdünnt. Darauf weisen die hohen Chloridkonzentrationen in den Porenwasserproben hin.

**WP16**: Sehr ähnlich sind die Profile der Lokation WP16 aufgebaut (Abbildung 64). Auch hier ist über einen Sedimentbereich von 50 bis 200 mm die Kieselsäurekonzentration konstant. Erst ab 200 mm Tiefe steigen die Konzentrationswerte an. Bei allen Messungen über denn Zeitraum von 28 Monate sticht ein Datensatz hervor. Am 22. Februar 2007 gibt es ein ausgeprägtes Maximum in einem Bereich von der Sedimentoberkante bis in 100 mm Tiefe, wobei Werte von bis zu  $600 \,\mu mol/L$  erreicht werden. In der Abbildung wurde daher für dieses Profil ein anderer Maßstab eingestellt. Auch das Überstandswasser ist an diesem Messtag mit  $224 \,\mu mol/L$  ebenfalls sehr kieselsäurehaltig.



Abbildung 63: WP15: Kieselsäurekonzentrationen im Porenwasser.



Abbildung 64: WP16: Kieselsäurekonzentrationen im Porenwasser.



Abbildung 65: WP35: Methankonzentrationen im Porenwasser.

#### 3.6.7. Methanporenwasserprofile bei starkem Grundwassereinfluss

**WP35**: Abbildung 65 zeigt die Methanporenwasserprofile der Lokation WP35, welche dem Ufer am nächsten liegt. Zu erkennen ist, dass an diesem Standort meist nur geringe Methankonzentrationen vorliegen.

Am 06.06.2006 und am 12.06.2006 ist im Porenwasser aus  $188 \, mm$  Tiefe ein im Verhältnis erhöhter Methanwert enthalten. Dabei wurden Konzentrationen von 3132 und  $1050 \, nmol/L$  registriert. In den jeweils darüberliegenden Horizonten schwankten die Methanwerte zwischen 179 und  $770 \, nmol/L$ .

Das Diagramm für den 28.11.2006 zeigt einen sehr ausgeprägten Peak in 100 mm Tiefe. Dabei wird ein  $CH_4$ -Wert von 4936 nmol/L erreicht. Auch die benachbarten Rhizone liefern Porenwasser mit erhöhten Methankonzentrationen. Somit ist eine einmalige Fehlmessung unwahrscheinlich.

Am 30.04.2007 sind sehr hohe Methanwerte in den oberen Sedimentlagen gemessen worden. In einer Sedimenttiefe von 28 mm wurde eine  $CH_4$ -Konzentration im Porenwasser von über 60.000 nmol/L erfasst. Dieses Diagramm ist daher anders skaliert. Auf den folgenden 60 mm des Profiles fällt der Methangehalt auf 2317 nmol/L.

**WP36**: Ebenfalls nur geringe Methanwerte finden sich in der Lokation WP36. Diese Profile sind in der Abbildung 66 dargestellt. Auch hier überwiegen konstante Profilverläufe mit geringen Konzentrationen. Die Werte liegen meist um die 300 nmol/L.

Auffallend ist bei der Abbildung 66 die Messung vom 24.01.2007. An diesem Tag wurden sehr hohe Methankonzentrationen im gesamten Profil der Lokation WP36 ermittelt. Im Bereich von 50 bis  $80 \, mm$  Tiefe kommt es zu einem ausgeprägten Maximum. Es werden Konzentrationen von bis zu  $10.000 \, nmol/L$  gemessen. Daher ist in der Darstellung

dieses Profiles ein anderer Maßstab verwendet worden.



Abbildung 66: WP36: Methankonzentrationen im Porenwasser.

**WP12**: Die Abbildung 67 zeigt einen Überblick über die gewonnenen Methandatensätze der Lokation WP12. Die Methanwerte schwanken an dieser Lokation zwischen der Nachweisgrenze und 24.000 nmol/L. Deutlich wird dabei, dass Methan erst in Tiefen von mindestens 100 mm registriert wird. Häufig kann ein Maximum beobachtet werden, welches sich meist in einer Tiefe von 183 mm befindet.

Die Profile vom 28.11.2006 und dem 27.01.2007 weisen durchweg sehr niedrige Methankonzentrationen auf. An diesen Messtagen konnte in allen Porenwasserproben Methan nachgewiesen werden. Die Konzentrationen schwanken dabei zwischen 143 und  $440 \, nmol/L$ .

Auffällig ist auch die Datenreihe vom 30.04.2007, in der sich kein Maximum im Konzentrationsprofil zeigt. Die Methankonzentration ist über die gesamte Tiefe des Profils etwa 5000 nmol/L hoch.

**WP37**: Die Methankonzentrationen an der Lokation WP37 schwanken sehr stark und sind in der Abbildung 68 dargestellt. Werte von bis zu 500.000 nmol/L wurdengemessen. Aufgrund der sehr großen Bandbreite der Messwerte wird in diesem Diagramm die Konzentration logarithmisch dargestellt.

Insgesamt zeigt sich an dieser Lokation, dass die Methangehalte im Porenwasser in einer Tiefe von 153 mm ein Maximum ausbilden. Zur Sedimentoberfläche hin nimmt der Anteil des gelösten Methans sukzessiv ab.

In den Diagrammen fällt ein Messwert besonders auf. Am 04.07.2006 liefert das Rhizon



Abbildung 67: WP12: Methankonzentrationen im Porenwasser.



Abbildung 68: WP37: Methankonzentrationen im Porenwasser mit einer logarithmischen Skalierung!

aus der Tiefe  $153 \, mm$  ein sehr extremes Maximum. Es wird eine Methankonzentration von über  $500.000 \, nmol/L$  am Gaschromatographen erfasst.

Auch am 12.07.2006 ist ein Maximum in  $153 \, mm$  Tiefe mit einer Methankonzentration von  $26.450 \, nmol/L$  registriert worden.

**WP38:** Porenwasserprofile der Lokation WP38, welche ebenfalls starken SGD-Einfluss zeigen, sind in einer Übersicht in der Abbildung 69 dargestellt. Die maximalen Methankonzentrationen sind hier deutlich weiter oben im Sediment zu finden. Das Maximum ist in einer Sedimenttiefe von 48 mm.

Auffällig bei diesem Profil ist der deutlich erhöhte Wert am 27.07.2006. Hier sind Methankonzentrationen erfasst worden, die dreimal höher lagen, als an den anderen Messtagen. In den tiefen Sedimentlagen wurden wiederum Werte erfasst, die den früheren Messungen entsprachen. An diesem Tag lag die durchschnittliche Temperatur mit 31 °C einige Grad höher als an den zwei Terminen zuvor, als die maximale Temperatur 21 bzw. 25 °C betrug (siehe auch Tabelle 19 im Anhang). Es ist also denkbar, dass die insgesamt höhere Temperatur dieses Tages eine verstärkte Methanproduktion induziert hat. Auch die Lokation WP12 hat an diesem Tag die höchste gemessene Methankonzentration.

**WP39**: Abbildung 70 zeigt die letzte Station der Beprobungsabfolge aus dem stark vom SGD beeinflusstem Bereich. Sehr starke Schwankungen in den Methanprofilen sind zu erkennen. Während einige der Profile über die gesamte Tiefe nur sehr geringe Methankonzentrationen aufweisen, zeigen andere starke Schwankungen und Maxima im Verlauf.

Die Porenwasserproben vom 04.07.2006 und dem 12.07.2006 haben jeweils in einer



Abbildung 69: WP38: Methankonzentrationen im Porenwasser.

Sedimenttiefe von 158 mm ein Maxima ausgeprägt (9515 und 8176 nmol/L), während im darüberliegenden Sediment die Methankonzentrationen schnell unter 100 nmol/L sanken.

Besonders auffällig ist der Peak am 27.07.2007 in einer Sedimenttiefe von 68 mm. Hier wird eine Maximalkonzentration von über 14.000 nmol/L gemessen. In 108 mmTiefe liegt die Konzentration bei 6155 nmol/L. Das dazwischenliegende Rhizon in einer Tiefe von 88 mm liefert dagegen nur eine Konzentration von 189 nmol/L. Einen sehr ähnlichen Verlauf an diesem Tag konnte auch bei der Lokation WP38 beobachten werden (Abbildung 69). Diese ist nur wenige Meter weit entfernt und wurde nur etwa 20 Minuten vorher beprobt.

Das Profil vom 28.11.2006 hat in  $188 \, mm$  Tiefe eine Methankonzentration von über  $12.000 \, nmol/L$ . Die darüberliegenden  $80 \, mm$  Sediment lieferten ebenfalls hohe Methankonzentrationen im Porenwasser. Dabei ist eine Abnahme auf  $9310 \, nmol/L$  zu erkennen. Porenwasser aus einer Sedimenttiefe von  $88 \, mm$  weist nur noch einen Methanwert von  $2076 \, nmol/L$  auf. Diese Größenordnung ist auch in den folgenden Porenwasserproben bis zur Sedimentoberkante vorhanden.



Abbildung 70: WP39: Methankonzentrationen im Porenwasser.



Abbildung 71: WP12: Zeitliche Entwicklung der Methankonzentration in 262 mm Tiefe und der mittleren Lufttemperatur (Temperaturdaten: DWD).

Zeitliche Entwicklung des Methangehaltes an WP12: Betrachtet man die zeitliche Entwicklung des Methangehaltes im Porenwasser über mehrere Monate, so ist eine deutliche Winter/Sommer-Struktur zu erkennen. Die Abbildung 71 zeigt einen solchen Verlauf. Dabei ist der Methangehalt des tiefsten Rhizones (262 mm) gegen die Zeit aufgetragen.

Wenn man die durchschnittlichen Temperaturen der Region ebenfalls darstellt, so ist ein Zusammenhang sichtbar. In der kalten Jahreszeit (November bis April) ist die Methanproduktion sehr gering. In den wärmeren Monaten (Mai bis Oktober) ist eine Zunahme vorhanden.

Gleichzeitig ist allerdings auch der SGD in den Wintermonaten stärker. Auch dies kann eine Ursache für die verminderte Methanproduktion darstellen.







Abbildung 73: WP13T: Methankonzentrationen im Porenwasser.

#### 3.6.8. Methanporenwasserprofile in der Mischzone

**WP13**: Die Methankonzentrationen der Lokation WP13 werden in den Profilen der Abbildung 72 dargestellt. Aus den Chloridprofilen (Abbildung 47a) wurde ersichtlich, dass der SGD-Einfluss an WP13 erst unterhalb von 128 mm deutlich erkennbar wird. Die erfassten Methankonzentrationen zeigen keine ausgeprägten Peaks innerhalb der Messungen. Es ist festzustellen, dass mit zunehmender Tiefe die Methankonzentration stark ansteigt. Während in den oberen 262 mm die höchsten Werte bei etwa 6000 nmol/L liegen (Abbildung 72), findet sich in einer Tiefe von 300 mm eine Konzentration von 500.000 nmol/L. Dieses sehr hohe Niveau wird bis in eine Tiefe von 700 mm gehalten (Abbildung 73).

In der Abbildung 72 tritt das Profil vom 22.02.2007 hervor. Hier sind oberflächennah deutlich höhere Methankonzentrationen erfasst worden. Dieser Tag war mit 8 °C zwei Grad wärmer als die Tage zuvor.



Abbildung 74: WP13T: Diese Porenwasserprofile zeigen die unterschiedlichen Methankonzentrationen, zwischen zwei Beprobungen mit einem zeitlichen Abstand von drei Stunden.

**WP13T:** Am 30.04.2007 wurde an Lokation WP13T eine Beprobung durchgeführt, die drei Stunden später wiederholt wurde. Damit sollte der Einfluss der Gezeiten erfasst werden. Die erste Probe wurde zur "Halbzeit" der Ebbe genommen, die zweite kurz bevor das zurückkehrende Wasser die Lokation erreicht.

In der Abbildung 74 ist zu erkennen, dass der Methangehalt zur zweiten Beprobung in 500 mm Tiefen um den Faktor 1,6 erhöht ist. Er steigt in diesem Zeitraum von 775.000 auf 1307.000 nmol/L.

In den darunter liegenden Schichten ist dieser Konzentrationssprung weniger ausgeprägt. So steigt der  $CH_4$ -Gehalt in 600 mm Tiefe von 417.000 auf 680.000 nmol/L und in 700 mm Tiefe von 696.000 auf 820.000 nmol/L.



Abbildung 75: WP14: Methankonzentrationen im Porenwasser.

### 3.6.9. Methanporenwasserprofile bei schwachem Grundwassereinfluss

**WP14 und WP14T**: Die Lokation WP14 ist in der Abbildung 75 in einer Zusammenfassung dargestellt. Zu erkennen ist, dass es zum einen schon in geringer Sedimenttiefe (43 mm) ein erstes Maximum gibt, zum anderen ist aber auch zu sehen, dass die Konzentration mit zunehmender Tiefe weiter ansteigt. Diese Zunahme ist in der Abbildung 76 dargestellt. In 400 mm Tiefe liegen bereits Methankonzentrationen vor, die größer als 30.000 nmol/L sind. Am 11.04.2007 wurden Werte von fast 200.000 nmol/L erfasst. Insgesamt scheint die maximale Methankonzentration an dieser Lokation zwischen 262 und 400 mm Tiefe zu liegen.

Dass die Methankonzentration saisonal variabel ist wird auch bei dieser Lokation deutlich, wenn die Messwerte eines Rhizones über einen längeren Zeitraum dargestellt werden. Die Abbildung 77 zeigt die deutliche Abnahme in den Wintermonaten, nachdem im Frühjahr und Sommer die Werte zwischen 4000 und 8000 nmol/L lagen. Mit dem Ansteigen der Durchschnittstemperatur zum April 2007 ist wieder eine deutliche Zunahme zu beobachten.



Abbildung 76: WP14T: Methankonzentrationen im Porenwasser.



Abbildung 77: WP14: Zeitliche Entwicklung der Methankonzentration und die jeweiligen mittleren Lufttemperaturen.


Abbildung 78: WP15: Methankonzentrationen im Porenwasser.

WP15: In der Abbildung 78 sind vier Diagramme dargestellt, die die Methankonzentrationen an der Lokation WP15 darstellen. Besonders hervor tritt dabei die Messung vom 12.06.2006. An diesem Tag sind die Werte um ein vielfaches höher als an den anderen Messtagen. Dieser Umstand erfordert einen veränderten Maßstab in der Darstellung.

Detektiert wurden Methankonzentrationen von über 30.000 nmol/L. Das Maximum liegt sehr oberflächennah in einer Tiefe von 28 mm. Zur Zeit der Probennahme schien die Sonne schon seit einigen Stunden auf die Sedimentoberfläche. Es war ein wolkenloser Tag, die Tageshöchsttemperatur der Luft lag bei 18, 9 °C. Die Sedimentoberflächentemperatur lag bei 26 °C. Es war sowohl warm und sonnig.

Am vorherigen Beprobungstermin (06.06.2006) lagen ähnliche Wetterbedingungen vor: Ebenfalls wolkenlos, aber mit einer Höchsttemperatur von nur 11,9 °C. Die Methanwerte sind mit maximal 733 nmol/L deutlich geringer ausgefallen, was wiederum auf einen hohen Einfluss der Sonneneinstrahlung hinweist.

Betrachtet man das Diagramm vom 18.09.2006 wird deutlich, dass die Einflüsse des Wetters nicht nur auf die Sonneneinstrahlung zurückzuführen sind. An diesem Termin waren die Lufttemperaturen mit etwa 13,6 °C wieder etwas niedriger, während die Sonneneinstrahlung den ganzen Tag andauerte. Die maximale Methankonzentration lag bei knapp unter 2000 nmol/L, wobei dieser Wert vom untersten Rhizon geliefert wird (262 mm). In dieser Tiefe ist der Einfluss der Oberflächentemperatur gering.

**WP16**: Die Abbildung 79 zeigt die Methankonzentrationen der Lokation WP16. Die Rhizone an dieser Station lieferten konstant Methangehalte. Die Werte bewegen sich dabei meist im Rahmen von etwa 500 nmol/L. Aber auch hier sind starke Schwankungen zu beobachten. Auffallend ist der sehr starke Anstieg der Konzentrationen im Frühjahr 2007. In den Diagrammen wurde der Maßstab verändert, damit die Werte darstellbar sind. Die Ursache für diese hohen Werte kann nicht in der Temperatur liegen. Am 24.01.2007 lag die Tagesmitteltemperatur bei 1,8 °C. An diesem Termin wurde eine stellenweise Vereisung der Sedimentoberfläche beobachtet, die jedoch nicht direkt an dieser Lokation vorlag.

Die Tagestemperaturen lagen jeweils unter 6 bzw. 8 °C. In den Nächten gab es nachts noch Bodenfrost. Ob diese Temperaturschwankungen für die erhöhten Werte verantwortlich sind, ist unklar.



Abbildung 79: WP16: Methankonzentrationen im Porenwasser.



(a) "Pfannkuchenstrukturen" im Gelände

(b) Beprobung

Abbildung 80: "Pfannkuchenstrukturen" im Arbeitsgebiet.

### 3.6.10. Porenwasserprofile in "Pfannkuchenstrukturen"

Die sogenannten "Pfannkuchenstrukturen" stellen eine Besonderheit innerhalb dieses Systems dar. Es handelt sich dabei um makroskopische Strukturen auf der Sedimentoberfläche. Diese zeichnen sich durch ein Fehlen von Wurmbauten aus, während die direkte Umgebung stark von solchen durchsetzt ist. Die Oberfläche ist von einer auffallend feinen Wellenrippelstruktur gezeichnet. Im direkten Umfeld sind diese Wellenrippel deutlich ausgeprägter.

Äußerlich erscheint dieser Komplex wie ein flacher "Pfannkuchen", der auf dem Sediment liegt. Die leichte morphologische Erhebung ist bei einer Seitenansicht klar erkennbar. Die Grenze zwischen der Struktur und dem umgebenen Watt verläuft scharf abgegrenzt (Abbildung 80).

Die beobachteten Durchmesser liegen zwischen einigen Dezimetern bis hin zu mehreren Metern. Die Formen sind dabei nicht zwangsläufig rund. Teilweise scheinen mehrere "Pfannkuchenstrukturen" ineinander zu verzahnen und bilden komplexe Formen.

Bei vereinzelten Exemplaren befinden sich im Zentrum kleinere aktive "sand boils". Meist ist aber kein direkter Grundwasseraustritt an der Oberfläche zu erkennen.

Untersucht wurden diese Strukturen, je nach Größe, entweder mit Saugkerzen und Rhizonenstangen, oder mittels des Rhizonenkammes (Abbildung 80b).

Der Grundwasseraustritt im Inneren der "Pfannkuchenstruktur" ist anhand eines Chloridprofiles in der Abbildung 81a erkennbar. Beprobt wurde diese kleinräumige "Pfannkuchenstruktur" am 14.04.2007 mittels des Rhizonenkammes (siehe Kapitel 2.1.3). Der Durchmesser beträgt etwa 1m. Die Kreuze markieren die jeweiligen Positionen der Rhizone. Das erste Rhizon wurde im Zentrum platziert. Nach jeder Probennahme wurde der gesamte Aufbau weitere 50 mm in das Sediment gedrückt. Mit zunehmender Tiefe nimmt die Chloridkonzentration ab.

Am rechten Rand der Abbildung 81a wird der Einfluss eines weiteren Grundwasseraustrittes sichtbar, der jedoch im Gelände nicht an der Sedimentoberfläche erkennbar war. Methan konnte im Rahmen der Messgenauigkeit nicht nachgewiesen werden. Durch den SGD ist eine verminderte Methanbildung denkbar, wie sie auch an anderen Stationen mit viel Grundwasser zu beobachten war.

Einen weiteren Querschnitt kann man in Abbildung 81b betrachten. Der Durchmesser der Struktur war hier ebenfalls größer als die Länge des Rhizonenkammes. Der linke Rand ist geprägt von geringen Chloridgehalten, die sich bis an die Oberfläche abzeichnen. Zum rechten Rand hin nimmt die Chloridkonzentration oberflächennah zu. In zehn Zentimeter Tiefe sind bereits erste Einflüsse von Grundwasser sichtbar, die aber mit zunehmender Entfernung vom Zentrum geringer werden.

Die Abbildung 81c zeigt ein Chloridporenwasserprofil, welches durch eine kleine "sand boil"-Struktur gelegt ist, um einen Vergleich zu den "Pfannkuchenstrukturen" zu erhalten. In diesem Fall ist ein direkter Ausstrom an der Oberfläche vorhanden, was sich auch in den sehr geringen Chloridkonzentrationen im Profil wiederspiegelt. Während in den oberflächennahen Randbereichen Konzentrationen von bis zu  $277 \, mmol/L$  vorliegen, ist im inneren der Struktur der Chloridgehalt auf  $0,5 \, mmol/L$  gefallen. Hieraus lässt sich auf ein domartiges Aufsteigen des Grundwassers unterhalb einer "sand boil"-Struktur bis nahe an die Sedimentoberkante schließen. Die Chloridverteilung ist dabei aber nicht symmetrisch. Die Zone, die sich im rechten Bereich befindet, zeigt durchschnittlich höhere Chloridkonzentrationen. Das Porenwasser erreicht in einer Tiefe von 20 mm bereits Konzentrationen von bis zu  $308 \, mmol/L$ . Die linke Seite wird deutlich stärker vom aufsteigendem Grundwasser beeinflusst. Hier liegen die Werte auch an der Oberfläche im Bereich von maximal  $230 \, mmol/L$ . Eine mögliche Ursache ist das abfließende Wasser aus der Quelle. Zwar wurde der Rhizonenkamm so platziert, dass der Ausstrom senkrecht zur Beprobung abfloss (senkrecht zum Verlauf der Wellenrippel), aber ein Einfluss ist dennoch denkbar.

Die Ergebnisse einer weiteren Beprobung sind in den Abbildungen 82 dargestellt. Diese Proben wurden mittels der Saugkerzen gewonnen. Der Umriss der "Pfannkuchenstruktur" ist mit der gestrichelten Linie hervorgehoben und war im Gelände als klare Grenze sichtbar. Die Ausdehnung dieser Struktur beträgt etwa 15 mal 7,5 Meter (siehe Abbildung 80b). Die jeweils gemessenen Konzentrationen sind als Zahlenwert eingetragen. Auch bei diesem Probenmaterial lag die Methankonzentration unterhalb der Messschwelle des Gaschromatographen.

Die Abbildung zeigt die Chloridkonzentrationen in  $250 \, mm$  Sedimenttiefe, welche innerhalb der Struktur deutlich geringer konzentriert sind als im Randbereich. Links außerhalb der Strukturgrenzen liegt die Chloridkonzentration bei  $403 \, mmol/L$ . Innerhalb von vier Metern ist diese auf  $2,7 \, mmol/L$  abgefallen. Im weiteren Verlauf bewegen sich die Chloridkonzentrationen zwischen 1,9 und  $11 \, mmol/L$ . An der oberen Grenze wurde eine Konzentration von  $245,9 \, mmol/L$  gemessen.

Der ganz rechts stehende Wert  $(8, 5 \, mmol/L)$  ist bereits wieder außerhalb der Struktur. An der Sedimentoberfläche erscheint dabei keine Auffälligkeit. Die Chloriddaten zeigen aber auch hier einen starken SGD-Einfluss.

Die jeweiligen **Kieselsäurekonzentrationen** sind in der Abbildung 82b dargestellt. Die Konzentrationen im Inneren der Struktur liegen im Bereich um  $300 \, \mu mol/L$ . Auffällige Kieselsäuresenken finden sich am linken Rand (um die  $100 \, \mu mol/L$ ), auf der oberen



(a) Der linke Rand befindet sich im Zentrum der Struktur. Der rechte Rand zeigt bereits den Einfluss eines benachbarten Grundwasseraustrittes an. Probennahme: 14.04.2007



(b) Der linke Rand befindet sich im Zentrum. Probennahme: 11.04.2007



(c) Darstellung der Chloridverteilung durch einen "sand boil" innerhalb einer "Pfannkuchstruktur". Probennahme: 11.04.2007

Abbildung 81: Profile durch "Pfannkuchenstrukturen".

Grenze  $(22 \,\mu mol/L)$  und außerhalb unten  $(260 \,\mu mol/L)$ . Auch bei diesem Diagramm ist der ganz rechts liegende Wert, obwohl außerhalb der Struktur, mit  $324 \,\mu mol/L$  hoch.

In der Abbildung 82c ist die Nitratkonzentration in 250 mm Tiefe dargestellt. Die Konzentrationen bewegen sich zwischen 0 und 92, 78  $\mu mol/L$ . Hervorzuheben ist besonders der Punkt mit der Konzentration 92, 76  $\mu mol/L$  im unteren, rechten Bereich. Dieser Punkt stellt ein ausgeprägtes Maximum dar. Benachbarte Konzentrationen liegen bereits deutlich darunter (0 bzw. 15, 72  $\mu mol/L$ ). Ein weiteres Maximum befindet sich im Zentrum der Struktur mit einer Konzentration von 9, 96  $\mu mol/L$ .

Obwohl in vier Porenwasserproben im Rahmen der Messtoleranz kein Nitrat erfasst wurde, ist die Nitratkonzentration insgesamt im Inneren der Struktur höher als außerhalb. Es liegt daher nahe einen Zusammenhang zwischen SGD und Nitratgehalt zu vermuten.

Rechts daneben ist in der Abbildung 82d die **Phosphatverteilung** dargestellt. Hier ist eine leichte Phosphatsenke zu erkennen, die aber nicht deutlich hervortritt. Die Messwerte im Inneren schwanken zwischen 3,1 und 7,4  $\mu mol/L$ . Außerhalb der Struktur bewegen sich die Konzentrationen zwischen 3 und 6,24  $\mu mol/L$ .



Abbildung 82: Mit Saugkerzen beprobtes Porenwasser in "Pfannkuchenstrukturen" aus einer Tiefe von 250 mm. Die schraffierte Linie zeigt den morphologischen Umriss der Struktur. Die Größe der Kreuze symbolisiert die jeweilige Konzentration. Probennahme am: 06.06.2007

### 3.7. Kurzzeitige Entwicklung von Porenwasserprofilen

Die wiederholte, zeitnahe Beprobung einzelner Lokationen gibt Hinweise auf die Dynamik des Porenwassersystemes. Die Lage der einzelnen Lokationen sind in der Abbildung 108 im Anhang dargestellt. Von besonderem Interesse dabei ist die Veränderung der Profile durch den Einfluss der Gezeiten. Verwendet werden die Rhizonenplatten, die Rhizonenstangen und die Saugkerzen.

Die mit dem Programm "Surfer" dargestellten Daten in der Abbildung 83 zeigen die Verlagerung der Chloridkonzentrationen im Sediment an der Lokation ZR1. Diese Rhizonenplatte wurde innerhalb einer "sand boil"-Gruppe ausgebracht. Die Kammer ist über der Rhizonenplatte auf das Sediment gestellt. Dabei wurde die Kammer erst endgültig platziert als der Wasserstand diese vollständig überdeckte. Der linke Rand kennzeichnet den Zeitpunkt unmittelbar vor dem Erreichen der Flut, der rechte den Zeitpunkt 105 Minuten nach dem vollständigen Rückzug der Flut. Das Hochwasser ist nach 98 Minuten erreicht.

Am linken Rand fallen die niedrigen Ausgangskonzentrationen auf, die sich bis an die Sedimentoberfläche abzeichnen. Dabei liegt die Konzentration im obersten Zentimeter des Sedimentes bei  $64 \, mmol/L$  und bei  $17 \, mmol/L$  in  $188 \, mm$  Tiefe. Mit dem Erreichen der Flut verdoppelt sich die Konzentration am obersten Rhizon auf  $127 \, mmol/L$ . Die nun folgende Erhöhung der Chloridkonzentration ist in den oberen  $48 \, mm$  zu erkennen. Auch die Rhizone aus den Horizonten  $68 \, mm$  und  $88 \, mm$  weisen eine geringe Chloridzunahme auf. Mit dem Rückzug der Flut kommt es an diesen Rhizonen zu einer erneuten Abnahme der Konzentration. Das unterste Rhizon ( $188 \, mm$ ) hat zum Zeitpunkt des Hochwassers eine Konzentration von  $15 \, mmol/L$ . Dies entspricht dem niedrigsten Wert dieser Messung. Auffällig ist, dass sowohl vorher, als auch nachher höhere Konzentrationen erfasst wurden ( $23 \, bzw. 24 \, mmol/L$ ). Mit dem Ende der Flut zeigt das tiefste Rhizon am rechten Rand einen Wert von  $17 \, mmol/L$ .

Während dieser Messung wurde sowohl das Wasser in der Kammer, als auch das Bodenwasser außerhalb der Kammer beprobt. Dabei steigt die Chloridkonzentration des Bodenwassers sehr schnell von  $229 \, mmol/L$  auf  $413 \, mmol/L$  an. Das auflaufende salzige Hochwasser ersetzt das chloridarme Restwasser.

Nach dem Hochwasser fällt die Chloridkonzentration im Bodenwasser wieder ab. Das austretende Grundwasser verdünnt das zurückgebliebene Überstandswasser nach der Überflutung. Die Konzentration fällt nach der Flut von  $432 \, mmol/L$  auf einen Wert von  $100 \, mmol/L$ . Somit ändern sich die chemischen Zusammensetzungen des Überstandswassers während jeder Überflutung.

In der Kammer steigen die Werte auf Maximalwerte von nur  $365 \, mmol/L$  während des Hochwassers an. Diese Werte liegen unter der Konzentration außerhalb der Kammer, da im Inneren des Kammer-Systems das "eingeschlossene" Wasser durch austretendes Grundwasser stetig verdünnt wird. Es kommt zu einer Abnahme der Konzentration im Inneren der Kammer. Während der nächsten 45 Minuten sinkt der  $Cl^-$ -Wert auf  $358 \, mmol/L$ . Zum Ende der Messung, die umgebene Flut hat sich zurückgezogen, es befindet sich noch immer Wasser in der Kammer, beträgt der Chloridgehalt nur noch  $313 \, mmol/L$ .



 Abbildung 83: Darstellung der Veränderung der Chloridkonzentration über einen Flutzyklus im Sediment, im Bodenwasser und innerhalb einer Kammer. Die Lokation ZR1 ist innerhalb des stark vom Grundwasser beeinflussten Bereiches gelegen. Probennahme mittels Rhizonenplatte: 30.04.2007

In der Abbildung 84a ist dargestellt, wie sich die Chloridkonzentration über die Zeit an der Lokation ZR5 verändert. Das Porenwasser wurde über die Rhizone mittels Spritzen gewonnen. Diese waren dafür mit verlängerten Schläuchen ausgestattet. Der Wechsel der Spritzen und die eigentliche Probennahme konnte so an der Wasseroberfläche durchgeführt werden. Positioniert ist diese Lokation im grundwasserbeeinflusstem Bereich, indem aber keine "sand boils" direkt angrenzen. Diese Station wurde für diese Probennahme extra ausgebracht und später wieder entfernt.

Der linke Rand repräsentiert die erste Probennahme. Die Flut ist zu diesem Zeitpunkt noch etwa 200 Meter weit entfernt und erreicht die Rhizonenplatte etwa 5 Minuten später. Gut zu erkennen ist, dass die Chloridwerte über das ganze Profil relativ hoch liegen. Die niedrigste Konzentration findet sich in der Tiefe von  $130 \, mm$  und beträgt  $98 \, mmol/L$ .

Die Konzentration an der Sedimentoberfläche (0mm Tiefe) repräsentiert das Oberflächenwasser, das aufgrund des Grundwasseraustrittes in der Umgebung chloridarm ist. Dieser Aspekt zeichnet sich auch beim zweiten Rhizon ab.

Mit dem Erreichen der Flut kommt es zu einer Abnahme der Chloridkonzentration in der Tiefe. Dies lässt auf einen verstärkten Ausstrom an Grundwasser schließen, der das Chlorid im Porenwasser verdünnt bzw. verdrängt. Nach etwa 50 Minuten beträgt der Wasserstand 40 cm.

Die in dem Diagramm ersichtliche Abnahme der Konzentration im letzten Drittel der Beprobung ist ein Effekt des Krigings der Visualisierungssoftware. Die gemessenen Werte der Hochwasserprobe und der Endprobe liegen nahe beieinander. Der Hauptunterschied liegt in der Chloridkonzentration des Überstandswassers (Bodenwasser). Während zum Hochwasser die Konzentration bei  $423 \, mmol/L$  lag, war der Wert am Ende mit  $313 \, mmol/L$  deutlich geringer. Der verdünnende Faktor des ausströmenden Grundwassers ist bemerkbar.

Dass auch in tieferen Lagen Konzentrationsänderungen sicht bar werden, zeigt sich in Abbildung 84b, die Lokation ZR7 darstellt. Hier sind Messwerte dargestellt, die mittels einer Rhizonenstange (siehe Kapitel 2.1.4) gewonnen wurden. Die Rhizone befanden sich in den Tiefen 102, 36 und 10 Zentimeter. Diese Stange wurde extra für diesen Versuch ausgebracht. Positioniert war sie etwa 40 Meter seewärts von der Buhne und somit im Bereich mit wenig Grundwasserausstrom. Es ist ersichtlich, dass in einer Tiefe von 1020 mm ein deutlicher Einfluss an Grundwasser vorliegt. Die zu Beginn gemessene Chloridkonzentration in dieser Tiefe beträgt  $31 \, mmol/L$ , um dann mit zunehmender Nähe zur Sedimentoberkante zuzunehmen, bis ein Wert von  $374 \, mmol/L$  in einer Tiefe von  $100 \, mm$  vorliegt. 50 Minuten nach dem Erreichen des Wassers sinkt die  $Cl^-$ -Konzentration am tiefsten Punkt auf 2,  $8 \, mmol/L$  ab. Während des Hochwassers wurde ein Wert von  $6, 2 \, mmol/L$ gemessen um dann zum Schluss auf einen Wert von  $1, 5 \, mmol/L$  zu sinken. Die tiefste Lage ist also stark beeinflusst.

Auch der Horizont in  $360 \, mm$  Tiefe zeigt eine Abnahme der Chloridkonzentration bei Flut. Hier sinkt die Konzentration von  $237 \, mmol/L$  auf  $190 \, mmol/L$ 

Anders erscheint der oberste Horizont. Hier startet die Messung bei einem Wert von  $375 \, mmol/L$ . Im Laufe der Flut steigt dann die Konzentration weiter an, bis am Ende ein Wert von  $408 \, mmol/L$  erreicht wird. Während also Grundwasser aufsteigt und die Chloridwerte in den tieferen Schichten verdünnt, dringt von oben Chlorid in das Sediment

ein.

Einen weiteren Verlauf zeigt die Abbildung 84c. Auch diese Datensammlung wurde am 14.08.2007 aufgenommen. Platziert war die Station ZR6 direkt innerhalb der stark vom Grundwasser beeinflussten Zone. Der linke und rechte Rand des Diagramms repräsentieren jeweils Probennahmen ohne Wasserüberdeckung.

Das Probenmaterial ist an dieser Lokation deutlich geringer mit Chlorid versetzt. Die Messwerte des unteren Rhizons liegen zu Beginn bei  $67 \, mmol/L$  und sinken mit dem steigenden Wasserstand noch weiter, bis am Messende der Chloridwert bei  $12 \, mmol/L$  liegt. Es liegt in diesem Horizont also eine verstärkte Verdünnung des Porenwassers vor.

Gleichzeitig ist zu beobachten, dass die Chloridwerte der oberflächennahen Rhizone steigen. War der Startwert in einer Tiefe von 10 mm mit 155 mmol/L noch relativ gering, so steigt diese Konzentration während der nächsten zwei Messungen weiter an, auf 171 mmol/L bei einem Wasserstand von 300 mm und auf 370 mmol/L während des Hochwassers (Wasserstand: 600 mm). Dabei ist die Lokation jeweils vollständig vom Wasser überdeckt. Der letzte oberflächennahe Messwert zeigt mit 346 mmol/L wieder eine fallende Tendenz (die Lokation ist nun wieder trocken gefallen). Hier wirken wahrscheinlich zwei verdünnende Effekte: Aufsteigendes Grundwasser und chloridarmes Oberflächenabflusswasser (siehe Kapitel 3.4).

Ebenfalls in der stark vom Grundwasser beeinflussten Zone lag die Lokation ZR4, deren Daten in der Abbildung 84d dargestellt sind. Auch hier ist über die Dauer einer Flut eine wiederholte Beprobung durchgeführt worden. Auch dieses Diagramm zeigt eine Abnahme der Chloridkonzentrationen im Verlauf der Flut für die unteren Rhizone.

Die oberflächennahen Rhizone registrieren eine Zunahme des Chloridgehaltes in den oberen  $30 \, mm$ . Nachdem die Flut vorbei war, sinkt auch hier die Chloridkonzentration in  $10 \, mm$  Tiefe sehr schnell wieder ab. Die Werte fielen von 314 auf  $306 \, mmol/L$ .

Die Methankonzentration im Porenwasser wird ebenfalls durch die auflaufende Flut beeinflusst. Dargestellt in Abbildung 85 ist eine Messung vom 30.04.2007 an der Lokation ZR1. Die entsprechenden Chloridkonzentrationen sind in der Abbildung 83 dargestellt.

Erfasst werden die Methankonzentrationen mittels einer Rhizonenplatte unter einer abgeschlossenen benthischen Kammer. Die Methanverteilung unterhalb der Kammer ist deutlich abhängig vom Verlauf des Hochwassers. Die Konzentration in der ersten Messung (0 Minuten) ist noch gering. Diese Probe wurde kurz vor dem Erreichen der auflaufenden Flut genommen. Der höchste Wert ist mit  $29 \,\mu mol/L$  in der Tiefe  $128 \,mm$ .

Nur 15 Minuten später enthält dieses Porenwasser eine Methankonzentration von  $47 \,\mu mol/L$ . Der Wasserstand hat nun bereits eine Höhe von etwa  $200 \,mm$ . Während der Ausstrommessungen an den nahegelegenen "sand boils" (siehe Kapitel 3.1.3) wurde in dieser Phase der Tide stark ansteigende Ausstromraten gemessen.

Es ist zu erkennen, dass sich die Zone mit den höchsten Methankonzentrationen nach oben verschiebt. Der methanfreie Bereich steigt dabei ebenfalls um etwa 100 mm nach oben. Dabei nimmt die Methankonzentration auf Werte um  $29 \,\mu mol/L$  ab.

Mit dem Rückzug der Flut und dem damit sinkendem Wasserstand vergrößert sich die Zone mit den höchsten Konzentrationen wieder nach unten. Die Methanwerte unterhalb der Sedimentoberfläche werden von diesen Bewegungen geringer beeinflusst.



(a) Lokation ZR5; Probennahme mittels Rhizonenplatte am 14.08.2007



(b) Lokation ZR7; Probennahme mittels Rhizonenstange am 14.08.2007. Der Tiefenmaßstab ist in Zentimetern skaliert.



(c) Lokation ZR6; Probennahme mittels Rhizonenplatte am 14.08.2007



13.08.2007

Abbildung 84: Entwicklung der Chloridprofile in der Zone mit starkem Grundwasseraustritt während einer Überflutung. Der obere Rand stellt die Chloridkonzentration des Überstandswassers dar.



Abbildung 85: Darstellung der Veränderung der Methankonzentration über einen Flutzyklus an der Lokation ZR1 in der vom Grundwasser beeinflussten Zone. Probennahme mittels einer Rhizonenplatte am 30.04.2007.

Auffallend ist der maximale Wert von  $52 \, \mu mol/L$  am Ende der Messung in einer Tiefe von  $128 \, mm$ .

Im Kammerwasser wurde nur in der ersten Probe Methan detektiert. Der erfasste Wert lag dabei bei  $1, 1 \mu mol/L$ . In den anderen Proben des Kammerwassers lag die Methankonzentration unterhalb der Toleranz des verwendeten Gaschromatographen.

In der Abbildung 86 ist eine Messreihe dargestellt, die während eines Tidezykluses an der Lokation ZR3 aufgenommen wurde. Positioniert ist diese Kammer ebenfalls im stark vom Grundwasser beeinflusstem Gebiet. Auch bei diesem Versuch wird sichtbar, dass die Tiefenlage der jeweils höchsten Methanwerte im Sediment variabel ist. Der Beginn dieser Messung erfolgte nachdem das Wasser die Kammer bereits vollständig überdeckt hat. Diese Proben liefern hohe Methankonzentrationen unterhalb des  $48 \, mm$ -Rhizones. Dabei werden in  $108 \, mm$  Tiefe bis zu  $55 \, \mu mol/L$  erreicht.

60 Minuten später ist die Methanverteilung im Porenwasser deutlich verändert. Nur noch das Rhizon in einer Tiefe von  $68 \, mm$  fördert auffallend hohe Konzentrationen. Der maximale erfasste Wert liegt bei  $48 \, \mu mol/L$ . Im Zuge des auflaufenden Wassers kommt es zu einer "Aufwölbung" der methanarmen Zone.

Nach dem maximalen Wasserstand, 110 Minuten nach dem Beginn der Messreihe, zeigt die Abbildung, dass die Zone mit hohen Methanwerten wieder an Ausdehnung gewonnen hat. Diese erfolgte dabei ebenfalls nach unten, in tiefere Sedimentschichten hinein. Nun liegt das Maximum in einer Tiefe von 128mm bei 41  $\mu mol/L$ .

Wie auch schon in der vorherigen Darstellung (Abbildung 85) steigt der Methanwert am Ende der Flut stark an. In 128mm Tiefe wurde dabei eine Methankonzentration von  $61 \, \mu mol/L$  gemessen. Bei den "normalen" Beprobungen wurden die maximalen Methanwerte in höheren Sedimentschichten erfasst. Die Maxima bewegten sich zwischen dem 48- und dem 88 mm-Horizont.



Abbildung 86: Darstellung der Veränderung der Methankonzentration über einen Flutzyklus an der Lokation ZR3 in der vom Grundwasser beeinflussten Zone. Probennahme mittels einer Rhizonenplatte am 27.07.2007

### 3.8. Ergebnisse der Transportmodellierung

Die Ergebnisse der durchgeführten Transportmodellierungen erlauben eine Einschätzung des Grundwasserausstromes im Arbeitsgebiet aufgrund des diffusiven Ausstromes durch das Sediment. Da die oberen Zentimeter des Sedimentes sehr stark durch die stetig schwankenden Umweltbedingungen beeinflusst sind, wurde die Modellierung gegebenenfalls aufgrund der Daten aus tieferen Horizonten durchgeführt. An den Lokationen WP15 und WP16 konnte aufgrund der sehr komplex aufgebauten Porenwasserprofile keine modellierte Abstandsgeschwindigkeit bestimmt werden.

In den Diagrammen werden die modellierten Porenwasserprofile durch Rauten, die gemessenen durch Kreuze dargestellt. Die jeweils für die Modellierung eingestellten Ausstromparameter sind in den Diagrammen eingefügt.

In der Abbildung 87 sind die modellierten und die gemessenen Chloridporenwasserprofile der Lokation WP12 dargestellt. Erfasst wurden dabei nur Profile, die aufgrund ihres Aufbaues sinnvoll nachgebildet werden konnten. Das Sediment wurde vereinfacht als schluffig-sandige Mudde zusammengefasst. Daraus ergibt sich für WP12 eine Tortuosität für das Modell von  $\theta^2 = 3, 41$ .

Berücksichtigt man nur die unteren  $188 \, mm$  des Sedimentes können die gemessenen Porenwasserkonzentrationen gut modelliert werden, wenn geringe advektive Ströme aus dem Sediment heraus angenommen werden. Die oberen Rhizone stehen zu sehr unter dem Einfluss des Überstandswassers, als dass diese mit diesem Modell erfasst werden können. Für den 07.02.2006 konnte so ein Ausstrom von  $121L/m^2 Jahr$  bestimmt werden. Am 15.02.2006 ergab sich ein Ausstrom von  $54, 8L/m^2 Jahr$  und am 22.02.2006 von  $62, 3L/m^2 Jahr$ .

Die letzten fünf Porenwasserprofile zeigen deutlich einen advektiven Ausstrom an. Die modellierten Ausströme, die diese Kurven sehr gut nachzeichnen, belaufen sich auf Werte zwischen 624 und bis zu  $3122L/m^2Jahr$ .

Wie sich das modellierte Ausstromverhalten an der Lokation WP12 über die Untersuchungsdauer verändert, ist in der Abbildung 88 dargestellt. Zu Beginn der Arbeit war der Ausstrom noch gering. Ab September 2006 jedoch ist eine sehr starke Zunahme des Ausstromes zu beobachten. Das Modell liefert nun Werte über  $624L/m^2Jahr$ . Am Ende der Untersuchung wurde ein Ausstrom von über  $3100L/m^2Jahr$  errechnet.

Modellierung der Abstandsgeschwindigkeiten an den Tiefenproben: Porenwasserprofile, welche aus größeren Sedimenttiefen gewonnen werden, lassen sich besser mit dem Modell nachzeichnen. In der Abbildung 89 sind Ergebnisse für die Lokation WP12T dargestellt.

Am 18.09.2006 können mit dem Modell bei einen Ausstrom von 7,  $5L/m^2 Jahr$  die gemessenen Chloridkonzentrationen gut nachgebildet werden. Am 28.11.2006 sind mit dem Modell Ausstromraten von 78,  $8L/m^2 Jahr$  bestimmt worden. Die Porenwasserprofile vom 11. und vom 24.04.2007 ergeben modellierte Ausstromraten von 55, 1 und 24,  $4L/m^2 Jahr$ .

Die gemessenen Chloridprofile der Lokation WP13T lassen sich gut mit dem angewandtem Modell nachzeichnen (Abbildung 90). Dabei werden Ausstromraten von 71 bis



Abbildung 87: Konzentrationsprofile und angepasste Modellkurven für die Lokation WP12. Mit dem 18.09.2006 stellte sich eine neue Ausstromsituation ein. Ab diesem Zeitpunkt überwiegt der advektive Ausstrom.



Abbildung 88: Zeitliche Entwicklung des Ausstromes an Lokation WP12. Die jeweiligen Ausstromraten wurden mit dem Excel-Modell den gemessenen Chloridprofilen angepasst.



Abbildung 89: Konzentrationsprofile und angepasste Modellkurven für die Lokation WP12T.

zu  $262L/m^2 Jahr$  errechnet.

Auffallend ist das Diagramm vom 28.11.2006. Die Konzentration des obersten Rhizons liegt mit knapp 140 mmol/L deutlich über den Werten der anderen Messtermine. Dennoch ist auch in diesem Fall eine modellierte Ausstromrate berechnet worden, die sich im Rahmen anderer Ergebnisse bewegt. Das Sediment an dieser Position ist dem Sandwatt zuzuordnen. Daher wurde ebenfalls eine Tortuosität von  $\theta^2 = 3,41$  angenommen.

Beide Porenwasserprofile aus dem April 2007 liefern relativ hohe Ausstromraten. Sie bewegen sich zwischen 175 und  $262L/m^2 Jahr$ . Dies könnte ein Hinweis auf einen saisonal erhöhten Grundwasserausstrom darstellen.

Die Diagramme vom 30.04.2007 um 15:00 Uhr und um 17:00 Uhr zeigen einen besonders interessanten Aspekt. Zwischen den Beprobungen sind zwei Stunden Zeit vergangen. Es bildeten sich dabei deutliche Veränderungen zwischen den Chloridkonzentrationen aus. Dennoch ist die berechnete Ausstromrate bei beiden Porenwasserprofilen identisch. Es wurde ein Ausstrom von  $175L/m^2 Jahr$  ermittelt.

Die Abbildung 91 stellt die Ergebnisse der Modellierung der Lokation WP14T dar. Zusammenfassend kann hier festgestellt werden, dass die Chloridkonzentrationen über die 300 mm lange Messstrecke nur gering variieren. Die Werte bewegen sich zwischen minimal 351 mmol/L am tiefstgelegenen Rhizon und maximal 414 mmol/L am obersten Rhizon. Der Verlauf ist dabei relativ homogen und linear abnehmend. Abweichungen liegen in einer Größenordnung von  $\pm 3 \, mmol/L$ . Der minimale Ausstrom beläuft sich nach dem Modell auf 3, 1 und der maximale auf 40,  $5L/m^2 Jahr$ .

Die Abbildung 92 stellt eine Zusammenfassung der Ergebnisse von Lokation WP36 dar. Der modellierte Sedimentbereich erstreckt sich über eine Tiefe von 88 bis 188 mm, da die Chloridkonzentration des oberflächennahen Porenwassers bereits zu stark von dem Überstandswasser beeinflusst ist. Die Form der Kurven zeigt die an dieser Lokation vorherrschenden advektiven Prozesse an. Der minimale Ausstrom beläuft sich nach dem Modell auf 157,3 und der maximale auf  $314, 7L/m^2 Jahr$ .

Bei dieser Modellierung war es nicht immer möglich alle Chloridkonzentrationen nachzuzeichnen. Am auffälligsten ist dabei das Profil vom 12.07.2006. Hier ist die Differenz zwischen Mess- und Modellwert  $112 \, mmol/L$  groß.

Im Folgenden werden die Diagramme aus der Abbildung 93 beschrieben. Die Lokation WP38 ist ebenfalls im Gebiet mit sehr viel Grundwasseraustritt gelegen. Auch hier ist keine Modellierung über die gesamte Tiefe möglich. Erst das Ausklammern der oberen drei Rhizone ermöglicht die Anpassung.

Die Form der Porenwasserprofile ist vom advektivem Ausstrom aus tieferen Sedimentlagen geprägt. Bereits in einer Sedimenttiefe von 188 mm sind die Chloridwerte auf unter 10 mmol/L gefallen. Die modellierten Ausstromraten liegen zwischen 150, 1 und  $525, 6L/m^2 Jahr$ .

Das Profil vom 19.06.2006 ist mit dem Modell nicht nachzustellen, da der Konzentrations-Peak von  $120 \, mmol/L$  im  $108 \, mm$ -Horizont zu ausgeprägt ist.

Die Diagramme der Abbildung 94 zeigen die erfassten Chloridkonzentrationen und Modelle der Station WP39. Wie bei den anderen Lokationen, die im stark vom Grundwasser beeinflussten Areal liegen, ist auch hier die Modellierung schwierig. Nur bei der Betrachtung der unteren Porenwasserproben ist es möglich eine Kurve an die Messpunkte



Abbildung 90: Konzentrationsprofile und angepasste Modellkurven für die Lokation WP13T.



Abbildung 91: Konzentrationsprofile und angepasste Modellkurven für die Lokation WP14T. Ein starker Grundwasserausstrom liegt vor.



Abbildung 92: Konzentrationsprofile und angepasste Modellkurven für die Lokation WP36. Ein starker Grundwasserausstrom liegt vor.

anzupassen. Dabei ergaben sich Ausstromraten zwischen 130 und  $374L/m^2Jahr$ . Durch diese starke advektive Beeinflussung sind auch hier die Gradienten mit zunehmender Tiefe stark zunehmend. Am untersten Rhizon sind die Porenwasserkonzentrationen auf unter  $13 \, mmol/L$  gesunken. Nur das Profil vom 28.11.2006 liefert einen höheren Wert an dieser Stelle. Es findet sich eine Chloridkonzentration von  $36 \, mmol/L$ . In diesem Fall ist das Profil im unteren Bereich insgesamt flacher ausgeprägt und der Gradient im oberen Bereich sehr steil.

Die zeitliche Veränderung des modellierten Ausstromes für die Porenwasserprofile aus größeren Tiefen ist in der Abbildung 95 dargestellt. Das Verhalten der Ausstromraten fällt sehr unterschiedlich aus.

Das Diagramm für WP12T unterliegt sehr großen Schwankungen. Der starke Einfluss des direkten Grundwasserausstromes wird deutlich sichtbar. Insbesondere im Frühjahr kommt es zu einem massiven Anstieg auf bis zu 220,  $7L/m^2 Jahr$ .

Auch das Diagramm für WP13T zeigt starke Schwankungen im modellierten Ausstromverhalten. Gleichzeitig zeigt das oberflächennahe Sediment relativ normale Chloridgehalte zwischen 300 und 420 mol/L. Auch die biologische Lebewelt ist augenscheinlich nicht stark beeinflusst.

An der küstenfernsten Lokation WP14T ist die zeitliche Entwicklung der Ausstromraten deutlich geringeren Schwankungen unterworfen. Dennoch sind hier Veränderungen im modellierten Ausstrom zu erkennen. Zum Frühjahr/Sommer ist die Aktivität am stärksten, während in den Wintermonaten nur geringer Ausstrom zu erkennen ist.



Abbildung 93: Konzentrationsprofile und angepasste Modellkurven für die Lokation WP38. Ein starker Grundwasserausstrom liegt vor.



Abbildung 94: Konzentrationsprofile und angepasste Modellkurven für die Lokation WP39. Ein starker Grundwasserausstrom liegt vor.



Abbildung 95: Zusammenfassung der modellierten Ausströme für die Porenwasserprofile aus größerer Tiefe. Dargestellt sind die Zeitreihen für die Lokationen WP12T, WP13T und WP14T.

**Modellierung der tidebeeinflussten Abstandsgeschwindigkeit:** Wie schnell sich die oberflächennahen Profilformen verändern können, zeigen die Messungen vom 14.08.2007 an der Lokation ZR5. Diese liegt im grundwasserbeeinflusstem Sandwatt und ist im oberen Bereich homogen aufgebaut. Für die Modellierung dieses Profils wurde eine Porosität von 0,3 angenommen. Daraus ergibt sich eine Tortuosität von  $\theta^2 = 3,41$ . In dieser Modellierung wird das Augenmerk auf die jeweils tiefsten Rhizone gelegt, da die oberflächennahen Rhizone starken Konzentrationsschwankungen unterliegen. Diese Schwankungen können aufgrund der "stady-state" Annahme nicht mit dem verwendeten Modell erfasst werden.

Die Abbildung 96 zeigt um 12:10 Uhr den Verlauf des Chloridprofils an der Lokation ZR5 wenige Minuten vor dem Erreichen der Flut. Das Wasser ist noch etwa 200 Meter entfernt. Die hier verwendete Rhizonenplatte reicht bis in eine Tiefe von  $130 \, mm$ .

Das verwendete Modell kann den Verlauf des Profils in diesem Fall nicht nachbilden. Die Chloridkonzentrationen im unteren Bereich des Profiles sind deutlich höher als zu späteren Messungen. Das Rhizon aus dem 90 mm-Horizont zeigt um 12.10 Uhr eine Chloridkonzentration von  $247 \, mmol/L$ , während nur 50 Minuten später eine Konzentration von  $79 \, mmol/L$  vorliegt. Die Konzentration nimmt somit um den Faktor 3 ab.

Um 13:00 Uhr ist der Profilverlauf deutlich verändert. Der Wasserstand über der Lokation beträgt nun etwa  $400 \, mm$ . Rechts oben in der Abbildung 96 ist zu erkennen, dass die untere Hälfte des Profiles nach oben gewölbt ist.

Um eine solche Form nachzubilden erfordert die Modellierung die Annahme eines Ausstromes aus dem Sediment zur Oberfläche. Die Chloridkonzentration in 130 mm-Tiefe ist dabei von 98 mmol/L auf 41 mmol/L gesunken. Es ist also wahrscheinlich Grundwasser aufgestiegen. Diese Profilform lässt sich nur im unteren Bereich ansatzweise modellieren. Es ergibt sich eine Abstandsgeschwindigkeit von 29,75cm/Jahr, was einem Ausstrom von 297,  $5L/m^2Jahr$  entspricht.

Das oberste Rhizon liefert um 13:00 Uhr Chloridkonzentrationen von  $399 \, mmol/L$ , während im Überstandswasser eine Konzentration von  $403 \, mmol/L$  vorliegt.

In der Abbildung 96 ist unten links das Porenwasserprofil für den Zeitpunkt 15:00 Uhr dargestellt (Hochwasser). Der Wasserstand beträgt etwa 1000 mm. Auch hier kann mit dem verwendeten Modell das Profil nicht vollständig nachgezeichnet werden. Die Konzentration aus 50 mm-Tiefe ist höher als das Modell vorhersagt. Während im oberen Bereich die Profilform auf ein Eindringen von Chlorid aus dem Überstandswasser hindeutet, ist der untere Bereich dominiert von einer Profilform, die auf einen Ausstrom hindeutet. Hier liegt somit eine Mischform vor. Der laut dem Modell geschätzte Ausstrom beträgt etwa 297 $L/m^2 Jahr$ .

Nachdem die Lokation ZR5 wieder trocken gefallen ist, wird um 17:30 Uhr ein weiteres Mal beprobt. Die Ergebnisse sind in der Abbildung 96 unten rechts dargestellt. Auch dieses Profil ist nicht komplett mit dem Modell darstellbar. Die beste Annäherung liefert einen Grundwasserausstrom von etwa  $477L/m^2Jahr$ .

Insgesamt ähneln sich die Profile, die während und nach der Flut aufgenommen wurden. Die Profilkurve vor der Flut ist dagegen geprägt von erhöhten Chloridkonzentrationen im Tiefenbereich zwischen 40 und  $100 \, mm$ .



Abbildung 96: Modellierung der Konzentrationsprofile an der Lokation ZR5 vom 14.08.2007. Das verwendete Modell kann nur die drei untersten Porenwasserkonzentrationen im Ansatz nachbilden. Oberflächennah ist der Einfluss des stark chloridhaltigen Überstandswasser dominierend. Die Rahmenbedingungen bei dieser Messreihe sind: Um 12:10 Uhr ist die Flut noch etwa 200 Meter entfernt. Um 13:00 Uhr beträgt der Wasserstand 400mm. 15:00 Uhr zeigt den Zustand während des Hochwassers. 17:30 Uhr ist das Arbeitsgebiet wieder trocken gefallen.

### 3.9. Abhängigkeit der Porenwasserzusammensetzungen

Kieselsäure und Chlorid: Stellt man die gemessenen Porenwasserkonzentrationen der jeweiligen Lokationen gleichzeitig dar, so ist häufig eine zusammenhängende Entwicklung zu erkennen. Nimmt zum Beispiel der Chloridgehalt mit zunehmender Tiefe ab, steigt die Konzentration von Kieselsäure oft an. Dies ist ein weiterer Hinweis auf die Quelle der Kieselsäure. Es deutet darauf hin, dass die Kieselsäure mit dem austretendem Grundwasser aus der Tiefe nach oben transportiert wird.

Diese Eigenschaft wurde auch in der Arbeit von Kurtz (2004) erwähnt. Im folgenden Kapitel werden einige der typischen Lokationen auszugsweise dargestellt und die Ergebnisse erläutert. Betrachtet werden dabei die Lokationen WP12, WP13 und WP14, sowie die entsprechenden Tiefenbeprobungen.

In der Abbildung 97 sind einige dieser Profile aus Lokation WP12 dargestellt. Die Porenwasserprofile dieser Lokation sind stark von austretendem Grundwasser beeinflusst. Chlorid wird massiv ausgewaschen und Kieselsäure in großer Menge freigegeben.

Am 09.12.2005 ist die gegenläufige Entwicklung besonders gut zu sehen. Während die Chloridkonzentration mit zunehmender Sedimenttiefe deutlich geringer wird, nimmt die Kieselsäurekonzentration mit der Tiefe zu. Die  $Cl^{-}$ -Konzentration im Überstandswasser hat einen Wert von  $125 \, mmol/L$  und ist somit stark vom Grundwasseraustritt in der näheren Umgebung beeinflusst. Die oberen Rhizone liefern Werte um etwa  $250 \ mmol/L$ . Der Einfluss der gerade abgeflossenen Flut ist noch erkennbar. Im untersten Rhizon (262 mm)ist der Chloridgehalt auf unter  $20 \, mmol/L$  gesunken. Bis in eine Tiefe von  $183 \, mm$  verläuft die Chloridabnahme relativ linear. Zwischen den Horizonten  $183\,mm$  und  $262\,mm$ kommt es zu einem starken Sprung im Verlauf. Die Werte fallen von knapp 330 auf  $19 \, mmol/L$ . Gleichzeitig hat die Kieselsäure im Überstandswasser eine Konzentration von 78  $\mu mol/L$  und nimmt mit größerer Sedimenttiefe langsam zu. Die Werte bewegen sich zwischen 110 und  $173 \,\mu mol/L$ . Zwischen 183 und  $262 \,mm$  Tiefe kommt es ebenfalls zu einem Konzentrationssprung. In einer Tiefe von  $262\,mm$  ist eine Kieselsäurekonzentration von  $238 \,\mu mol/L$  im Porenwasser vorhanden. Im Sediment verlaufen die Profile an diesem Messtag für Chlorid und Kieselsäure in diesem Abschnitt des Arbeitsgebietes gegenläufig.

Betrachtet man die Daten vom 18.01.2006 fällt auf, dass die Chloridkonzentrationen im oberen Bereich einen anderen Verlauf zeigen als am 09.12.2005. Bis in eine Tiefe von 88 mm nimmt der Chloridgehalt ab. Der 108 mm-Horizont bildet ein Maximum mit einem Cl-Wert von 211 mmol/L. Die tieferen Rhizone lieferten wieder Porenwasser mit geringeren Chloridkonzentrationen. Sowohl an der Oberfläche als auch im tieferen Sediment gibt es eine Chloridsenke. Gleichzeitig ist der Verlauf der Kieselsäurekonzentration ähnlich dem vom 09.12.2005: Geringere Konzentrationen nahe der Oberfläche und mit zunehmender Tiefe steigende Werte.

Die Daten vom 15.02.2006 zeigen nochmal veränderte Profilformen. Der Chloridgehalt ist wieder von einem Maximum geprägt. Dieses findet sich oberflächennah in einer Tiefe von 26 mm und ist deutlich schmaler ausgeprägt. Ab dem 68 mm-Horizont nimmt die Konzentration stark ab und sinkt von 217 auf 23 mmol/L. Auch der Verlauf der Kieselsäurewerte zeigt eine andere Form. Es ist ebenfalls ein Maximum ausgebildet, welches



Abbildung 97: WP12: Abhängigkeit von Kieselsäure und Chlorid im stark vom Grundwasser beeinflussten Bereich

sich in einer Tiefe von  $183 \, mm$  mit einer Konzentration von  $310 \, \mu mol/L$  befindet. Der unterste Horizont liefert wieder Werte, die um knapp  $50 \, \mu mol/L$  geringer liegen.

Die Abbildung 98 zeigt ausgewählte Verläufe wie sie an dieser Lokation in größeren Sedimenttiefen typisch sind. Deutlich erkennbar ist wieder die Gegenläufigkeit beider Konzentrationsprofile. Steigt die Chloridkonzentration an, so fällt die von Kieselsäure ab. Schwankungen der Profilform, wie sie in der Abbildung 97 auftreten, sind geringer ausgeprägt.

Es ist zu beachten, dass die Chloridkonzentrationen sich an dieser Lokation und dieser Tiefe im Bereich von 0 bis  $10 \, mmol/L$  bewegen. Der Maßstab wurde entsprechend angepasst. Auffallend ist, dass die Kieselsäurewerte nochmals weiter ansteigen.  $742 \, \mu mol/L$  wurden am 24.01.2007 als höchste Konzentration erfasst. Dieser Wert stellt auch die höchste Konzentration der gesamten Geländearbeit dar.

Die Verläufe der Kieselsäureprofile im weniger stark vom Grundwasser beeinflusstem Bereich werden im Folgenden kurz skizziert. Die Abbildung 99 zeigt Beispiele von der Lokation WP13. Wie schon im Kapitel 3.6 dargestellt, ist der Verlauf der Chloridgehalte in dieser Zone wesentlich weniger vom Grundwasserausstrom beeinflusst. Die Konzentrationen nehmen mit zunehmender Tiefe langsam ab, gleichzeitig steigt der Kieselsäuregehalt langsam an. Intensive Schwankungen mit der Ausbildung von Maxima treten hier nicht mehr auf. Auffallend ist aber, dass die Kieselsäurewerte insgesamt viel höher liegen. Bewegten sich die Werte an der Lokation WP12 noch zwischen 149 und 538  $\mu mol/L$ Kieselsäure in den oberen 262 mm, so liegen die Werte hier höher. Am 22.02.2007 wurde nahe der Sedimentoberfläche eine Konzentration von 176  $\mu mol/L$  erfasst. Es folgt auf den nächsten Millimetern eine konstante Zunahme bis auf einen Wert von 214  $\mu mol/L$ . Anschließend kommt es zu einem Konzentrationssprung. Auf den folgenden 79 mm nimmt der Kieselsäuregehalt um knapp 200  $\mu mol/L$  zu. Auch die Profile der anderen Messtermine zeigen an dieser Stelle einen Konzentrationssprung an.



Abbildung 98: WP12T: Abhängigkeit von Kieselsäure und Chlorid in größeren Sedimenttiefen im stark vom Grundwasser beeinflussten Bereich

Am 24.04.2007 sind die Kieselsäurewerte oberflächennah deutlich verringert, gleichzeitig sind aber auch die Chloridwerte um etwa  $50 \, mmol/L$  höher. Daraus kann geschlossen werden, dass an diesem Messtag eine verringerte Ausstromrate vorlag.

In der Abbildung 100 sind nun einige Porenwasserprofile dargestellt, die aus der Tiefenbeprobung an der Lokation WP13T gewonnen wurden. Der Einfluss durch Oberflächenwasser ist in dieser Tiefe gering. Erneut wird deutlich, dass der Grundwasserausstrom noch einen Einfluss hat. Die Chloridprofile zeigen, wie schon zuvor beschrieben, eine weitere Abnahme in der Konzentration mit zunehmender Tiefe. Interessant ist, dass die Kieselsäurewerte insgesamt nur relativ gering mit zunehmender Tiefe ansteigen. Im  $300 \, mm$ -Horizont sind die Si-Gehalte schon bei etwa  $550 \, \mu mol/L$  angelangt. Zum Vergleich: Die Kieselsäurekonzentration in einer Tiefe von  $105 \, mm$  liegt am 11.04.2007 bei etwa  $310 \, \mu mol/L$ . In den Tiefen 500 und  $600 \, mm$  ist eine kleine Senke in der Konzentration zu erkennen. Die Werte liegen dabei zwischen 500 und  $600 \, \mu mol/L$ . Ursachen für diese verringerten Konzentrationen in diesem Bereich sind nicht klar. Denkbar sind ein erhöhter Verbrauch in dieser Lage oder das Eindringen von kieselsäurearmen Wasser von der Seite oder der Oberfläche.

In der Abbildung 101 sind einige Kieselsäure- und Chloridporenwasserprofile gegeneinander dargestellt, die an der Lokation WP14 gewonnen wurden. Der geringe Grundwassereinfluss wird erneut durch die hohen Chloridkonzentrationen bestätigt. In diesen Diagrammen wird der Zusammenhang zwischen Chlorid und Kieselsäure sehr gut sichtbar. Die Profilverläufe folgen meist genau gegensätzlichen Richtungen.

Am 04.04.2006 sind im Überstandswasser Chloridwerte mit  $421 \, mmol/L$  gemessen worden. Gleichzeitig liegen die Kieselsäurewerte bei  $74 \, \mu mol/L$ . Die Porenwasserproben nehmen für Chlorid relativ kontinuierlich von 330 auf  $299 \, mmol/L$  ab. Die Kieselsäurekonzentrationen sind an diesem Messtag innerhalb des Sediments deutlich höher kon-



Abbildung 99: WP13: Abhängigkeit von Kieselsäure und Chlorid in der Mischzone



Abbildung 100: WP13T: Abhängigkeit von Kieselsäure und Chlorid in der Mischzone

zentriert als im Überstandswasser. Der Wert des ersten Rhizones in  $12 \, mm$  Tiefe liegt bei  $419 \, \mu mol/L$ . In den folgenden Rhizonen nehmen diese Konzentrationen wieder ab. Der Horizont in  $105 \, mm$  Tiefe bildet dabei ein Minimum mit  $361 \, \mu mol/L$ . Im Folgenden steigt die Konzentration weiter an. Das Porenwasser aus  $262 \, mm$  Tiefe enthält eine kieselsäurekonzentration von  $485 \, \mu mol/L$ . Auffallend ist am 04.04.2006 die Chloridprobe aus dem  $43 \, mm$  tief gelegenem Rhizon. Es zeigt sich eine Konzentrationssenke. Die gemessenen Chloridwerte liegen etwa  $30 \, mmol/L$  niedriger als in den benachbarten Lagen. Das Kieselsäureprofil zeigt an dieser Stelle ebenfalls eine leichte Abnahme in der Konzentration ( $11 \, \mu mol/L$  weniger als in den Nachbarschichten). Warum hier nicht die typische gegenläufige Entwicklung vorliegt ist unklar. Die Konzentrationsverringerung des Chlorids beruht auf einer Verdünnung. Die Chloridwerte in diesem Fall entsprechen der Konzentration, wie sie zeitgleich auch in der Tiefe von  $262 \, mm$  gemessen wurde. Dort liegen die Kieselsäurewerte aber im Bereich von  $480 \, \mu mol/L$ . Wenn also tieferes Wasser für die Verdünnung verantwortlich ist, warum ist dann der Kieselsäuregehalt kaum, bzw. in die "falsche" Richtung verschoben.

Betrachtet man die anderen Diagramme der Abbildung 101 so wird deutlich, dass Schwankungen in den Profilen häufig auftreten. Diese sind aber immer in den oberen Sedimentlagen zu finden. Unterhalb von 183 mm treten keine Schwankungen mehr auf.

Die Abhängigkeit der chemischen Zusammensetzung der Profile ist am 27.07.2006 gut zu erkennen. In einer Tiefe von 43 mm liegt eine Chloridkonzentration von 267 mmol/Lvor und bildet damit ein ausgeprägtes Minimum. Auch die benachbarten Porenwasserproben folgen dieser Entwicklung. Somit ist ein einzelner Messfehler unwahrscheinlich. Gleichzeitig zeigen die Kieselsäurekonzentrationen ein Maximum im Porenwasserprofil. Dieses Maximum befindet sich ebenfalls in 43 mm Tiefe und liegt bei  $455 \mu mol/L$ .

Am 24.01.2007 zeigt sich im Profil direkt an der Oberfläche ein ausgeprägtes Maximum. Sowohl das Überstandswasser als auch die oberste Porenwasserprobe aus 12 mmTiefe liefern sehr hohe Kieselsäurekonzentrationen. Beide Werte liegen dabei im Bereich von über  $420 \mu mmol/L$ . In den tieferen Lagen ist der Kieselsäureverlauf wieder langsam ansteigend. Die aus dem Diagramm ersichtliche Zunahme der Chloridkonzentration ist ebenfalls interessant. Insgesamt sind die Chloridwerte an diesem Messtag jedoch geringer, als an den vorherigen Beprobungsterminen. Die Zunahme beträgt knapp 50 mmol/Lauf der 262 mm langen Profilstrecke. Dies sind die geringsten Chloridwerte, die während der Kampagne an dieser Lokation erfasst wurden. Auch die Tiefenproben der Lokation WP14T zeigen für dieses Datum ungewöhnlich niedrige Werte (in 700 mm Tiefe eine Chloridkonzentration von 355 mmol/L). Eine Verdünnung durch Niederschlag kann ausgeschlossen werden, da es an diesem Tag nicht geregnet hat.

In der Abbildung 102 sind einige der Tiefenprofile dargestellt, die an der Lokation WP14T gewonnen wurden. Die Kieselsäuregehalte sind hier sehr hoch konzentriert. Die Werte erreichen z.B. am 22.02.2007 bis zu  $683 \,\mu mol/L$  in einer Sedimenttiefe von  $700 \,mm$ . Die anderen Messwerte bewegen sich im Bereich von 402 bis  $660 \,\mu mol/L$ . Dabei ist die Zunahme mit steigender Sedimenttiefe verknüpft. Allerdings sind diese Zunahmen nicht vollkommen linear, Schwankungen im Verlauf sind zu erkennen. Das Profil am 22.02.2007 fällt auf. Die Konzentrationen der Kieselsäure oberhalb vom  $600 \,mm$ -Horizont, als auch unterhalb dieses Horizontes sind um 50 bzw.  $70 \,\mu mol/L$  höher konzentriert.



Abbildung 101: WP14: Abhängigkeit von Kieselsäure und Chlorid, in Tiefen kleiner als  $262\,mm$ 



Abbildung 102: WP14T: Abhängigkeit von Kieselsäure und Chlorid, in Tiefen größer als  $400 \, mm$ .

# 4 Diskussion

# 4.1. Ausstrom im Arbeitsgebiet

# 4.1.1. "Sand boil"-Verteilung im Gelände

Die in der Abbildung 26 im Ergebnisteil dargestellten blauen Punkte markieren die an unterschiedlichen Tagen kartierten Positionen der "sand boils". Die Zeitdauer der Positionsüberwachung der "sand boils" erstreckt sich dabei über mehrere Jahre. Daher sind einzelne "sand boils" mehrfach erfasst worden, jedoch mit variierenden GPS-Positionen. Die Ungenauigkeit des verwendeten Garmin Etrex Gerätes beträgt je nach Satellitenstatus etwa 10 m. Dennoch ist festzustellen, dass die Verteilung der Austrittsstellen im Arbeitsgebiet sehr stabil ist und sich örtlich Gruppen von "sand boils" finden.

Ursache für die Bildung von "sand boil"-Gruppen ist der strukturelle Aufbau im tieferen Sediment. Die Sondierungen und die Ergebnisse von Scharf (2007), Kurtz (2004) und Linke (1979) zeigen wechselnde Verhältnisse und Lagerungen der stauenden Kleieschichten an. Diese siltigen Lagen sind gebietsweise großflächig ausgedünnt, bzw. nicht vorhanden und somit lokal leicht vom Grundwasser zu durchdringen. Des Weiteren zeigt sich häufig ein lateral wechselhafter Aufbau, der den Wasseraustritt unterirdisch kanalisiert. Ist die stauende Lage "durchbrochen", ist ein erneutes Verschließen im tieferen Sediment unwahrscheinlich, da der Ausstrom nicht zum Stillstand kommt. Eine schematische Darstellung der Sedimentverhältnisse ist in der Abbildung 104 dargestellt.

Die Sondierungen des Sedimentes mit der Pürkhauer-Sonde zeigen die starke Variabilität in der Verteilung der Kleielage. Innerhalb von nur wenigen Metern in horizontaler Richtung verändert sich der Abstand zwischen der Sedimentoberkante und der Kleieschicht sehr stark. Teilweise ist diese Sedimentlage auch gar nicht mehr erfasst worden. Ein genaue Aussage darüber ist jedoch nicht möglich, da die Sondierung nur bis in eine Tiefe von 1000 mm erfolgte. Die von Kurtz (2004) und Linke (1979) beschriebene Torfschicht im Untergrund wurde nicht bestätigt.

Es gibt somit einen Zusammenhang mit der Mächtigkeit der stauenden Schicht und der Anzahl der "sand boils". Scharf (2007) zeigt in ihrer Arbeit, dass es eine erhöhte Anzahl gibt, wenn die kleiig-tonige Schicht dünner als 250 mm ist.

Eine mögliche Ursache für die beobachteten Verlagerungen von einzelnen Austrittsstellen ist die Akkumulation von diversem Material im "sand boil". Dies behindert oberflächennah den Ausstrom soweit, dass sich neue, leichtere Wegsamkeiten ausbilden. Denkbar ist dabei, dass während der Phase des maximalen Wasserstandes, der ja ein Minimum an aktiven Grundwasserausstrom bewirkt, die Wegsamkeit kollabiert und somit versiegt. Dass ein Anstieg des Widerstandes im Ausstrom neue Wegsamkeiten bewirken kann, konnte bei den Kammermessungen beobachtet werden.

Durch die Einfassung mittels einer vollständig verschlossenen Kammer kann ein "sand boil"-Ausstrom versiegen. Der Ausstrom an benachbarten "sand boils" nimmt dann deutlich zu. Dies ist ein Hinweis darauf, dass sich der Wasserstrom im Untergrund teilweise gabelt und lokal die gleichen Wegsamkeiten nutzt. Es ist vergleichbar mit dem Prinzip der "kommunizierende Röhren".

Die Abbildung 103 zeigt eine Einlagerung von organischem Material im Austrittskanal.



Abbildung 103: Akkumulation von diversem Material im Inneren von "sand boil".

Dabei handelt es sich überwiegend um Algen, aber auch Holz und tote Strandkrebse sind enthalten. Innerhalb des Kanals kommt es dann teilweise zu Verklumpungen dieses Materials mit dem Sediment.

Bei Untersuchungen von Austrittskanälen großer "sand boils" wurde des Weiteren festgestellt, dass die stauende Kleieschicht zwar vorhanden, aber durchbrochen ist. So konnten zum Beispiel faustgroße Öffnungen ertastet werden, die zu einer deutlichen Kanalisation des ausströmenden Grundwassers führen. Die Ursache für die natürliche Ausbildung dieser Lücken ist unklar. Während der Geländearbeit konnte festgestellt werden, dass die Beschädigung der Kleieschicht durch Grabungen oder Sondierungen zur Ausbildung von neuen "sand boils" führen kann.

#### 4.1.2. Ausstrommessungen an "sand boils"

Bei der Untersuchung des Ausstromes lag das Augenmerk sowohl auf den lang-, als auch auf den kurzfristigen Veränderungen des Volumenstroms aus den "sand boils".

Hinweise auf die langfristige Entwicklung liefern die Ausstrommessungen mit dem "Leetype"-System, während die kurzfristigen Ausstromvariationen mittels Sensortechnik erfasst wurden.

**Ausstrommessung nach Lee (1977)** Die Ausstrommessung nach Lee (1977) besticht durch ihre einfache Durchführung. Sie erfasst den Volumenstrom nur punktuell und zeigt dabei nicht die Variabilität des Ausstromes. Vorteilhaft ist, dass ohne großen technischen Aufwand zahlreiche Messungen zeitgleich durchgeführt werden können. Die Abweichung zwischen dieser Messmethode und automatischen Messmethoden wird im allgemeinen als gering beschrieben (Taniguchi et al., 2003a).

Im Rahmen dieser Arbeit wurden während des Niedrigwassers Volumenströme zwischen 40 und  $1800 \, mL/min$  erfasst. Die Ergebnisse der Ausstromraten von Scharf (2007) liegen zwischen 300 und  $1400 \, mL/min$  und von Kurtz (2004) zwischen 40 und  $1240 \, mL/min$ .

Eine große "sand boil"-Gruppe wurde während der Ausstrommessungen am 23. und

24.02.2007 erfasst. Der Minimalausstrom lag am 23.02.2007 bei 10,5 und der maximale bei 1800 mL/min. Am 24.02.2007 lag der Minimalausstrom bei 50 und der maximale bei 1775 mL/min. Die durchschnittliche Ausstromrate betrug am 23.02.2007 610,7 und am 24.02.2007 645,9 mL/min. Wie die Ergebnisse in Tabelle 7 zeigen beträgt die Differenz des Gesamtausstromes weniger als 0,500 mL/min. Starke Veränderungen von einzelnen Ausstromraten wurden nicht registriert. Diese geringe Streuung des Gesamtvolumenstromes deutet auf die Stabilität des Systems hin. Innerhalb von 24 Stunden blieb der hydrostatische Druck konstant und alle "sand boils" dieses Areals unterlagen den selben Rahmenbedingungen.

Bemerkenswert ist, dass mit zunehmender Entfernung zur Küstenlinie keine klare Tendenz zu abnehmenden Ausstromraten zu erkennen ist. Solche Zusammenhänge werden unter anderem von Smith und Zawadzki (2003) sowie von Bokuniewicz und Pavlik (1990) beschrieben. In Modellen wurde bestätigt, dass in homogenen Aquiferen die Ausstromraten mit zunehmendem Abstand zur Uferlinie in Seen exponentiell abnehmen (Fukuo und Kaihotsu, 1988; McBride und Pfannkuch, 1975). Ausnahmen von dieser Regel werden in heterogenen Aquiferen beobachtet und beschrieben (Connor und Belanger, 1981; Woessner und Sullivan, 1984; Cable et al., 1997).

Die Reihenfolge der Messung und der zeitliche Abstand zum nächsten Hochwasser war an beiden Tagen identisch. Somit sollte gewährleistet werden, dass jede Ausstrommessung die gleichen Rahmenbedingungen wie am Vortag hat. Aufgrund der großen Anzahl der Messungen und des gezeitenabhängigen Arbeitsfeldes konnten keine Mehrfachmessungen erfolgen. Um den von Shaw und Prepas (1989) beschrieben Effekt des Rückstaus im Wassersammelschlauch zu umgehen, wurde das Zeitintervall der Messung so kurz gewählt, dass noch ausreichend Volumen frei blieb.

Eine geringe Varianz der Volumenströme innerhalb kurzer Zeiträume zeigt auch die Arbeit von Scharf (2007). Die Schwankungen, die sich während eines Zeitraumes von einigen Wochen ergeben, sind klar ersichtlich. Die Ausstromentwicklung verläuft teilweise gegenläufig und teilweise parallel, so dass kein Muster zu erkennen ist. Dabei wurde festgestellt, dass die Schwankungen an den verschiedenen "sand boils" unterschiedlich groß ausfallen. Bei diesen Messungen wurde aber nicht der zeitliche Abstand zum nächsten Hochwasser beachtet.

Erklärungen, warum es zu Veränderungen im Ausstrom kommt, sind in mehreren Aspekten zu suchen. Zu betrachten sind dabei Änderungen, die während des Tidezykluses auftreten und Änderungen, die über längere Zeiträume wirksam sind.

Treibende Kraft für den Ausstrom ist der hydrostatische Druck, der vom gespannten Grundwasserleiter unter dem Arbeitsgebiet ausgeht. Dieser Druck wird ebenfalls von äußeren, variablen Parametern beeinflusst. Zu nennen sind dabei: Die Grundwasserneubildungsrate, Schwankungen des Luftdruckes und der Einfluss durch die Gezeiten.

Das Zusammenspiel von Druckspiegelhöhe und Tide wird auch von Chanton et al. (2003) beschrieben.

Die Grundwasserneubildungsrate ist eine Schlüsselkomponente bezüglich des SGD. Geringe Neubildung impliziert einen schwachen SGD, eine hohe Neubildung einen starken SGD (Smith und Nield, 2003). Durch den sandig/kiesigen Aufbau des Hinterlandes, und die dadurch induzierte hohe Fließdynamik, ist im Arbeitsgebiet die Grundwasserneubildung relativ hoch. Sie beträgt 200 bis  $400 \, mm/J$  (NLFB, 2005) und ist die Ursache für den ausgedehnten advektiven und diffusiven Ausstrom im Arbeitsgebiet.

Die äußeren Einflussfaktoren auf den SGD werden in der Literatur sehr unterschiedlich bewertet.

Die Arbeit von Kaleris et al. (2002) besagt, dass der Einfluss der Grundwasserneubildung wenig Einfluss auf die Dynamik des Ausstromes in der Eckernförder Bucht hat. Sie zeigen, dass der hydrostatische Druck nicht von kurzfristigen saisonalen Änderungen im Niederschlag beeinflusst ist.

In der Arbeit von Cable et al. (1997) wird der Einfluss der Gezeiten als untergeordnet beschrieben. Hier sind es die langfristigen Veränderungen, die direkt mit der Höhe des Grundwasserspiegels zusammenhängen, welche den Grundwasseraustritt beeinflussen.

Einen direkten Zusammenhang zwischen Tide und Ausstrom hat Lee (1977) in Beaufort, NC, U.S.A. nachgewiesen. Er zeigt, dass die Ausstromraten im Küstenbereich während des Niedrigwassers deutlich erhöht sind. Auch die Arbeit von Garrison et al. (2003) bestätigt einen solchen Zusammenhang. Sie stellten einen maximalen SGD während des niedrigsten Wasserstandes fest und begründen dies mit dem hydraulischem Gradienten.

**Gezeitenabhängigkeit des Ausstromes:** Die Gezeitenabhängigkeit des Volumenstromes ist durch die sensorgestützten Ausstrommessungen im Rahmen dieser Arbeit bestätigt worden.

Dabei wurden jeweils zu Beginn und zum Ende der Wasserüberdeckung eine kurzfristige, deutliche Zunahme des Ausstromes erfasst (siehe Kapitel 3.1.3). Solche Peaks sind in der bekannten Literatur nicht beschrieben worden. Dies zeigt, wie wichtig die kontinuierliche Datenerfassung bei SGD-Messungen ist, um die Gesamtbilanz besser abschätzen zu können.

Die Ursache für die Ausbildung eines Peaks im Ausstrom ist ein stark ansteigender hydrostatischer Druck im Aquifer. Ein Zusammenhang zwischen Tide und Druckspiegelhöhe wurde auch von Oberdorfer et al. (2007) bestätigt. Dieser beruht wahrscheinlich auf einem Druckanstieg im Salzwasserkeil, der sich unterhalb der Ausstromstellen befindet. Das schwerere Salzwasser liegt dabei keilförmig unterhalb des Aquifers. Das leichtere Süßwasser schwimmt auf dieser Schicht auf und fließt in Richtung offene See (Johannes, 1980). Die Salzwasserintrusion ist dabei turbulenzarm und die Schichten bleiben voneinander getrennt und Mischungstendenzen sind ignorierbar (Schröder und Zanke, 2003).

Als Folge kommt es zu einer Druckzunahme im gespannten Aquifer. Dieser erhöhte Druck wird durch eine gesteigerte Ausschüttung von Grundwasser aus dem "sand boil" kompensiert. Somit wird die Ästuarhydraulik maßgeblich durch die Gezeiten beeinflusst. Ein Schema dieses Prozesses ist in der Abbildung 104 dargestellt.

Die Ursache für den verstärkten Ausstrom kurz vor dem Ende der Wasserüberdeckung ist vermutlich folgende: Während der Flut wird der Ausstrom des Grundwassers durch den ungünstigen hydraulischen Gradienten eingeschränkt. Das Wasser staut sich geringfügig. Aufgrund des Rückzuges der Flut steigt der Gradient wieder an und die Ausschüttung verstärkt sich kurzzeitig bis der Überdruck wieder abgebaut ist.

Eine Beobachtung, die den unmittelbaren Einfluss des auflaufenden Wassers auf die


Abbildung 104: Schematische Darstellung der porenwasserbeeinflussenden Faktoren im Sahlenburger Watt. Modifiziert nach Burnett et al. (2003).

Ausstromraten bestätigt, wurde von Kurtz (2004) gemacht. Bei einem Versuch den Ausstrom während einer Überflutung zu erfassen, blieb aufgrund von starkem ablandigen Wind die eigentliche Überflutung aus. Während dieser Messung sind keine Peaks im Ausstrom erfasst worden, sondern ein konstanter Ausstrom.

Das deutliche Minimum des Ausstromes während des höchsten Wasserstandes ist mit der Druckspiegelhöhe des gespannten Aquifers zu erklären. Wie in Kapitel 3.2 gezeigt liegen die gemessenen Druckspiegelhöhen im Arbeitsgebiet zwischen 110 und 415 mm. Bei einem Wasserstand über dieser Marke ist ein Stillstand oder eine Umkehr des Ausstromes zu erwarten (Chanton et al., 2003). Dies zeigen auch die Modellierungen von Schankat (2009).

Der beständige Grundwasserausstrom während der Überflutung zeigt, dass die Druckspiegelhöhen über dem aktuellen Wasserstand liegen. Der höchste Wasserstand liegt im Bereich der überwachten "sand boils" bei etwa 500 bis 700 mm. Die tatsächliche Druckspiegelhöhe muss also während der Überflutung ansteigen.

Nicht untersucht wurde im Rahmen dieser Arbeit wie sich die Ausstromverhältnisse ändern, wenn das mittlere Hochwasser deutlich höher ausfällt. Dies ist sowohl von den astronomischen Gegebenheiten als auch vom jeweiligen Wetter abhängig. Im März 2007 wurde zum Beispiel im benachbarten Cuxhaven während des Orkanes "Orkun" ein Wasserstand von 2, 28 m über dem normalen Hochwasser gemessen. Ob sich in solchen extremen Situationen der Grundwasseraustritt umkehrt oder deutlich verstärkt, wurde nicht erfasst.

Die großen Unterschiede der gemessenen Druckspiegelhöhen, mit Schwankungen von bis zu 48% auf einer Länge von 10 m, erklären sich daraus, dass es unterhalb der Geländeoberkante verschiedene Druckstufen im Sediment gibt. Untersuchungen von Linke (1979), Kurtz (2004) und Scharf (2007) zeigen, dass es im Arbeitsgebiet verschiedene stauende Lagen gibt. Durch die Verschachtelung dieser Schichten und den unterschiedlichen Ausstromvolumina der "sand boils" sind die jeweiligen Druckverhältnisse im Aquifer stark voneinander abweichend. Diese Zusammenhänge sind ebenfalls schematisch in der Abbildung 104 dargestellt. Einzelne dieser Druckstufen werden durch stärker fördernde "sand boils" mehr entlastet. Unterschiedliche Permeabilitäten wirken sich auf die Druckspiegel aus (Smith und Nield, 2003) und haben somit einen maßgeblichen Anteil an den räumlich variierenden Ausstromraten.

Effekte wie die Reibung im Rohr bzw. Schlauch wurden nicht berücksichtigt, da sie im Rahmen der Messgenauigkeit keine Rolle spielen. Einfluss auf die Messung kann auch der Filter des Standrohres haben. Dieser kann beim Durchdringen der stauenden Schichten von feinem Sediment zugesetzt werden, so dass dieser nach jeder Messung gründlich gereinigt wurde. Ein Indiz für die Durchlässigkeit der Filterstrecke war die Geschwindigkeit des Wasseraufstieges im Messschlauch.

Nicht berücksichtigt bei den Messungen der Druckspiegelhöhen wurden wechselnde atmosphärische Drücke an den verschiedenen Beprobungsterminen. Laut Hölting (1996) bewirkt eine Luftdruckveränderung von 1 mm eine Grundwasserspiegelverschiebung von bis zu 5 mm.

Eine weitere mögliche Ursache für gesteigerten Ausstrom sind Kompressionsprozesse im Sediment, die durch die Auflast des steigenden Wasserstandes induziert werden. Dass der Untergrund durch die steigende Auflast komprimierbar ist, wird durch die Anwesenheit von Luft bzw. Gas im Sediment bestärkt. An einigen Stellen wurde während der Sondierungsarbeiten die stauende Schicht durchstoßen. Danach kam es vereinzelt zum Austritt von Gasblasen mit einem Schwefelwasserstoffgeruch. Messungen diesbezüglich wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt. Die Bildung von Schwefelwasserstoff im Sediment ist umfassend belegt worden (Schulz, 2000).

Unmittelbar nach dem Beginn der Überflutung ist eine Entlüftung des Sedimentes zu beobachten. Dies gilt auch für die Bereiche mit starkem SGD-Einfluss. Die Flächen in unmittelbarer Nähe von "sand boils" sind deutlich weniger betroffen. Eine vollständige Entwässerung des Sedimentes wird durch den Grundwasseraustritt verhindert.

Insbesondere in den sandigen Bereichen des Watt sind zahlreiche Luftaustritte zu beobachten. Bei diesem Prozess dringt stark chloridhaltiges Seewasser in das Sediment ein. Es kommt zu einer Rezirkulation. Unklar ist, wie tief die luftgefüllten Bereiche reichen.

#### 4.2. Porenwasserprofile

Im Zuge dieser Arbeit wurden zahlreiche Porenwasserprofile aufgezeichnet. In den drei verschiedenen Zonen (viel, mittel und sehr wenig Grundwasser) sind insbesondere für die Chloridmessungen jeweils ganz typische Profilformen entstanden. In der Abbildung 105 sind Beispiele der jeweiligen Chloridprofile im Bezug auf den Küstenabstand dargestellt. Hier ist der Zusammenhang zwischen Chloridkonzentration und Küstenentfernung / SGD-Einfluss deutlich sichtbar. Abbildung 105a zeigt dabei Ergebnisse der Rhizonenplatten WP12, WP13 und WP14. Es wird nochmals deutlich, dass die küstennahen, stark Grundwasser beeinflussten Profile sowohl vom Überstandswasser als auch vom Grundwasser beeinflusst sind (WP12). Mit zunehmender Entfernung zur Küstenlinie wird der Einfluss des Überstandswassers geringer (WP13). An der Lokation WP14 ist an der Sedimentoberfläche kein signifikater Einfluss des austretenden Grundwassers mehr sichtbar.

Die Abbildung 105b zeigt die entsprechenden Tiefenprofile der bezeichneten Lokatio-



Abbildung 105: Chloridkonzentrationen im Porenwasser in Bezug auf den Küstenabstand. WP12 liegt in der Zone mit starkem SGD, WP13 in der Mischzone und WP14 in der Zone mit geringem SGD-Einfluss.

nen. In diesen Tiefen ist der Einfluss des Überstandswassers nur noch gering. An der Lokation WP12 ist der dominierende Einfluss des Grundwassers anhand der insgesamt sehr geringen Chloridkonzentrationen sichtbar.

WP13 ist noch stark beeinflusst, aber es sind am obersten Rhizon erste Einwirkungen des marinen Überstandswassers zu erkennen.

An der Lokation WP14 ist der Einfluss des marinen Überstandswasser dominierend. Es ist nur eine leichte diffusive Abnahme der Konzentration mit zunehmender Tiefe sichtbar.

Maßgeblich beeinflusst werden die vom SGD beeinflussten Porenwasserprofile durch folgende Faktoren (Burnett et al., 2003; Taniguchi et al., 2003a):

- Konvektion
- Hydraulischer Gradient
- Tidale Pumpe
- Welleninduziert

Diese Einflussgrößen sind ebenfalls in der Abbildung 104 schematisch dargestellt.

Die Prozesse der **Konvektion** werden durch die Dichteunterschiede zwischen süßem Grund- und salzigem Meerwasser angetrieben. In dieser Arbeit spielen diese Prozesse eine wichtige Rolle. Das überwiegend süße und leichte Porenwasser wird durch das dichte und schwere Seewasser teilweise verdrängt (Thorstenson und Mackenzie, 1974). Im Arbeitsgebiet ist dabei nun eine Besonderheit anzutreffen: Die Überdeckung mit Seewasser ist von der Tide abhängig. Die ins Sediment hinein diffundierten Porenwässer werden nach dem Trockenfallen durch den Grundwasserausstrom wieder aus dem Porenraum verdrängt.

Auch der thermische Gradient und der osmotische Druck haben konvektionsgetriebene Transporte zur Folge. Insbesondere der thermale Gradient kann in den Sommermonaten sehr steil ausfallen. Dann sind die Temperaturunterschiede zwischen dem von der Sonne aufgewärmten, auflaufendem Seewasser und dem kalten, durch austretendes Grundwasser kühlem Porenwasser am größten. Während dieser Arbeit wurden Temperaturunterschiede von bis zu 23 °C ermittelt. Einen von den Gezeiten beeinflussten thermalen Gradienten beschreibt auch Rocha (2000) in seiner Arbeit über den Sado Estuar (Portugal).

Im Winter kann es zu starken Abkühlungen kommen. Dabei vereist stellenweise die Sedimentoberfläche in den Gebieten mit starkem SGD.

Die im Arbeitsgebiet beobachteten, lokalen Temperaturschwankungen des ausströmenden Grundwassers deuteten auf die von Taniguchi et al. (2003b) beschriebene Vermischung des SGD mit rezirkuliertem Seewasser hin. Auch die Schwankungen des Chloridgehaltes (zwischen 1, 21 und 15,  $15 \, mmol/L$ ) sind ein Indiz für die Rezirkulation.

Das auflaufende Hochwasser schwankt stark in den Temperaturen. Bei Sonnenschein bringt die Flut bei den entsprechenden Aussentemperaturen kurzzeitig sehr warmes Wasser in das Arbeitsgebiet. Die Temperatur des Überstandswassers fällt dann mit steigendem Wasserstand schnell wieder deutlich ab. Diese Schwankungen wirken sehr schnell auf die oberen Zentimeter des Sedimentes (Rocha, 2000).

Der hydraulische Gradient bestimmt überwiegend die Quantität des Grundwasserausstromes. Aufgebaut und beeinflusst wird dieser durch die geologischen Rahmenbedingungen (Topografie und Grundwasserneubildungsrate). Bei steigendem Wasserstand schwächt sich der Gradient im Arbeitsgebiet deutlich ab und kann sich theoretisch auch umkehren (Schankat, 2009). Somit ist dieser, das Porenwasser beeinflussende Faktor, stark von der Tide abhängig und variabel (Oberdorfer et al., 2007; Mulligan und Charette, 2006).

Die von Smith et al. (2003) beschriebene tidale Pumpe hat sowohl Einfluss auf den hydraulischen Gradienten als auch auf die Rezirkulation von Seewasser. Im Arbeitsgebiet stehen tidale Einflüsse und hydraulischer Gradient in direktem Zusammenhang. Kim und Hwang (2002) beschreiben einen saisonalen Einfluss der Wetterlage auf die tidale Pumpe. Wenn die Grundwasserneubildung in trockenen Zeiten eingeschränkt ist, ist die tidale Pumpe wesentlich weniger effektiv. Das zyklische Wiederauffüllen von trockengefallenem Sediment durch das auflaufende Seewasser und das anschließende erneute Trockenfallen ist ein sehr dynamischer und komplizierter Prozess (Nielsen, 1990).

Das Vorhandensein von Chlorid im ausströmenden "sand boil"-Wasser zeigt auch für das Arbeitsgebiet Rezirkulationprozesse an. Ebenfalls sichtbar ist dieser Prozess in den Porenwasserprofilen, die während einer Überflutung aufgezeichnet wurden. Diese zeigen deutlich das Eindringen von Chlorid in das Sediment. Dadurch kommt es zu einer Vermischung von chloridhaltigem Seewasser und chloridarmen Grundwasser.

Welleninduzierte Einflüsse wurden in dieser Arbeit nicht direkt beobachtet, für solche Messungen waren die Beprobungsfrequenzen zu kurz gefasst. Precht und Huettel (2003) beschreiben als Hauptkraft für den welleninduzierten, gesteigerten Porenwasseraustausch die Druckgradienten, die durch die oszillierenden Bodenwasserströmungen über die Wellenrippel hinweg entstehen. Sie zeigen in ihren Experimenten, dass die diffusive Austauschrate um den Faktor 50 erhöht wird, wenn in flachem Wasser Wellenbewegung vorliegt.

Durch das Trockenfallen der Sedimentoberfläche während des Niedrigwassers variiert in der Zone mit starkem Grundwasseraustritt die Zusammensetzung des Überstandswassers sehr stark. Dadurch kommt es zu Überlagerungen von teilweise gegenläufigen advektiven und diffusiven Prozessen.

Während der Überflutung dringt verstärkt marin geprägtes Überstandswasser von oben in das Sediment ein. Während der Ebbe ist die Oberfläche zeitweise nur partiell von Überstandswasser bedeckt. In den Pfützen und Prielen schwankt die Zusammensetzung des Überstandswasser stark. Diese Schwankungen sind davon abhängig, wie lange die Sedimentoberfläche bereits trocken liegt und wie viel austretendes Grundwasser zugeführt wird und zu einer sukzessiven Verdünnung führt. Es bildet sich salzarmes Brackwasser an der Sedimentoberfläche. Variationen des Verlaufes der Priele und Abflussrinnen im Gelände haben ebenfalls einen Einfluß auf die Beschaffenheit des Überstandswassers.

Die gemessenen Profile zeigen verschiedene, sich häufig wiederholende Profilformen. Wenn man die von Schlüter et al. (2004) beschriebenen typischen Formen für vom Grundwasser beeinflusstem Sediment als Referenz betrachtet (Abbildung 9 auf Seite 14), kann festgestellt werden, dass im Sahlenburger Watt noch eine weitere Variante vorliegt. Diese findet sich in der stark vom Grundwasser beeinflussten Zone. Hier wirken gleichzeitig sowohl advektive als auch diffusive Prozesse.

Aufgrund der Gegebenheiten kommt es dabei während der Ebbe zu einer massiven Veränderung der Konzentrationen im Überstandswasser. Diese Veränderung wirkt sich sukzessiv von der Sedimentoberfläche auf das Porenwasser aus. Die Transportprozesse wirken somit sowohl aus dem tieferen Sediment zur Oberfläche, als auch von der Sedimentoberfläche in das Sediment hinein. Solche wechselnden Auswirkungen von Ebbe und Flut werden auch von Rocha und Cabral (1998) beschrieben. Das hat zur Folge, dass es zur Ausbildung komplexer Porenwasserprofile kommt.

Durch das Übereinanderlegen der Chloridprofile wird ein Muster für die jeweilige Lokation sichtbar (Abbildung 106), welches abhängig vom zeitlichen Abstand der Probennahme von der letzten Wasserüberdeckung ist. Die Lokationen liegen jeweils in vergleichbaren Sedimentschichten.

Das Diagramm 106a zeigt den Profilverlauf, wie er unmittelbar nach der Überflutung der Lokation WP35 im Sediment vorliegt. Die Chloridkonzentrationen am untersten Rhizon bewegen sich zwischen 13, 4 und 17,  $6 \, mmol/L$ . Beim Vergleich mit den drei anderen Diagrammen ist zu erkennen, dass im oberen Sedimentbereich durchweg hohe Konzentrationen vorliegen. Erst unterhalb von  $88 \, mm$  Tiefe fällt diese deutlich ab. Auch das Überstandswasser ist überwiegend stark chloridhaltig mit Werten über  $250 \, mmol/L$ . Das Diagramm 106b unterscheidet sich durch die Konzentrationen im Überstandswasser an Lokation WP36. Dieses ist durch austretendes Grundwasser der nahegelegenen "sand boils" deutlich verdünnt. Auswirkungen auf das Porenwasser sind noch nicht zu erkennen. Die Bandbreite der oberflächennahen Chloridkonzentration schwankt zwischen 200 und  $400 \, mmol/L$ . Der Profilverlauf ist dabei auffallend parallel.

Abbildung 106c zeigt den Profilzustand, wie er an Lokation WP12 ca. zwei Stunden nach dem Trockenfallen vorliegt. Durch die niedrigen Chloridkonzentrationen des Überstandswassers sind auch die oberflächennahen Porenwasserkonzentrationen gesunken. Es bildet sich ein deutliches Maximum in 40 mm Tiefe aus.

Das Diagramm in der Abbildung 106d zeigt ebenfalls ein ausgeprägtes Maximum, welches einige Zentimeter tiefer im Sediment liegt. Der längere Einfluss des chloridarmen Überstandswassers ist sichtbar.

Die Profile in dieser Abbildung zeigen den starken Einfluss des Überstandswassers auf das darunter liegende Sediment. Weiterhin wird deutlich, dass die Profilform abhängig vom zeitlichen Abstand der vorherigen Wasserüberdeckung ist.

Bei der sich wiederholenden Probennahme über eine Flut werden innerhalb von wenigen Stunden bis zu sechs Beprobungen durchgeführt. Diese Entnahme von Probenmaterial bewirkt ein Nachströmen von Porenwasser. Aufgrund der Bauform der Trägerplatten ist die Fließrichtung des Porenwassers in vertikaler Richtung eingeschränkt. Somit fließt der Hauptteil des nachströmenden Porenwassers aus horizontaler Richtung. Die jeweils entnommene Probenmenge beruht auf der Arbeit von Seeberg-Elverfeldt et al. (2005) (Tabelle 3).

Weiterer Faktoren, die Einfluss auf die Zusammensetzung von Porenwasserprofilen nehmen, sind Regen und anlandiger Wind. Während der Arbeiten im Gelände war dies aber nur sehr selten der Fall. Am 22.02.2006 ist Regen und ungewöhnlich starker, anlandiger Wind aber eine mögliche Erklärung für einen ungewöhnlichen Peak im Porenwasserprofil der Lokation WP12. An diesem Messtag ist die Chloridkonzentration im Überstandswasser und in den oberen Zentimetern deutlich verringert, was auf eine Verdünnung durch Regenwasser und aufgestautes SGD-Wasser hindeutet.

Saisonale Schwankungen Der starke Einfluss des Beprobungszeitpunktes auf die Porenwasserkonzentrationen erschwert das Erkennen der saisonalen Schwankungen. Die erstellten Zeitreihen zeigen dennoch sich fortsetzende Entwicklungen und Abhängigkeiten. Saisonal auf den Grundwasseraustrom wirkende Faktoren sind:

- variierende Grundwasserneubildung (Hölting, 1996; Chanton et al., 2003)
- jahreszeitliche Temperaturschwankungen (Taniguchi, 1994)
- saisonale Veränderungen der Salinität der Weser (BSH, 2008)

Saisonale Entwicklungen sind in den ermittelten Messwerten festgestellt worden. Die Zeitreihen der Chloridkonzentrationen zeigen an den Lokationen in der Zone mit starkem SGD zeitgleich ähnliche Konzentrationsprünge. So steigt im Januar 2007 an den Lokationen WP38 und WP39 die Chloridkonzentration von unter 4 auf über  $35 \, \mu mol/L$ .



Abbildung 106: Ausgewählte Porenwasserprofile aus dem stark vom Grundwasser beeinflusstem Gebiet. Eine mögliche Ursache für die verschiedenen Profilformen ist die jeweils unterschiedliche Zeitdauer des Trockenfallens.

An den Lokationen WP35, WP36 und WP37 kommt es zeitgleich ebenfalls zu deutlichen Steigerungen der Chloridkonzentrationen.

An der Lokation WP12 ist diese Tendenz nicht sichtbar. Nach dem 18.09.2006 hat sich dort die Profilform deutlich verändert. Advektiver Transport überwiegt und Einflüsse aus dem Überstandswasser sind nicht mehr wirksam. Wahrscheinlich hat sich eine neue Wegsamkeit ausgebildet und es kommt zu einem Grundwasseraustritt in der Nähe der Rhizonenplatte. Diese Veränderung fällt mit dem Ausbringen der Tiefenrhizone an der Lokation WP12T zusammen.

Deutliche saisonale Unterschiede sind auch bei den Methanmessungen zu erkennen. Die Proben in den wärmeren Monaten liefern deutlich erhöhte Werte. Dabei haben verschiedene Stellgrößen Einfluss auf die Methankonzentrationen im Porenwasser. Im Vordergrund steht die biologische Aktivität im Sediment. Diese wiederum ist stark von den Temperaturbedingungen und der Salinität im Lebensraum abhängig. Dabei kommt es gerade bei geringen Salinitäten zu verstärkten Methanbildungen (Middelburg et al., 2002). Des Weiteren hat auch die temperaturabhängige Löslichkeit von Methan Auswirkungen auf die Konzentration im Porenwasser (Wiesenburg und Guinasso, 1979). Beide Faktoren sind im Arbeitsgebiet stark vom Grundwasser beeinflusst.

**Hinweise zur Porenwasserbeprobung** Die für die Beprobung des Porenwassers verwendeten Rhizone erwiesen sich als gut geeignet für die dauerhafte Positionierung im Sediment. Technisch problematisch sind nur selten die Luer-Lock-Anschlüsse und die Schlauchverlängerungen. Die dazu verwendeten Schläuche werden nach der Probennahme fixiert und mit Sediment bedeckt um das Risiko von Beschädigungen zu minimieren.

Defekte sind während der Probennahme sehr auffällig, da sich das Förderverhalten in diesen Fällen stark verändert. Anzeichen für defekte Anschlüsse sind die Förderung von Luftblasen oder wenn die Probe deutlich schneller gewonnen wird. Defekte Schläuche können daher rechtzeitig ausgetauscht werden.

Bei einigen Stationen sind einzelne Probenhorizonte ausgefallen. In diesen Fällen hatte sich der Schlauch innerhalb des Sediments vom Rhizon gelöst. Das dann in den Schlauch eingedrungene Sediment setzt sich fest und stoppt Volumenstrom. Dadurch ergeben sich Datenlücken in einigen Messreihen der Langzeitstationen. Der Effekt der Verstopfung bedeutet aber auch, dass nur dann beprobt wird, wenn das Rhizon korrekt angeschlossen ist. Somit wird kein Probenmaterial ungefiltert und aus der falschen Tiefe gefördert.

Die horizontal ausgebrachten Rhizone liefern Probenmaterial aus einem eng bemessenen Horizont (Seeberg-Elverfeldt et al., 2005). Das Einbringen der Trägerplatte in das Sediment erzeugt aufgrund des dünnen Aufbaues nur eine geringe Störung des Gefüges. Horizontale Strömungen werden durch die offene Struktur der Rhizonenplatte nur geringfügig eingeschränkt.

Bei der Verwendung des Rhizonenkammes und der Rhizonenstange werden die Rhizone vertikal in das Sediment eingebracht. Dieses Verfahren hat den Vorteil, dass beim Ausbringen ebenfalls nur sehr geringe Störungen im Sediment geschaffen werden. Nachteilig ist, dass die Probennahme über einen größeren Tiefenbereich interpoliert wird, daher werden hier nur die kürzeren 50 mm-Rhizone verwendet.

Durch die verkürzte Membran verlängert sich die Beprobungszeit und kurzfristige Veränderungen im Porenwasserprofil werden schlechter sichtbar. Zum Vergleich: Die "100mm" langen Rhizone fördern das Porenwasser etwa drei Mal schneller.

Bei den Tiefenbeprobungen hat der deutlich längere Schlauch zusätzlich Auswirkungen auf die Förderrate, da der aufgebaute Unterdruck geringer und die Reibung im Schlauch größer ist.

Da bei den meisten Messungen die Rhizone fest im Sediment verblieben, tritt die Störung durch das Ausbringen in das Sediment in den Hintergrund. Durch die lange Standzeit der Probennahmestellen ist davon auszugehen, dass sich wieder eine normale Porenwassersituation ausbildet. Eine Ausnahme bildet die Lokation WP12T. Hier wurde nach dem Platzieren eines Rhizones unter der grundwasserstauenden Schicht eine deutliche Leckage in der Aquifuge festgestellt.

Vorversuche deuten darauf hin, dass nur sehr wenig Sediment von der Oberfläche in tiefere Sedimentlagen verschleppt wird.

Dennoch zeigt zum Beispiel die Messung aus der Abbildung 96 Unstimmigkeiten, die möglicherweise auf eine Verschleppung von chloridhaltigem Oberflächensediment hinweisen. Dies ist insbesondere dann von Bedeutung, wenn sofort nach dem Ausbringen eine Rhizonenplatte beprobt wird. Diesem Effekt wurde entgegengearbeitet, indem 5 mL Probe zusätzlich verworfen wurde.

#### 4.3. Vergleich der Stoffkonzentrationen mit Literaturdaten

Im folgenden Abschnitt werden die Porenwasserkonzentrationen mit in der Literatur beschriebenen Daten verglichen.

Ungewöhnliche Peaks in den Profilen begründen sich oft durch Bioirrigation und turbation (Schulz, 2000). In der Zone mit starkem SGD ist die biologische Aktivität durch Wattwürmer verringert. Zipperle und Reise (2005) stellten einen solchen Zusammenhang auch im Sandwatt bei List auf der Insel Sylt fest. Aber auch andere marine Lebensformen sind in dieser Zone anzutreffen. Während der Ebbe haben sich beispielsweise zahlreiche Krebse in das Sediment gegraben und auch Exemplare der Sandklaffmuschel *Mya arenaria* wurden im grundwasserbeeinflussten Bereich beobachtet.

**Chloriddaten:** Nordseewasser hat im Bereich der Weser-Elbe-Mündung eine Salinität von  $< 30\%_0$ . Dies ist sowohl im Sommer, wie auch im Winter die Regel. Standard Meerwasser weist dagegen eine Salinität von 35  $\%_0$  auf. Die verringerte Konzentration beruht auf dem Süßwasserzustrom der Flüsse Weser und Elbe (ICONA, 1992). Des Weiteren ist der Chloridgehalt im Überstandswasser jahreszeitlichen Schwankungen unterworfen.

Beprobungen des auflaufenden Meerwassers liefern im Arbeitsgebiet als 100% -Basis einen Chloridgehalt von  $440 \, mmol/L$ . Auch die Porenwasserproben aus den oberen Sedimentlagen der Lokation WP14 (mit dem größten Abstand zur Küstenlinie) weisen um die  $440 \, mmol/L$  auf. Dies entspricht einer Salinität von 27,7%.

An den küstennahen Lokationen und den Tiefenproben ist der Einfluss des Grundwasseraustrittes deutlich erkennbar. Auch in der Arbeit von Sagemann et al. (1994) spiegelt sich die Chloridkonzentration des Überstandswasser im Porenwasser wieder. Im Weser-Ästuar, in der Nähe der Ortschaft Weddewarden, wurden Porenwasserprofile mit einem Konzentrationsspektrum von  $250 \, mmol/L$  an der Sedimentoberfläche und  $190 \, mmol/L$  in  $33 \, cm$  Tiefe beschrieben. Ob die Abnahme in den tieferen Profilschichten auf einen Grundwassereinfluss hinweist wird nicht beschrieben, die Nähe zum Festland spricht aber dafür. Die deutlich verringerte Konzentration an der Sedimentoberfläche begründet sich dort auf den starken Einfluss der Weser.

Zipperle und Reise (2005) nennen einen Chloridgehalt von  $220 \, mmol/L$  als den maximalen Toleranzbereich von Arenicola marina. Diese Beschreibung deckt sich mit den Ergebnissen im Arbeitsgebiet. Hier ist in der Mischzone ein deutlicher Anstieg der Besiedlung zu erkennen, während in der SGD-Zone nur sehr vereinzelt Wurmbauten zu beobachten sind.

**Kieselsäuredaten:** In der Literatur finden sich Kieselsäurekonzentrationen für Porenwasser in "normalen" sandigen Wattsedimenten in einem Wertebereich zwischen annähernd Null und bis zu über  $500 \,\mu mol/L$  (Rutgers van der Loeff, 1980; Helder und Anderson, 1987; Mortimer et al., 1999). In feineren Sedimenten wurden in anderen Arbeiten deutlich höhere Kieselsäurekonzentrationen gefunden. So beschreibt Christensen (1989) Konzentrationen von bis zu 700  $\mu mol/L$  und Barbanti et al. (1992) Werte von bis zu 800  $\mu mol/L$ .

In dieser Arbeit liegen die ermittelten Kieselsäurewerte in den oberen Sedimentbereichen (0 bis 300 mm) überwiegend über  $100 \,\mu mol/L$ . Niedrigere Werte werden nur in unmittelbarer Nähe zur Sedimentoberfläche gemessen. Probenmaterial aus Tiefen > 300 mm erreicht Maximalkonzentrationen von über 700  $\mu mol/L$ . Somit werden im Arbeitsgebiet alle in der Literatur gefundenen Konzentrationsbereiche für sandige Sedimente abgedeckt.

Die Entwicklung der Kieselsäurekonzentration in von Grundwasser beeinflusstem Sediment wurde von Asano et al. (2003) untersucht. Auch sie stellten große Schwankungen fest, die auf Mischungsprozesse von zwei verschiedenen Grundwässern beruhen. Einflüsse von Evaporation und Transpiration durch Pflanzen werden als nebensächlich beschrieben. Wichtig sind auch weniger die Verweilzeiten im Aquifer, als das Vorhandensein von löslichem Silikat.

Oberdorfer et al. (2007) beschreiben das austretende Grundwasser in der Flamengo Bay (Ubatuba, Brasilien) ebenfalls als eine wichtige Quelle für gelöste Kieselsäure. Die Konzentrationen, die aus dem granithaltigem Aquifer strömen, liegen dort zwischen 30 bis  $120 \,\mu mol/L$  und sind deutlich höher als im Überstandswasser. Gleichzeitig wird eine Abnahme der Konzentration mit zunehmender Sedimenttiefe beschrieben.

Im Arbeitsgebiet ist eine Abnahme der Kieselsäurekonzentration mit zunehmender Tiefe nur sehr selten beobachtet worden. Überwiegend kommt es zu einer sukzessiven Steigerung der Konzentrationen. **Methandaten:** Die in dieser Arbeit erfassten Methankonzentrationen bewegen sich zwischen Werten unterhalb der Nachweisgrenze und  $500 \, \mu mol/L$ .

Für Methankonzentrationen im Grundwasser wird von Bugna et al. (1996) ein Bereich zwischen 40 nM und  $6300 \mu M$  angegeben. Des Weiteren stellen sie fest, dass Methan als Tracer für Grundwasseraustritt geeignet ist, obwohl es sich nicht konservativ im Sediment verhält. Middelburg et al. (2002) beschreiben Konzentrationen in der Wassersäule von europäischen Flußmündungen, die zwischen 0,002 und 3,6  $\mu mol$  liegen.

Diese Aussagen deuten darauf hin, dass das Methan im Porenwasser zumindest teilweise aus dem Grundwasser stammen kann. Darauf deutet die Korrelation von niedrigen Chloridwerten und hohen Methanwerten hin. Diese Beobachtung kann an allen von SGD beeinflussten Lokationen gemacht werden. Allerdings bedeutet ein niedriger Chloridwert nicht zwingend einen erhöhten Methanwert. Dies zeigen Messungen an WP12, die am 26.11.2006 und dem 27.01.2007 nur sehr geringe Methanwerte aufweisen.

In den Sommermonaten liegen die Methankonzentrationen höher als in den Wintermonaten. Eine solche Tendenz ist auch von Bugna et al. (1996) beobachtet und beschrieben worden. Im Frühjahr/Sommer kommt es zu einer saisonalen Zunahme der bakteriellen Methanproduktion. Ein Überblick über die jeweiligen Temperaturen an den Messtagen ist in der Tabelle 19 gelistet.

Bei der Betrachtung der Methanwerte an der Lokation WP37 fallen die stark schwankenden, sehr hohen  $CH_4$ -Werte auf. Hier wurden bis zu 500  $\mu mol/L$  Methan im Porenwasser nachgewiesen. Der Horizont mit den höchsten  $CH_4$ -Konzentrationen ist in 158 mm Tiefe. Wenn es mit dem dazugehörigen Chloridprofil verglichen wird, dann fällt auf, dass es einen deutlichen Konzentrationssprung zwischen dem Horizont 128 und 158 mm gibt. Hier sinkt die Cl-Konzentration von über 190 auf unter  $16 \, mmol/L$ . Dies ist ein Hinweis auf eine eingeschaltete, stauende Sedimentschicht. Unterhalb dieser Schicht "staut" sich nicht nur das aufsteigende Grundwasser, sondern auch das Methan. In der Abbildung 107 sind die Methan- und die Chloridprofilformen schematisch gegenübergestellt. Aufgrund der sehr großen Bandbreite der Methankonzentrationen wurde ein logarithmischer Maßstab eingestellt.

Dies zeigt, dass bereits kleine Veränderungen im Sedimentaufbau umfangreiche Auswirkungen haben können. Diese Schicht ist für das ausströmende Wasser sehr schlecht durchlässig. Chlorid diffundiert nur langsam hindurch. Das Methan wird ebenfalls gestaut, kann aber aufgrund seiner starken diffusiven Eigenschaften besser passieren.

**Nitratdaten:** Die Nitratmessungen an den "Pfannkuchenstrukturen", den Tiefenproben und dem "sand boil"-Wasser zeigen eine sehr umfassende Bandbreite an Nitratkonzentrationen. Die Messwerte liegen zwischen 0 und  $121 \, \mu mol/L$ . Dabei sind die größten Konzentrationsprünge an der Sedimentoberfläche im ausströmenden "sand boil"-Wasser gemessen worden. Dies deutet ebenfalls auf verschiedene, kleinräumige Grundwasserstockwerke, mit teilweiser kanalisierter Entwässerung zur Sedimentoberfläche hin.

Da die Nitratkonzentration im küstennahen Grundwasser deutlich höher ist als im austretenden "sand boil"-Wasser kann vermutet werden, dass es bereits im Sediment zu Abbauprozessen kommt. Auch scheint eine Abhängigkeit zwischen der Nitratkonzentra-



Abbildung 107: Vergleich der Methan- und Chloridprofile an der Lokation WP37. Schematisch ist die Position einer vermuteten stauenden Sedimentschicht eingezeichnet.

tion und dem durchflossenen Austrittsweg vorzuliegen.

Die sprunghafte Veränderung während der Messung der zeitlichen Entwicklung des Oberflächenwasserchemismus (siehe Kapitel 3.4) zeigt die große Dynamik in diesem System. Nachdem über mehere Stunden das ausströmende Wasser Nitratkonzentrationen von etwa  $40 \,\mu mol/L$  enthielt, steigerte sich der Nitratgehalt im Wasser sprunghaft auf knapp  $70 \,\mu mol/L$ , um danach wieder zu fallen. Warum das auflaufende Seewasser anfangs so hohe Konzentrationen Nitrat enthält, wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht. Da die Konzentration mit steigendem Wasserstand wieder absinkt, liegt die Vermutung nahe, dass es sich um Nitrat handelt, welches von der Flut von der Sedimentoberfläche aufgenommen wurde.

Rocha und Cabral (1998) stellten fest, dass der Nitrathaushalt im Sado Estuar (Portugal) bis in eine Tiefe von 6 cm stark von den Gezeiten beeinflusst ist. Während der Phase des Trockenfallens steigt die Denitrifikationsrate stark an. Dabei ist die Sauerstoffkonzentration der limitierende Faktor.

Beispiele aus anderen Arbeiten zeigen, dass sich die Nitratkonzentrationen durch die Peaks im Arbeitsgebiet insgesamt stark von anderen Ergebnissen unterscheiden. Oberdorfer et al. (2007) beschreiben zum Beispiel in ihrer Arbeit Nitratkonzentrationen im Porenwasser von 5 bis  $20 \,\mu mol/L$  im Vergleich zu weniger als  $1 \,\mu mol/L$  im Überstandswasser nachdem das Grundwasser einen granithaltigen Aquifer durchflossen hat.

Wie in den Beispielen beschrieben, sind die stark schwankenden Rahmenbedingungen (Temperatur, Sauerstoffgehalt, Ausstromrate) für die Schwankungen der Konzentrationen im Überstandswasser verantwortlich. So verdoppelt sich die Nitratkonzentration im Überstandswasser mit dem Auflaufen der Flut kurzzeitig. Aufgrund der Rezirkulationsprozesse wirkt dieses direkt auf das Porenwasser im oberflächennahen Sediment.

Ursache für die hier beobachteten Nitratpeaks im Arbeitsgebiet sind die lokal wirksa-

men starken advektiven Prozesse an direkten und diffusen Austrittstellen ("sand boils" und "Pfannkuchenstrukturen"). Verdeutlicht wird dabei der Grundwasseraustritt durch die niedrigen Chloridkonzentrationen. Dies ist besonders gut sichtbar in den Ergebnissen der Porenwasserprofile durch die "Pfannkuchenstrukturen".

Sauerstoffdaten: Die stetige Abnahme der Sauerstoffkonzentration im abfließenden Überstandswasser beruht wahrscheinlich auf dem Ansteigen der Temperatur des abfließenden Überstandswassers, da warmes Wasser weniger Sauerstoff lösen kann als kaltes. Des Weiteren steigt die biologische Aktivität durch die Wärme, was einen gesteigerten Verbrauch durch Mikroorganismen bewirkt.

Die Ursache für den massiven Anstieg der Sauerstoffkonzentration mit der Ankunft der Flut liegt wahrscheinlich in der sehr starken Durchmischung des auflaufenden Wassers. Dabei schiebt die heranströmende Flut einen relativ dünnen Wasserfilm über das Sediment, welcher im Verhältnis zum Volumen eine sehr große Oberfläche hat. Gleichzeitig ist im Gelände zu beobachten, dass sehr viele Luftblasen aus dem Sediment aufsteigen. Beide Faktoren können eine starke Sauerstoffanreicherung bewirken.

#### 4.4. Transportmodellierung

Die angewandte Modellierung beruht auf einigen vereinfachten Annahmen:

- 1. Das Sediment ist über die Beprobungstiefe homogen aufgebaut.
- 2. Es liegt kein dichtegetriebener Transport vor.
- 3. Es wird von einem Gleichgewichtszustand ausgegangen.

Es hat sich gezeigt, dass die Modellierung der oberen 300 mm nur bedingt mit dem verwendeten Modell möglich ist. An den Lokationen mit starkem SGD-Einfluss verläuft in den oberen 100 mm die Chloridkurve sehr wechselhaft. Hier wirken nicht nur advektive Strömungen aus dem Sediment heraus, sondern auch das jeweilige Überstandswasser nimmt schnell Einfluss auf die Porenwasserzusammensetzung. Bei Flut ist die Zusammensetzung des Überstandswasser homogen durchmischt. Das ändert sich sehr schnell, wenn nur noch wenig Überstandswasser auf dem Sediment zurückbleibt. Dieses überstehende "Restwasser" wird vom ausströmendem Grundwasser beeinflusst. Auch Faktoren wie Wind, Temperatur und Sonneneinstrahlung spielen eine Rolle. Stark anlandiger Wind behindert das Ablaufen der Flut und des ausgetretenen Grundwassers. Sonneneinstrahlung und Temperatur können durch Verdunstungsprozesse ebenfalls die Konzentrationen im Wasser beeinflussen.

Die für die Modellierung getroffene Annahme einer homogenen Zusammensetzung des Sedimentes ist sehr vereinfacht. Der Sedimentaufbau im Arbeitsgebiet ist komplex und anisotrop. Innerhalb von wenigen Millimetern verändert sich die Permeabilität und somit sind unterschiedliche advektive und diffusive Strömungsgeschwindigkeiten vorhanden. In der Arbeit von Rocha et al. (2005) werden ebenfalls Schwankungen in marinen Sanden beschrieben, die innerhalb von wenigen Zentimetern Variationen aufweisen. Die besten Übereinstimmungen zwischen dem Modell und den im Gelände gemessenen Porenwasserkonzentrationen lieferten die Tiefenpebrobungen aus Sedimenthorizonten unterhalb einer Tiefe von 300 mm. Die modellierten Ausstromraten sind dabei küstenfern (WP14T) mit 10  $L/m^2 Jahr$  relativ gering. Die nächstnähere Lokation (WP13T) liefert der Modellierung zufolge bereits 82, 9  $L/m^2 Jahr$  und die küstennächste Tiefenbeprobung (WP12T) zeigt nun wider Erwarten nur einen Ausstrom von 55  $L/m^2 Jahr$ .

Die Ursache für die unerwartet geringe Ausstrommodellierung ist unklar. Fakt ist, dass dass unterste Rhizon bereit innerhalb des Aquifers liegt und dass die Aquifuge an dieser Stelle nicht mehr vollständig abdichtet. Die Messwerte der Lokation WP12 an der Sedimentoberfläche bestätigen einen massiven Ausstrom an dieser Lokation. Wahrscheinlich spielen hier starke, vertikale Strömungen eine bedeutende Rolle.

#### 5. Zusammenfassung

Das Sahlenburger Watt wird durch eine ausgedehnte Süßwasserlinse beeinflusst, die sowohl durch die Kartierung von Grundwasseraustrittsstellen, Porenwasseranalysen und durch HEM-Messungen bestätigt ist.

Diese Struktur erstreckt sich küstenparallel über eine Länge von etwa 5 km und hat eine Breite von rund 1, 3 km. Aufgrund einer kleiig-tonigen Schicht im Untergrund ist der Grundwasserleiter gespannt ausgebildet. Durch Störungen in der Struktur der stauenden Schicht kommt es lokal zum Austritt von Grundwasser (SGD). Dieser ist durch verringerte Chloridkonzentrationen im Porenwasser gut nachweisbar. Bei ausreichender Intensität des SGD bilden sich an der Sedimentoberfläche sogenannte "sand boil"- oder "Pfannkuchenstrukturen" aus.

"Sand boils" sind fokussierte Grundwasseraustritte mit Durchmessern im Zentimeterbis Dezimeterbereich, die in ihrem Erscheinungsbild "kochendem Sand" ähneln. Häufig treten diese in räumlich festgelegten Gruppen auf. Während des Niedrigwassers wurden an einzelnen "sand boils" Volumenströme zwischen 0,04 L/min und 1,8 L/min erfasst.

"Pfannkuchenstrukturen" sind durch aufsteigendes Grundwasser gebildete morphologisch auffällige Sedimentstrukturen mit Durchmessern von bis zu mehreren Metern. Geochemisch auffällig ist, eine relativ scharfe horizontale Abgrenzung im Porenwasserchemismus, die mit der Oberflächenstruktur zu korrelieren ist.

Die Gruppenbildung der "sand boils" beruht auf den wechselnden Eigenschaften der stauenden kleiig-tonigen Schicht. Diese ist als Aquifuge, bzw. als Aquitarde mit lokal vorhandenen Leckagen ausgebildet. Bei ausreichender Durchlässigkeit kommt es an der Sedimentoberfläche zur Ausbildung der oben genannten Strukturen. Da diese Störungen im Sediment ortsfest sind, ist auch die räumliche Verteilung insgesamt sehr stabil. Der mittels der "Lee-type"-Methode bestimmte Ausstrom an einzelnen "sand boils" während des Niedrigwassers liegt zwischen 40 und  $1800 \, mL/min$ . Bei Messungen mittels Ausstromsensoren wurden kurzzeitige Maximalwerte von bis zu  $2260 \, mL/min$  gemessen.

Es konnte bestätigt werden, dass während des gesamten Hochwassers ein messbarer Grundwasseraustritt stattfindet. Die erfassten Ausstrommessungen zeigen, dass der Volumenstrom stark variiert und von den Gezeiten beeinflusst ist. Dies ist ein Hinweis darauf, dass die Druckverhältnisse im Aquifer nicht konstant sind, sondern aufgrund der Gezeiteneinflüsse variieren. Zum Beginn und zum Ende der Flut konnte im Grundwasserausstrom jeweils ein ausgeprägter Peak mit einer Steigerung von über 10% beobachtet werden. Zwischen diesen Peaks sank die jeweilige Ausstromrate etwa auf ein Drittel des Niedrigwasserausstromes ab. Bei Niedrigwasser konnte ein Ausstrom auf einem konstantem Niveau ermittelt werden.

Messungen der Druckspiegelhöhen zeigten, dass es kleinräumig zu Variationen von bis zu 50% kommen kann. Die Messwerte bewegen sich zwischen 115 und 415 mm über der Geländeoberkante. An einzelnen Transekten ist dabei auch eine steigende Druckspiegelhöhe mit zunehmender Nähe zur Küstenlinie erkannt worden.

Aufgrund der großflächigen Beprobung des Arbeitsgebietes mit Saugkerzen konnte auf der Basis der Chloridkonzentrationen in  $250 \, mm$  Tiefe eine Einteilung in drei Zonen erfolgen:

0 bis  $200 \, mmol/L$  ist stark vom Grundwasser beeinflußt, 201 bis  $350 \, mmol/L$  ist eine Mischzone und >  $350 \, mmol/L$  ist gering SGD beeinflußt. Diese Zonen erlauben eine Einordnung der 16 fest installierte Stationen. Sie bestehen aus im Sediment vergrabenen Trägerplatten mit darin horizontal befestigten Rhizonen, die aus fest definierten Horizonten Porenwasser liefern. Anhand der damit erstellten Porenwasserprofile können weitere Aussagen über die Prozesse im Arbeitsgebiet getätigt werden. Die Verwendung von Rhizonen in den fest installierten und "variablen" Stationen hat sich als sehr zuverlässig und praktikabel erwiesen.

Mittels der Nutzung von Chlorid als inerten Tracer kann der Grundwasserausstrom aus der Süßwasserlinse auch an oberflächlich unauffälligen Lokationen bestätigt werden. Dabei werden sowohl advektive, als auch diffusive Transportprozesse sichtbar. Aufgrund der sehr komplexen Zusammenhänge wirken diese sowohl aus dem Sediment heraus, als auch in das Sediment hinein. Als maßgeblich steuernde Faktoren seien hier genannt: Konvektion, hydraulischer Gradient, tidale Pumpe und welleninduzierte Prozesse.

Es wurde gezeigt, dass mit dem ausströmenden Grundwasser hohe Kieselsäurekonzentrationen in das Ökosystem eingetragen werden. Die höchste Kieselsäurekonzentration im ausströmenden Grundwasser wurde mit  $365 \,\mu mol/L$  bestimmt. Im Porenwasser des Aquifers konnten Gehalte von über  $700 \,\mu mol/L$  erfasst werden.

Des Weiteren wird auch Nitrat durch das ausströmende Grundwasser transportiert. Lokal begrenzt bilden sich dadurch Areale mit Nitratkonzentrationen im Porenwasser von bis zu  $92 \,\mu mol/L$ .

Die verschieden Grundwasserhorizonte unterscheiden sich in ihren Eigenschaften und Inhaltsstoffen. Es wurden verschiedene Temperaturen, Chlorid-, Kieselsäure-, Sauerstoffund Nitratgehalte bestimmt. Dies sind Hinweise auf Rezirkulationsprozesse der Wassermassen und variierende Wegsamkeiten unterhalb der Sedimentoberkante.

Die in dieser Arbeit erfassten Methankonzentrationen bewegen sich zwischen Werten unterhalb der Nachweisgrenze und  $500 \,\mu mol/L$ . Das Grundwasser selbst konnte nicht als eindeutige Quelle des Methans erkannt werden. Es wurde aber sichtbar, dass die vielschichtige Struktur des Sedimentes "Methanfallen" ausbildet, in denen sich größere Konzentrationen ansammeln. Ebenfalls bestätigt wurde, dass der advektive Grundwasserstrom das Methan transportiert und aus dem Sediment befördert.

Anhand der Chloridporenwasserprofile wurden Transportmodellierungen durchgeführt, um eine Abschätzung des Grundwasseraustrittes zu erhalten. Diese ergaben diffusive und advektive Ausstromraten durch das Sediment von 0,01 bis  $3L/(m^2 * Tag)$ . Aufgrund des kleinräumig, heterogenen Aufbaus des Sedimentes ist eine Übertragung dieser Ausstromraten auf die Gesamtfläche jedoch problematisch.

#### 6. Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die mir bei der Durchführung meiner Dissertation behilflich waren. Insbesondere danken möchte ich Herrn Prof. Dr. M. Schlüter für die Betreuung und stete Diskussionsbereitschaft und die aufmunternden Worte.

Für seine Mühen als Zweitgutachter danke ich Herrn Prof. Dr. Pichler von der Universität Bremen, Fachbereich Geologie.

Ich danke dem Alfred-Wegener-Institut für Polar- und Meeresforschung in Bremerhaven für die Möglichkeit die dortigen wissenschaftlichen und technischen Möglichkeiten für diese Arbeit zu nutzen.

Außerdem bedanke ich mich bei Torben Gentz für seine kritischen Anmerkungen, seine motivierenden Worte und die Hilfe bei allen Fragestellungen.

Mein Dank gehört auch Oliver Hach für die zuverlässige Hilfe beim Thema Texterstellung mit LATEX und die angenehmen Mittagspausen in Bremerhaven.

Ludmilla Baumann und Ingrid Vöge danke ich für die Unterstützung und freundliche Zusammenarbeit im Labor.

Ich danke von ganzem Herzen meinen Eltern und meiner Familie für ihre stetige Unterstützung bei all meinen beruflichen Plänen.

Besonders herzlich bedanke ich mich bei Melanie Wille, die mir den Mut und die Kraft gegeben hat diese Arbeit zu vollenden und viele Stunden mit dem Korrekturlesen verbracht hat.



## A. Übersichtskarte der Lokationen

Abbildung 108: Übersichtskarte der Zeitreihen-, Kammer- und Sensormessungen.

# B. Druckspiegelhöhen

Rechtswert	Hochwert	Druckspiegelhöhe [mm]	Datum
3472413	5969021	363	22.02.2007
3472447	5969021	367	22.02.2007
3472471	5969218	185	22.02.2007
3472459	5969369	212	22.02.2007
3472564	5969208	174	04.04.2007
3472430	5969166	355	04.04.2007
3472507	5969114	178	04.04.2007
3472431	5969016	415	04.04.2007
3472320	5968375	185	04.04.2007
3472545	5969186	204	13.04.2007
3472529	5969198	205	13.04.2007
3472547	5969190	210	13.04.2007
3472566	5969186	220	13.04.2007
3472435	5969184	185	30.04.2007
3472444	5969155	218	30.04.2007
3472418	5969130	134	30.04.2007
3472409	5969209	165	30.04.2007
3472408	5969188	191	30.04.2007
3472499	5969144	176	30.04.2007
3472439	5969120	300	06.06.2007
3472429	5969379	154	06.06.2007
3472427	5969388	115	06.06.2007
3472418	5969137	195	06.06.2007
3472522	5969204	240	06.06.2007

Tabelle 9	Druckspiegelhöhen	im Arbeitsgebiet
-----------	-------------------	------------------

## C. Chloriddaten

Datum	Lokation	0mm	12mm	26mm	43mm	68mm	105mm	183mm	262mm
09.12.2005	WP12	124, 43	263,61	251,73	243,94	232,43	222,60	195,13	14,54
21.12.2005	WP12	101,38	305,77	299, 19	291,95	287,50	282,48	262,26	$17,\!69$
18.01.2006	WP12	68,78	103,46	170,15	170,89	207,89	180,70	158,50	13,40
03.02.2006	WP12 WP12	227,11 112.22	167.67	164.87	392,57	380,46	375,25	364,99	16,58
15.02.2006	WP12 WP12	86 34	107,07	217 10	210 73	213 10	159,59		15,45
22.02.2006	WP12	24.39	79.63	112.50	129.60	129.60	99.35		16.50
04.04.2006	WP12	78,91	235,26	223,24	181,30	24,75	24,75		8,60
06.06.2006	WP12	$^{82,82}$					156,52	63,07	9,71
12.06.2006	WP12	54,27			289,55		271,55		36,93
19.06.2006	WP12	74,57		201,64	205,99		251,90	0.17.07	18,86
12 07 2006	WP12 WD19	69,47		140,86	140,17		232,25	247,27	17,10
18.09.2006	WP12 WP12	10,90	162.98	290,20	18 50	16.57	6 99	3 47	2 10
28.11.2006	WP12	71.87	155.12	59.48	20.63	18,75	5.61	3.73	3.82
24.01.2007	WP12	84,85	98,13	82,57	13,33	10,29	8,59	14,09	0,43
22.02.2007	WP12	118,62	196,02	99,08	23,00	5,84	5,36	2,70	2,70
30.04.2007	WP12	228, 16	346,62	27,53	8,91	10,83	11,79	13,13	14,86
28.11.2006	WP13	142,92	000 50	322,74	341,89	354,28	367,14	348,74	315,70
24.01.2007	WP13 WD12	289,73	303,58	278,73	295,80	296,94	296,18	297,89	298,46
11 04 2007	WP13	398 27	363.09		364 61	367.82	375.01	375 57	336.05
24.04.2007	WP13	410.23	404.13		409.42	408.86	393.92	390.13	331.70
30.04.2007	WP13	425,34	417,08		417,08	424,38	420,54	417,27	346,05
09.12.2005	WP14	345,92	434,92	313,35	368,29	381,47	384,07	381,47	348,25
21.12.2005	WP14	399,76			400,87	404,21			
18.01.2006	WP14	366,61			398,45	391,13			
03.02.2006	WP14	363,31	357,36	312,70	385,31	354,94	380,65	383,63	313,94
15.02.2006	WP14 WP14	332.04			399 73	362,09	362.66		
22.02.2006	WP14	417.04			398.07	401.82	0.02,00		
04.04.2006	WP14	421,20	330,52	333,30	298,41	338,04	330,06	323,75	299,71
06.06.2006	WP14	460,81	395,48	$392,\!60$	400,31	388,71	399,19	377,85	$313,\!35$
12.06.2006	WP14	287,68	441,49	438,10	444,79	441,02	458,53	440,39	365,59
19.06.2006	WP14 WD14	365,84	418,96	417,12	422,93	418,23	401,96	405,77	353,30
12 07 2006	WP14 WP14	375.84	455,70	455,10	450,74	451,52	430,37	445,95	396,39
27.07.2006	WP14	432.09	438.94	324.15	267.84	410.59	427.58	425.89	361.60
18.09.2006	WP14	402,35	400,80	394,24	390,78	387,89	390,50	384,58	366,64
28.11.2006	WP14	385,72	381,40	382, 81	391,35	391,26	395,39	394,92	409,84
24.01.2007	WP14		308,04	302,73	302,06	303,96	310,13	324,87	$351,\!87$
22.02.2007	WP14		345,70	344,56	327,29	342,47	341,52	335,45	356,13
09.12.2007	WP15	393 43	303,93	359.86	303 53	383.60	383.88	385.37	407.27
21.12.2005	WP15	374.15		000,00	000,00	101.48	89.32	000,01	101,21
18.01.2006	WP 15	293,72				365,68	374,37		
03.02.2006	WP 15	326, 64		344,31		361,64	365,18	349,90	356,98
07.02.2006	WP 15	390,52		373,93		383,81	381,95	367,97	344,31
15.02.2006	WP15	297,42		370,94		373,18	374,29	366,10	335,95
22.02.2006	WP15 WD15	267.80	228.04	340,97	228 76	373,45	355,98	220 52	314,05
06.06.2006	WP15	435 48	403 46	402.44	403 65	383 79	373.86	390.38	375 34
12.06.2006	WP15	265,70	411,65	412,33	405,60	403,87	404,03	400,07	390,58
19.06.2006	WP15	387,20	396,79	392,13	403,39	398,14	403,74	395,03	397, 49
04.07.2006	WP 15	382,33	400,23	416,72	425,47	$^{425,85}$	429,11	430,43	402,22
12.07.2006	WP 15	286,56	412,21	439,34	449,91	452,38	443,23	441,38	428,35
09.12.2005	WP16	337,57	369,59	366,43	360,31	363,09	361,61	363,09	387,22
18 01 2006	WP16	540,15	329.61	300,01	300,01	551,25	342.00		
03.02.2006	WP16		190,21	343,75	341,70		348,59	344,31	364,62
07.02.2006	WP16	375,05	, í	366,29	360,47	365, 36	373,56	388,28	í í
15.02.2006	WP16	171,22		363,50	362,65	$_{360,52}$	376,15	376,71	
22.02.2006	WP16	132,61	946.00	343,21	344,00	344,34	355,42	374,77	204.40
	WP16 WP16	360,32	346,20	319,66	324,49	318,64	315,02	311,40	324,40
12.06.2006	WP16	36875	384 24	394 66	402.81	419 40	415 79	396.37	340.00
19.06.2006	WP16	388.40	391.75	390.14	395.40	396.41	350.46	366.78	364.72
04.07.2006	WP16	365,02	408,28	407,98	413,15	416,36	379,01	390,20	379,26
12.07.2006	WP16	354,87	429,57	424,72	431,19	439,61	425,83	421,99	$394,\!00$
27.07.2006	WP16	0.00	05/ -0	050.05	0.46.00	041.51	0.40.01	000.00	0.00 10
18.09.2006	WP16 WD16	360,74	354,78	350,97	346,88	344,51	346,21	328,80	338,40
24.01 2007	WP16	341 07	323 64	325.02	292 39	302.44	303 12	303 39	300.36
22.02.2007	WP16	373,42	317,24	321,60	321,60	321,60	333,46	336,78	348,73
24.04.2007	WP 16	349,86	377,47	376,52	386,16	392,40	354,58	371,79	Í Í
30.04.2007	WP 16	393,08	418,43	414,40	425,34	423,80	391,45	427,64	

Tabelle 10: Chloriddaten an WP14 bis WP16.

Datum	Lokation	0mm	8mm	28mm	$48\mathrm{mm}$	$68 \mathrm{mm}$	88mm	108mm	$128\mathrm{mm}$	$158\mathrm{mm}$	188mm
12.06.2006	WP35	289,47	210,89	214,15	231,47	229,61	174,06	67,72	47,74	23,72	16,50
19.06.2006	WP35	302,45	300,29	274,26	261,87	256,83	160,72	52,96	37,80	36,07	17,20
04.07.2006	WP35	264,27	312,47	287,23	264, 45	260,03	166,37	60,54	45,24	$42,\!45$	21,79
28.11.2006	WP35	39,87	201,11	210,02		192, 19	177,64	152,68	111,57	29,03	11,61
24.01.2007	WP35	104,01	241,02	236,71	256, 44	243, 44	254,30		260, 14		
30.04.2007	WP35	81,54		198,02	242, 37	305,73	332,22				289,60
12.06.2006	WP36	120,57	245,36	246,58	$246,\!66$	204,09	129,09	65,85	21, 47	21,05	23, 87
19.06.2006	WP36	122,70	73,37	132,56	187,93	170, 11	108,06	47,89	28,15	30,63	35,02
04.07.2006	WP36	124,98	309,25	318,54	303,94	271,29	214,59	174,80	135, 89	46,85	36,98
12.07.2006	WP36	111,54	396, 92	395,34	392, 81	274,09	192,43	191,79	177,08	$39,\!59$	$36,\!67$
27.07.2006	WP36	112,60	$^{322,65}$	$^{323,59}$	318, 15	285,67	213,78			$51,\!97$	$^{36,02}$
18.09.2006	WP36										
28.11.2006	WP36	63,70	217,06	212,46	$219,\!69$	198,62	188,72				$41,\!65$
12.06.2006	WP37	202,68	209,64	264,09	255, 47	264,07		209,95	128,20	26, 14	13,94
19.06.2006	WP37	191,78	239,63	292,40	307, 47	302,47		262,66	$179,\!18$	$23,\!54$	$10,\!43$
04.07.2006	WP37	157,20	159,67	207,03	229,87	241, 31		239,93	190,88	$16,\!13$	$^{9,63}$
12.07.2006	WP37	189,54	256,50	305,87	363,40	380,41		333,65	280, 47	$13,\!89$	$^{9,19}$
27.07.2006	WP37	166,66			289,05	279,29		278,54	$268,\!59$	$24,\!66$	$^{2,04}$
24.04.2007	WP37		81,34	44,27	57,79	35,57	14,96	14,96	$^{3,62}$		$^{9,10}$
12.06.2006	WP38	365,57	359,02	328,45	$238,\!19$	131,24	31,03	14,74	13, 19	10,79	10,50
19.06.2006	WP38	312,25	228,87	203,87	171,74	121, 45	22,60	120,38	11, 47	10,22	10,99
04.07.2006	WP38	287,54	155,25	187,09	161,08	92,28	31,50	14,88	10,96	$^{9,35}$	
12.07.2006	WP38	278,62	204,75	259,13	230,28	145, 49	44,19	18,07	11,75	9,98	9,44
27.07.2006	WP38		208,15	214,34			70,93	76,75	6,73	$11,\!24$	$^{3,92}$
18.09.2006	WP38										
28.11.2006	WP38	300,57	196,85			197,52		125,87	91,78		$^{32,47}$
24.01.2007	WP38	297,68	211,48			210,06		137,87	97, 37		38,94
24.04.2007	WP38	314,68	195, 36			199,33		180,05	$186,\!66$		$^{83,23}$
12.06.2006	WP39	41,69	64,26	50,51	77,32	38,66	62,66	50,93	20,70	$13,\!45$	10,79
19.06.2006	WP39	37,54	136,72	88,87	171,89	150,14	150,62	80,16	20,70	$12,\!43$	
04.07.2006	WP39	52,47	29,72	60,77	67,79	65,33	69,80		$20,\!61$	$11,\!89$	9,98
12.07.2006	WP39	62,48	30,37	65,89	97,08	115,06	81,34	59,61	19,50	$11,\!60$	$12,\!98$
27.07.2006	WP39	45,57	60,42	107,35	170,23	167,79		98,34	$^{23,82}$	$^{36,20}$	1,85
28.11.2006	WP39	28,84	221,10	177,27	219,03	214,81	214,25	180,74		77,59	39,30

|--|

Datum	Lokation	$400 \mathrm{mm}$	$500 \mathrm{mm}$	$600\mathrm{mm}$	700mm
18.09.2006	WP12T	7.32	3,65	1.85	0.35
28.11.2006	WP12T	6,64	0,92	1,01	0,02
24.01.2007	WP12T	6,88	4,98	1,95	0,05
22.02.2007	WP12T	9,53	8,59	4,41	3,46
26.03.2007	WP12T	10,54	8,71	6,55	6,01
11.04.2007	WP12T	12,16	8,36	7,27	6,78
24.04.2007	WP12T	12,23	8,53	7,01	5,95
30.04.2007	WP12T	12,94	8,53	11,60	8,53
18.09.2006	WP13T	56,27	19,57	15,68	13,38
28.11.2006	WP13T	140,52	41,09	17,06	14,48
24.01.2007	WP13T	50,51	23,19	14,28	16,17
22.02.2007	WP13T	62,46	21,30	12,00	16,74
26.03.2007	WP13T	52,87	22,58	15,87	13,60
11.04.2007	WP13T	43, 14	13,83	14,58	14,77
24.04.2007	WP13T	49,00	22,15	16,66	19,88
30.04.2007	WP13T	60,94	14,29	13,13	12,94
30.04.2007	WP13T	114,89	23,31	15,25	15,82
18.09.2006	WP14T	389,02	380,00	375,20	368,89
28.11.2006	WP14T	402,99	398,86	395,48	389,85
24.01.2007	WP14T	378,33	376,62	367,51	355,75
22.02.2007	WP14T	411, 15	398,06	390,85	379,46
26.03.2007	WP14T	398,67	391,25	360,87	351,55
11.04.2007	WP14T	405,07	392,03	383,89	370,28
24.04.2007	WP14T	414,28	390,60	384,26	372,52
30.04.2007	WP14T	407, 48	391,16	394,62	376,76
18.09.2006	WP73T	12,43	12,00	11,32	10,70
28.11.2006	WP73T	17,63	15,80	13,20	11,10
24.01.2007	WP73T	12,37	13,20	12,01	10,70
22.02.2007	WP73T	15,27	13,97	11,93	10,80
26.03.2007	WP73T	14,43	13,50	12,40	10,20
11.04.2007	WP73T	13,26	14,21	12,69	10,23
24.04.2007	WP73T	16,99	12,70	11,95	10,00
30.04.2007	WP73T	19,47	13,13	12,37	10,83

**Tabelle 12:** Chloriddaten an WP12T bis WP73T.

### D. Kieselsäuredaten

Datum	Lokation	0mm	12mm	26mm	43mm	68mm	105mm	183mm	262mm
09.12.05	WP12	74,24	110,77629	115, 31758	131, 38676	143,61331	170,86105	173,65569	238,28174
18.01.06	WP12	98,24422	100,34	141,39185	142, 24	157,004575	185,958955	186,24237	$254,\!24$
07.02.06	WP12	147,513355	142,17561	153,47907	159,75877	166,352455	199,32088	208,426445	264,00179
15.02.06	WP12	48,162705	87,57153	115,2936	207,15693	170,45	275,10318	310,707015	257,66674
22.02.06	WP12	86,95084	67,48198	103,22332	132,28132	156,47	220,90822	235,14664	243,86404
04.04.06	WP12	32,32	198,65	310,95	283,86	310,24	392,22	446,4	450,27
100.00.00	WP12	11,94	184,44	165,69	150,69		161,94	263,19	428,19
12.00.00	WP12 WD19	12.24	27.22	42.24	00,04		142.08	270.77	271.42
19.06.06	WP12	14 93687	82 21 17	42,24 126 3837	343 5627		207 3657	409.8207	371,43
18.09.06	WP12	370.42	02,2111	333.94	333.94		370.42	403,0201	
14.11.06	WP12	135.611	119.21	157.479	135.611	97.342	97.342	86.408	91.875
28.11.06	WP12	387.237	424.821	362.181	343.389	305,805	299.541	318,333	305.805
24.01.07	WP12	423,563	407,6405	407,6405	359,873	349,258	354,5655	354,5655	349,258
22.02.07	WP12	284,556	187,599	$230,\!691$	198,372	187,599	203,7585	187,599	225,3045
26.03.07	WP12	111,725	82,892	179,002	111,725	92,503	111,725	102,114	102,114
22.02.07	WP13	149,8935	176,826		176,826	182,2125	$192,\!9855$	$214,\!5315$	413,832
26.03.07	WP13								
11.04.07	WP13	179,01	265,1013		$253,\!872$	246,3858	298,7892	$324,\!9909$	538,3476
24.04.07	WP13	189,27	21,7998		14,3136	36,7722	96,6618	141,579	482,2011
09.12.05	WP14	42,35			145,35996	141,51733	199,50611	387,79498	
18.01.06	WP14 WD14	54,246045			101,45	188,798205	214,21	381,24	
03.02.00	WP14	88 79816			81.800.40	95 391845	182 37	401.98	
15 02 06	WP14	17 66674			155 27672	118 283235	235 75	566 4567	
22.02.06	WP14	20.11744			95.45	187.49152	195.65	366.77938	
04.04.06	WP14	74,36	419,31	376,74	365,13	376,74	361,26	423,18	485,1
06.06.06	WP14	83,19	309,62	251,94	261,72	289,43	188, 19	368, 19	315,69
12.06.06	WP14	47,13	219,12	149,04	170,94	214,74	175,32	293,58	442,5
12.07.06	WP14	65,07	267,18	217, 14	196, 29	221,31	175,44	271,35	442,32
04.07.06	WP14	65,3	314,293	257,089	212,597	215,775	149,037	250,733	453,24
27.07.06	WP14	224,581	382,557	438,977	455,903	371,273	331,779	376,915	777,497
19.06.06	WP14	45,4017	203,6847	185,2797	181,5987	188,9607	166,8747	207,3657	461,3547
24.10.06	WP14	118,31	321,34	304,4	288,26	269,45	218,75	299,6	533,6
28.11.06	WP14 WD14	355,917	355,917	431,085	368,445	374,709	380,973	424,821	443,613
24.01.07	WP14 WP14	180.01	425,505	198,100	100,100	166 053	176 826	100,41	200,1
26.03.07	WP14	15 615	0.23	54 059	92 503	102 114	100 1918	111 725	130 947
11 04 07	WP14	14 3136	89 1756	115 3773	134 0928	141 579	149.0652	193 9824	216 441
09.12.05	WP15	30.08106	,	73.04865	73.34	71.65133	70.60334	77.24061	165.97043
18.01.06	WP15	76,955545		125,48	, ,	110,73563	98,81345	128,35	237,2
07.02.06	WP15	99,47365		151,71		123,876025	17,4586025	147,961408	236,897598
15.02.06	WP15	15,004935		166,38918		138,66711	138,395325	162,855975	$260,\!698575$
22.02.06	WP15	55,27762		143,03278		129,08494	112,52188	145,06684	215,09662
06.06.06	WP15	10,86	112,26	112,26	112,26	108,36	92,76	53,76	139,56
12.06.06	WP15	23,79	65,82	149,04	162,84	127,14	131,52	179,7	306,72
12.07.06	WP15 WD1F	18,52	37,83	104,55	154,59	140.027	162,93	221,31	325,56
	WP15 WD16	02,3	104,040	02 20070	149,037	149,037	129,969	120,191	428,701
18 01 06	WP16	94 57	98 529735	88 59461	87 45	91,50514	87.67	111 1/	191 35
07.02.06	WP16	95.07786	101.28	112.586235	115.002	109.81	110.355393	121.14586	98.66
15.02.06	WP16	66.644085	79.24	122.36001	120.457515	114.15	109.042545	107.68362	99.78
22.02.06	WP16	98,86462	84,26	112,81246	105,54796	101,47	95,66824	100,6081	123,54
04.04.06	WP16	25,46	135,45	152,58	$125,\!66$	139	110,98	140,28	211,57
06.06.06	WP16	30,36	65,46	116, 16	127,86	159,06	147,36	88,86	279,96
12.06.06	WP16	37,7	114	293,58	135,9	127,14	122,7027	149,04	255,32
12.07.06	WP16	29,95	79,53	112,89	125,4	117,06	112,89	125,4	379,77
04.07.06	WP16	58,24	85,477	110,901	161,749	161,749	158,571	218,953	$283,\!53$
19.06.06	WP16	17,73	133,7457	141,1077	126,3837	133,7457	119,0217	130,0647	207,3657
24.10.06	WP16	41,96	93	172,45	141,01	135,31	131,38	164,46	306,2
28.11.06	WP16 WD12	105,54	308,445	349,053	330,861	208,221	209,547	318,333	305,917
29.01.07	WP16	200,0	564 654	623 9055	591 5865	564 654	564 654	155.98	120,343 959 937
24.04.07	WP16	373.6512	149.0652	130.3497	193,9824	141.579	183.50172	253.872	202,201
		,0012	,0000	,0.01	,		,	,	I

**Tabelle 13:** Kieselsäuredaten an WP12 bis WP16.

Datum	Lokation	0 mm	8mm	$28\mathrm{mm}$	48mm	68mm	88mm	108mm	$128\mathrm{mm}$	158mm	188mm
12.06.06	WP35		70,2	157,8	205,98	262,92	297,96	311,1	306,72	297,96	319,86
04.07.06	WP35	351,995			437,675	391,979		466,235	414,827	746,123	683,291
14.11.06	WP35	130,144	97,342	91,875	91,875	91,875	113,743	146,545	146,545	162,946	179,347
28.11.06	WP35	468,669	374,709	330,861		305,805	368,445	362,181	406,029	343,389	380,973
24.01.07	WP35	190,033	163, 4955	168,803		163,4955	163, 4955	158, 188			
12.06.06	WP36		61,44	70,2	74,58	175,32	241,02	293,58	302,34	324,24	319,86
12.07.06	WP36		233,82	250,5	187,95	288,03	313,05	271,35	283,86	354,75	342,24
04.07.06	WP36		294,875	351,995	294,875	374,843	351,995	340,571		443,387	409,115
27.07.06	WP36	230,223	348,705	478,471	433,335	461,545		478,471			630,805
19.06.06	WP36										
18.09.06	WP36	297,46	406,9	343,06	443,38	434,26	251,86			653,14	616,66
24.10.06	WP36	260,98	288,34	343,06	297,46	315,7	343,06			443,38	406,9
11.11.06	WP36	148	116,5	121	112	152,5	166				328
14.11.06	WP36	130,144	86,408	91,875	108,276	152,012	154,7455				$321,\!489$
28.11.06	WP36	468,669	380,973	406,029	380,973	368,445	443,613				568,893
12.07.06	WP37	206,78	115,4	87,87	212,97	275,52		346, 41	292,2	421,47	400,62
04.07.06	WP37	178,98	123,515	129,227	277,739	294,875		483,371	329,147	631,883	$517,\!643$
27.07.06	WP37	351,995			437,675	391,979		466,235	414,827	746,123	683,291
11.11.06	WP37	157	157	148	175	238	256	292	220	238	337
24.04.07	WP37	311,8	246,3858	306,2754	426,0546	530,8614	418,5684	388,6236	478,458		650,6406
12.06.06	WP38		403,08	398,7	407, 46	398,7	398,7	341,76	$346,\!14$	297,96	302,34
12.07.06	WP38		413,13	$425,\!64$	429,81	433,98	446,49	342,24	413,13	317,22	275,52
04.07.06	WP38		374,843	397,691	397,691	551,915	660,443	677,579	683,291	620,459	614,747
27.07.06	WP38		681,583	568,743			800,065	811,349	506,681	816,991	$839,\!559$
11.11.06	WP38	186,5	101	110	150,5	209	353	515	416	560	573,5
24.04.07	WP38		291,303			613,2096		650,6406	725,5026		676,8423
12.06.06	WP39	231,5	197,22	179,7	205,98	254,16	315,48	359,28	319,86	289,2	271,68
27.07.06	WP39	374,357	354,347	348,705	399,483	393,841		557,459	444,619	512,323	478,471
28.11.06	WP39	543,837	431,085	456,141	418,557	474,933	606,477	738,021		844,509	844,509

Tabelle 14: Kieselsäuredaten an WP35 bis WP39.

Datum	Lokation	400mm	$500 \mathrm{mm}$	600mm	700mm
11.11.06	WP12T	$283,\!14$	412,57	463	720
14.11.06	WP12T	70,007	277,753	354,291	622,174
28.11.06	WP12T	120,54	312,8	398,71	648
24.01.07	WP12T	359,873	476,638	503, 1755	742,013
22.02.07	WP12T	198,372	349,194	413,832	677,7705
24.01.07	WP13T	529,713	540,328	535,0205	572,173
22.02.07	WP13T	575,427	510,789	500,016	548, 4945
26.03.07	WP13T	567, 5	518,7	506,35	558,4
11.04.07	WP13T	575,7786	508,4028	485,9442	549,5769
24.04.07	WP13T	598,2372	515,889	508,4028	560,8062
24.01.07	WP14T	402,333	540,328	657,093	651,7855
22.02.07	WP14T	618,519	661,611	607,746	683,157
11.04.07	WP14T	605,7234	650, 6406	661, 8699	$643,\!1544$
24.04.07	WP14T	589,24	602,85	641,02	660,58
11.04.07	WP73T	433,5408	399,8529	452,2563	426,0546

Tabelle 15: Kieselsäuredaten an WP12T bis WP73T.

### E. Methandaten

Datum	Lokation	0mm	12mm	26mm	43mm	$68 \mathrm{mm}$	105mm	183mm	262mm
06.06.06	WP12	124			498		895	10235	5164
12.06.06	WP12				340		707	5451	10991
19.06.06	WP12			194	194		1638	19086	7650
18.09.06	WP12			191	133		1204	14500	8861
04.07.06	WP12			179	146		1229	11590	8825
12.07.06	WP12				45		727	8073	6762
27.07.06	WP12				20		757	24098	16019
28.11.06	WP12	144	243	504	297	219	219	356	142
24.01.07	WP12	405	230	567	402	426	439	429	407
30.04.07	WP12			7448	6038	5004	4588	5569	5344
28.11.06	WP13	132	443	361	305	433	302	369	3201
22.02.07	WP13		5451		3733	4222	6124	973	2389
11.04.07	WP13		1338		1780	1799	1958	945	1360
30.04.07	WP13				2639	1683		1112	3781
06.06.06	WP14	285	358	320	638	313	390	921	8717
12.06.06	WP14		1356	775		2925	2552		8361
19.06.06	WP14		264	281	390	323	604	565	3904
18.09.06	WP14		140	182	216	140	134	1190	5152
04.07.06	WP14		2865	406	11354	2213	804	3156	5022
12.07.06	WP14		2145	419	9067	1971	543	2171	3564
27.07.06	WP14		274	2986	227	1879	441	313	3416
28.11.06	WP14	178	2577	3147	3530	3983	2107	1440	2924
24.01.07	WP14	380	1481	1164	854	954	597	493	407
22.02.07	WP14		11764	9593	2289	274	756	575	
30.04.07	WP14		268	348	345	317	413	889	5502
06.06.06	WP15		442	464	610	447	562	524	733
12.06.06	WP15		20899	33465	13095	1637	906	605	784
19.06.06	WP15		242	321	240	73	194	255	689
18.09.06	WP15		369	257	230	275	163	401	1571
06.06.06	WP16	254	351	392	515	460	1444	346	754
12.06.06	WP16		559	188	247	400	332	293	979
19.06.06	WP16		124	133	131	123	151	472	524
18.09.06	WP16		267	261		220			763
28.11.06	WP16	194	302	372	275	427	282	228	384
24.01.07	WP16			331	10103	12586		14530	8791
22.02.07	WP16		52551	53728	66960	38172	32564	1580	3060
26.03.07	WP16		3314	3684	7138	6929	15098		3494
1 30 04 07	WP16	1	1	1	1569	1979	1331	1 1248	1

Tabelle 16: Methandaten an WP12 bis WP16.

Datum	Lokation	0mm	8mm	28mm	48mm	68mm	88mm	108mm	128mm	158mm	188mm
06.06.06	WP35	174	235	230	179	298	280	422	362	367	3132
12.06.06	WP35		372	573	772	465	406	421	552	180	1051
19.06.06	WP35		103	116	148	117	134	118	130	169	129
18.09.06	WP35		618	133	71	136	171	154	247	227	290
28.11.06	WP35	121	853	935		2537	4666	4936	1256	387	253
30.04.07	WP35			60631	33252	5326	2318				1819
06.06.06	WP36	282	139	124	129	243	129	166	181	265	331
12.06.06	WP36		225	96	256	321	286	381	214	722	
19.06.06	WP36		51	86	95	118	76	186	203	262	273
18.09.06	WP36		130	64		124	178	282	113	707	351
04.07.06	WP36		610	140	246	160	157	180	204	337	353
12.07.06	WP36		186	49	165	74	103	90	118	193	215
27.07.06	WP36		174	61	172	74	74	97		171	197
28.11.06	WP36	171	341	544	279	639	705				754
24.01.07	WP36	238	5232	4613	9768	7509	7844	2087	2796		
06.06.06	WP37	166	263	266	250	339		465		744	
12.06.06	WP37		96	100	122	163		741	641	2310	337
19.06.06	WP37		94	127	139	186		551	1202	4297	1234
18.09.06	WP37		279	201	158	245		2103	14069	19991	13950
04.07.06	WP37		33	85	81	159		26454	1651	517886	6523
12.07.06	WP37		126	53	40	62		2020	20427	2421	4515
27.07.06	WP37		104	281	138	362		4870	849	92302	17697
26.03.07	WP37		1851	14812	18833	4690	6588				
06.06.06	WP38	169	1944	2088	1683	1310	767	532	358	362	359
12.06.06	WP38				5529	57580	25696	7671	844	1315	156
19.06.06	WP38		14430	18341	29993	13424	13715	3386	1038	1396	624
18.09.06	WP38		25809	25789	58676	24625	18113	4135	3352	3416	
04.07.06	WP38		40317	29243	75892	30321	13158	8843	1205	2329	700
12.07.06	WP38		32942	27701	71325	23468	9082	83179	13774	22035	4020
27.07.06	WP38		47881	155383	185686	139677	113067	30561	33455	7599	15045
26.03.07	WP38					22777		85		32	
24.04.07	WP38			7123	5483	4790		6075			
06.06.06	WP39		248	293	273	125	281	403	280	246	342
12.06.06	WP39		316	147	1465	126	193	121	507	405	99
19.06.06	WP39		1281	545	3062	87	1096	1190	656	628	
18.09.06	WP39		1620	138	8225	46	559	953	842		771
04.07.06	WP39		82	97	81	46	279	655	563	9516	4001
12.07.06	WP39						175	508	388	8177	3506
27.07.06	WP39		1056		2976	14268	189	6156	165	309	330
28.11.06	WP39	498	1093	1697	1552	1198	2077	9310		10723	12658

Tabelle 17: Methandaten an WP35 bis WP39.

Datum	Lokation	400mm	500mm	600mm	700mm
28.11.06	WP12T	84667	1218	597	240
24.01.07	WP12T	39089			207
22.02.07	WP12T	15599			
26.03.07	WP12T	5381			
30.04.07	WP12T	27018	3487	4154	
28.11.06	WP13T	50684	414515	404322	395191
24.01.07	WP13T	297176	809121	287677	280585
26.01.07	WP13T	710484	329719	385713	487426
22.02.07	WP13T	194721	315159	127473	217614
26.03.07	WP13T	258099	232887	405883	628060
11.04.07	WP13T	485656	796042	458653	694127
24.04.07	WP13T	333577	2127028	360909	747940
30.04.07	WP13T	232938	775082	417038	696127
30.04.07	WP13T	254438	1307673	680458	820475
28.11.06	WP14T	9768	3512	6408	7899
24.01.07	WP14T	31821	12356	31896	101346
26.01.07	WP14T	9614	5631	7474	7598
22.02.07	WP14T	11639	41421	71021	30046
26.03.07	WP14T	77271	17794	46055	8885
11.04.07	WP14T	95704	23645	193779	101266
30.04.07	WP14T	36982	39590	35046	17846

**Tabelle 18:** Methandaten an WP12T bis WP14T.

### F. Wetterdaten

Datum	Tagesmittel-	Windgesch-	Sonnen-	Nieder-
	temperatur	windigkeit	$\operatorname{scheindauer}$	$\operatorname{schlag}$
	$^{\circ}\mathrm{C}$	m/sec	$\operatorname{Stunden}$	$mm/m^2$
09.12.2005	4,6	3	$^{2,4}$	0
21.12.2005	$7,\!5$	5	0,7	$0,\!8$
18.01.2006	$^{3,4}$	4	$^{2,6}$	$^{0,1}$
03.02.2006	$^{3,2}$	4	6,7	$^{0,4}$
07.02.2006	$^{5,5}$	6	0	$^{2,8}$
15.02.2006	$^{4,1}$	6	0	$^{3,7}$
22.02.2006	0,9	5	0	0
04.04.2006	4	5	$7,\!9$	$1,\!6$
30.05.2006	$^{9,5}$	6	$^{2,2}$	$^{0,1}$
06.06.2006	$11,\!9$	4	$16,\! 1$	0
12.06.2006	$18,\!9$	4	$16,\!2$	0
13.06.2006	$19,\!3$	3	$15,\!3$	0
19.06.2006	17,2	4	$11,\! 6$	0
28.06.2006	$13,\!8$	3	11,7	0
04.07.2006	20,4	4	$15,\!9$	0
12.07.2006	$16,\! 6$	2	15,7	0
20.07.2006	$21,\!3$	4	$^{3,5}$	$0,\!7$
18.09.2006	$13,\! 6$	3	$11,\! 6$	0
28.11.2006	$11,\!6$	5	$^{5,2}$	$^{0,1}$
24.01.2007	$1,\!8$	5	$^{2,1}$	0
22.02.2007	$^{6,3}$	4	0	$0,\!9$
26.03.2007	8	5	11,1	0
24.04.2007	12	3	$1,\!9$	0
30.04.2007	$11,\!5$	3	14	0

Tabelle 19: Wetterdaten der jeweiligen Messtermine (Quelle: Wetteronline.de)

#### G. Kartenmaterial und Luftbilder

Folgende Karten und Luftbilder wurden für die Darstellungen im GIS verwendet:

- Deutsche Grundkarte 1:5 000 digital (1996): Blatt Wernerwald, 34 72 Rechts, 59 68 Hoch, Katasteramt Otterndorf
- Topographische Karte 1:25 000 (1997): Blatt 2117 Cuxhaven West, Landesvermessung und Geobasisinformation Niedersachsen
- Topo50 (2000): Topographische Karte 1:50 000, Topographische Übersichtskarte 1:200 000, Landesvermessung und Geobasisinformation Niedersachsen, Bundesamt für Kartographie und Geodesie, CD-ROM
- Digitale Orthophotos (2003): Nr. 211 708, 211 709, 211 712, 211 713, 211 714, 211 717, 211 718, Landesvermessung und Geobasisinformation Niedersachsen

#### Literatur

- [Appelo und Postma 2005] APPELO, C.; POSTMA, D.: Geochemistry, Groundwater and Pollution. A.A. Balkema Publishers. Leiden, 2005
- [Asano et al. 2003] ASANO, Yuko ; UCHIDA, Taro ; OHTE, Nobuhito: Hydrologic and geochemical influences on the dissolved silica concentration in natural water in a steep headwater catchment. In: Geochimica et Cosmochimica Acta 67 (2003), S. 1973–1989
- [Barbanti et al. 1992] BARBANTI, A.; CECCHERELL, i V.; FRASCARI, F.; REGGIANI, G.; ROSSO, G.: Nutrient Regeneration Processes in Bottom Sediments in a Po Delta Lagoon (Italy) and the Role of Bioturbation in Determining the Fluxes at the Sediment Water Interface. In: *Hydrobiologia* 228 (1992), S. 1–21
- [Böcker 1997] BÖCKER, J.: Chromatographie. Instrumentelle Analytik mit Chromatographie und Kapillarelektrophrese. Vogel-Verlag, Würzburg, 1997
- [Belanger und Montgomery 1992] BELANGER, T. V.; MONTGOMERY, M. T.: Seepage Meter Errors. In: Limnology and Oceanography 37 (8) (1992), S. 1787–1795
- [Blindow und Balke 2005] BLINDOW, N. ; BALKE, J.: GPR-Messungen zur Bestimmung der Grundwasseroberfläche im Bereich des Geestrückens südlich von Cuxhaven. In: Zeitschrift für angewandte Geologie 1 (2005), S. 39–44
- [Bokuniewicz 2001] BOKUNIEWICZ, Henry: Toward a coastal ground-water typology. In: Journal of Sea Research 46 (2001), S. 99–108
- [Bokuniewicz und Pavlik 1990] BOKUNIEWICZ, Henry; PAVLIK, Barbara: Groundwater seepage along a Barrier Island. In: *Biogeochemistry* 10 (1990), S. 257–276
- [BSH 2008] BSH: Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie; MURSYS Nordsee retrospektiv. 2008. – http://www.bsh.de/de/Meeresdaten/Beobachtungen/MURSYS-Umweltreportsystem/index.jsp
- [Bugna et al. 1996] BUGNA, Glynnis C. ; CHANTON, Jeffrey P. ; CABLE, Jaye E. ; BURNETT, William C. ; CABLE, Peter H.: The importance of groundwater discharge to the methane budgets of nearshore and continental shelf waters of the northeastern Gulf of Mexico. In: Geochimica et Cosmochimica Acta 60 (23) (1996), S. 4735–4746
- [Burnett et al. 2006] BURNETT, W.C. ; AGGARWAL, P.K. ; AURELI, A. ; BOKUNIE-WICZ, H. ; CABLE, J.E. ; CHARETTE, M.A. ; KONTAR, E. ; KRUPA, S. ; KULKARNI, K.M. ; LOVELESS, A. ; MOORE, W.S. ; OBERDORFER, J.A. ; OLIVEIRA, J. ; OZYURT, N. ; POVINEC, P. ; PRIVITERA, A.M.G. ; RAJAR, R. ; RAMESSUR, R.T. ; SCHOLTEN, J. ; STIEGLITZ, T. ; TANIGUCHI, M. ; TURNER, J.V.: Quantifying submarine ground-water discharge in the coastal zone via multiple methods. In: Science of The Total Environment 367 (2-3) (2006), S. 498–543

- [Burnett et al. 2003] BURNETT, W.C. ; BOKUNIEWICZ, H. ; HUETTE, M. ; MOORE, W.S. ; TANIGUCHI, M.: Groundwater and pore water inputs to the coastal zone. In: *Biogeochemistry* 66 (2003), S. 3–33(31)
- [Bussmann und Suess 1998] BUSSMANN, I.; SUESS, E.: Groundwater seepage in Eckernförde Bay (Western Baltic Sea): Effect on methane and salinity distribution of the water column. In: Continental Shelf Research 18 (1998), S. 1795–1806
- [Cable et al. 1997] CABLE, J. E.; BURNETT, W. C.; CHANTON, J. P.; CORBETT, D. R.; CABLE, P. H.: Field evaluation of seepage meters in the coastal marine environment. In: *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 45 (1997), S. 367–375
- [Chanton et al. 2003] CHANTON, Jeffrey P.; BURNETT, William C.; DULAIOVA, Henrieta; CORBETT, D. R.; TANIGUCHI, Makoto: Seepage rate variability in Florida Bay driven by Atlantic tidal height. In: *Biogeochemistry* 66 (2003), S. 187–202
- [Charettea et al. 2003] CHARETTEA, Matthew A.; SPLIVALLO, Richard; HERBOLD, Craig; BOLLINGER, Marsha S.; MOORE, Willard S.: Salt marsh submarine groundwater discharge as traced by radium isotopes. In: *Marine Chemistry* 84 (2003), S. 113–121
- [Christensen 1989] CHRISTENSEN, J.P.: Sulfate reduction and carbon oxidation rates in continental shelf sediments, an examination of offshelf carbon transport. In: *Continental Shelf Research* 9 (1989), S. 223–246
- [Church 1996] CHURCH, T.: An underground route for the water cycle. In: Letters to Nature 380 (1996), S. 579–580
- [Connor und Belanger 1981] CONNOR, J.N.; BELANGER, T.V.: Ground water seepage in Lake Washington and the upper St. Johns Basin, Florida. In: Water Resour. Bull. 17 (1981), S. 799–805
- [Crotwell und Moore 2003] CROTWELL, Andrew M. ; MOORE, Willard S.: Nutrient and Radium Fluxes from Submarine Groundwater Discharge to Port Royal Sound, South Carolina. In: Aquatic Geochemistry 9 (2003), S. 191–208
- [Fukuo und Kaihotsu 1988] FUKUO, Y. ; KAIHOTSU, I.: A theoretical analysis of seepage flow of the confined groundwater into the lake bottom with a gentle slope. In: *Water Resour. Res.* 24 (1988), S. 1949–1953
- [Gallardo und Marui 2006] GALLARDO, Adrian H. ; MARUI, Atsunao: Submarine groundwater discharge: an outlook of recent advances and current knowledge. In: *Geo-Marine Letters* 26 (2) (2006), S. 102–113
- [Garrison et al. 2003] GARRISON, G. H.; GLENN, C. R.; MCMURTRY, G. M.: Measurement of submarine groundwater discharge in Kahana Bay, Oahu, Hawaii. In: *Limnology* and Oceanography 48 (2) (2003), S. 920–928

- [Gobler und Sañudo-Wilhelmy 2001] GOBLER, Christopher J.; SAÑUDO-WILHELMY, Sergio A.: Temporal variability of groundwater seepage and brown tide blooms in a Long Island embayment. In: *Marine Ecology Progress Series* 217 (2001), S. 299–309
- [Grasshoff 1999] GRASSHOFF, K.: Methods of Seawater Analysis. Kap. Determination of Salinity, S. 41–73, Wiley-VCH, 1999
- [Helder und Anderson 1987] HELDER, W. ; ANDERSON, F.O.: An experimental approach to quantify biolog biologically mediated dissolved silicate transport at the sediment-water interface. In: Mar. Ecol. Progr. Ser. 39 (1987), S. 305–311
- [Hölting 1996] HÖLTING, Bernward: Hydrogeologie: Einführung in die allgemeine und angewandte Hydrogeologie. Enke-Verlag, 1996
- [Houghton 2001] HOUGHTON, J. T.; HOUGHTON, J. T. (Hrsg.): The Scientific Basis. Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge Univ. Press, Cambridge and New York, 2001. - 349-416 S
- [Huettel et al. 1996] HUETTEL, M.; ZIEBIS, W.; FORSTER, S.: Flow-induced uptake of particulate matter in permeable sediments. In: *Limnology and Oceanography* 41 (1996), S. 309–322
- [ICONA 1992] ICONA ; NORTH SEA AFFAIRS, Interdepartmental Coordinating C. for (Hrsg.): North Sea Atlas for Netherlands Policy and Management. Stadsuitgeverij, Amsterdam, 1992
- [IFM-Geomar 2005] IFM-GEOMAR: Methodenbeschreibung Silikat. 2005. http://www.ifm-geomar.de/index.php?id=mg\_silikat
- [Isiorho und Matisoff 1990] ISIORHO, S. A.; MATISOFF, G.: Groundwater recharge from Lake Chad. In: Limnology and Oceanography: Methods 35 (1990), S. 931–938
- [Jing et al. 1996] JING, L.; RIDD, P.V.; MAYOCCHI, C.L.; HERON, M.L.: Waveinduced benthic velocity variations in shallow waters. In: *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 42 (1996), S. 787–802
- [Johannes 1980] JOHANNES, R.E.: The Ecological Significance of the Submarine Discharge of Groundwater. In: Marine Ecology Progress Series 3 (1980), S. 365–373
- [Johnson und Coletti 2002] JOHNSON, Kenneth S.; COLETTI, Luke J.: In situ ultraviolet spectrophotometry for high resolution and long-term monitoring of nitrate, bromide and bisulfide in the ocean. In: Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers Volume 49 (7) (2002), S. 1291–1305
- [Kaleris et al. 2002] KALERIS, V. ; LAGAS, G. ; MARCZINEK, S. ; PIOTROWSKI, J. A.: Modelling submarine groundwater discharge: an example from the western Baltic Sea. In: Journal of Hydrology 265 (2002), S. 76–99

- [Kamermans et al. 2002] KAMERMANS, Pauline ; HEMMINGA, Marten A. ; TACK, Jurgen F. ; MATEO, Miguel A. ; MARBÀ, Núria ; MTOLERA, Matern ; STAPEL, Johan ; VERHEYDEN, Anouk ; DAELE4, Toon V.: Groundwater effects on diversity and abundance of lagoonal seagrasses in Kenya and on Zanzibar Island (East Africa). In: Marine Ecology Progress Series 231 (2002), S. 75–83
- [Kenoyer und Bowser 1992] KENOYER, G. J.; BOWSER, C. J.: Groundwater Chemical Evolution in a Sandy Silicate Aquifer in Northern Wisconsin 1. Patterns and Rates of Change. In: Water Resour. Res. 28(2) (1992), S. 579–589
- [Kim und Hwang 2002] KIM, G. ; HWANG, D.W.: Tidal pumping of groundwater into the coastal ocean revealed from submarine Rn-222 and CH4 monitoring. In: *Geophys. Res. Lett.* 29 (2002)
- [Kuchling 2001] KUCHLING, Horst: Taschenbuch der Physik. Fachbuchverlag Leipzig, 2001
- [Kurtz 2004] KURTZ, Stefan: Grundwasseraustrittsstellen im Sahlenburger Watt: Methoden zur Beprobung von Fluiden und Bilanzierung des Grundwasserausstromes, Universität Bremen, Diplomarbeit, 2004
- [Lee 1977] LEE, D.R.: A device for measureing seapage flux into lakes and estuaries. In: Limnology and Oceanography: Methods 22 (1977), S. 140–147
- [LGN 2000] LGN; GEODESIE, Bundesamt für Kartographie und (Hrsg.): Topographische Karte 1:50 000; Topographische Übersichtskarte 1:200 000; CD-ROM. Landesvermessung und Geodatenbasisinformation Niedersachsen, 2000
- [Liedtke 2002] LIEDTKE, H. L.: Namen und Abgrenzungen von Landschaften in der Bundesrepublik Deutschland. Bd. 239. Deutsche Akademie für Landeskunde, Band 239, Selbstverlag, Flensburg, 2002
- [Linke 1979] LINKE, G.: Ergebnisse geologischer Untersuchungen im Küstenbereich südlich Cuxhaven. Ein Beitrag zur Diskussion holozäner Fragen. In: Probleme der Küstenforschung im südlichen Nordseegebiet 13 (1979), S. 39–84
- [McBride und Pfannkuch 1975] MCBRIDE, MS. ; PFANNKUCH, HO.: The distribution of seepage within lakebed. In: J Res. U.S. Geol. Surv. 3 (1975), S. 505–512
- [Middelburg et al. 2002] MIDDELBURG, Jack J.; NIEUWENHUIZE, JOOP ; IVERSEN, Niels; HØGH, Nana; WILDE, Hein de; HELDER, Wim; SEIFERT, Richard; CHRISTOF, Oliver: Methane distribution in European tidal estuaries. In: *Biogeochemistry* 59 (2002), S. 95–119
- [Mortimer et al. 1999] MORTIMER, R. J. G.; KROM, M. D.; WATSON, P. G.; FRICKERS, P. E.; DAVEY, J. T.; CLIFTON, R. J.: Sediment-Water Exchange of Nutrients in the Intertidal Zone of the Humber Estuary, UK. In: Marine Pollution Bulletin 37 (1999), S. 261–279

- [Mulligan und Charette 2006] MULLIGAN, Ann E.; CHARETTE, Matthew A.: Intercomparison of submarine groundwater discharge estimates from a sandy unconfined aquifer. In: Journal of Hydrology 327 (3-4) (2006), S. 411–425
- [Nielsen 1990] NIELSEN, P.: Tidal dynamics in the water table in a beach. In: Water Resources Research 26 (1990), S. 2127–2134
- [Nittrouer und Wright 1994] NITTROUER, C.A.; WRIGHT, L.D.: Transport of particles across continental shelves. In: *Reviews of Geophysics* 32 (1994), S. 85–113
- [NLFB 2005] NLFB: EG-WRRL Bericht 2005, Grundwasser, Stand 15.07.2004, Anhang 2: Beschreibung der hydrogeologischen Teilräume für niedersächsische Grundwasserkörper und Teilflächen von grenzüberschreitenden Grundwasserkörpern, die federführend von Nachbarländern bearbeitet werden, Teilraum 01520 Bederkesa-Geest. / Niedersächsisches Landesamt für Bodenforschung. 2005. – Forschungsbericht
- [Oberdorfer et al. 2007] OBERDORFER, June A.; CHARETTE, Matthew ; ALLEN, Matthew ; MARTIN, Jonathan B. ; CABLE, Jaye E.: Hydrogeology and geochemistry of near-shore submarine groundwater discharge at Flamengo Bay, Ubatuba, Brazil. In: *Estuarine, Coastal and Shelf Science* xx (2007), S. 1–9
- [Precht und Huettel 2003] PRECHT, Elimar ; HUETTEL, Markus: Advective pore-water exchange driven by surface gravity waves and its ecological implications. In: *Limnol.* Oceanogr. 48(4) (2003), S. 1674–1684
- [Price et al. 2006] PRICE, René M. ; SWART, Peter K. ; FOURQUREAN, James W.: Coastal groundwater discharge - an additional source of phosphorus for the oligotrophic wetlands of the Everglades. In: *Hydrobiologia* 569 (1) (2006), S. 23–36
- [Rocha 2000] ROCHA, C.: Density-driven convection during flooding of warm, permeable intertidal sediments: the ecological importance of the convective turnover pump. In: Journal of Sea Research 43 (2000), S. 1–14
- [Rocha und Cabral 1998] ROCHA, Carlos; CABRAL, A. P.: The influence of tidal action on porewater nitrate concentration and dynamics in intertidal sediments of the Sado estuary. In: *Estuaries and Coasts* 21(4) (1998), S. 635–645
- [Rocha et al. 2005] ROCHA, Carlos ; FORSTER, Stefan ; KONING, Erika ; EPPING, Eric: High-resolution permeability determination and two-dimensional pore water flow in sandy sediment. In: Limnology and Oceanography: Methods 3 (2005), S. 10–23
- [Rodemann et al. 2005] RODEMANN, H. ; BROST, E. ; SCHÜNEMANN, J. ; NOELL, U. ; SIEMON, B. ; F., Binot: Gleichstromelektronische Untersuchungen eines mit aeroelektromagnetischen Messungen kartierten Süßwasservorkommens im Sahlenburger Watt unter Berücksichtigung von Äquivalenzfällen und 2D/3D-Modellrechnungen. In: Zeitschrift für angewandte Geologie 01/05 (2005), S. 45–53

- [Rosenberry 2005] ROSENBERRY, Donald O.: Integrating seepage heterogeneity with the use of ganged seepage meters. In: Limnology and Oceanography: Methods 3 (2005), S. 131–142
- [Rutgers van der Loeff 1980] RUTGERS VAN DER LOEFF, M. M.: Time variation in interstitial nutrient concentrations at an exposed subtidal station in the dutch wadden sea. In: Neth. J. Sea Res. 14(2) (1980), S. 123–143
- [Sagemann et al. 1994] SAGEMANN, Jens ; SKOWRONEK, Frank ; DAHMKE, Andreas ; SCHULZ, Horst D.: Pore Water Resonse on Seasonal Environmental Changes in Intertidal Sediments of the Weser Estuary, Germany. In: Marine Pollution Bulletin (1994)
- [Sauter et al. 2005] SAUTER, Eberhard J.; SCHLUTER, Michael; WEGNER, Jan; LABAHN, Eric: A routine device for high resolution bottom water sampling. In: Journal of Sea Research 54 (3) (2005), S. 204–210.
- [Schankat 2009] SCHANKAT, Mirko: DiaTrans A Multi-Component Model for Density-Driven Flow, Transport and Biogeochemical Reaction Processes in the Subsurface, Technischen Universität Berlin, Dissertation, 2009
- [Scharf 2007] SCHARF, Frauke: Charakteristiken, raum-zeitliche Entwicklung und Ursachen des Grundwasseraustritts im Sahlenburger Watt bei Cuxhaven, Univerität Bremen, Diplomarbeit, 2007
- [Schlüter et al. 2004] SCHLÜTER, Michael ; SAUTER, Eberhard J. ; ANDERSEN, Claus E. ; DAHLGAARD, Henning ; DANDO, Paul R.: Spatial distribution and budget for submarine groundwater discharge in Eckernförde Bay (Western Baltic Sea). In: Limnology and Oceanography 49(1) (2004), S. 157–167
- [Schneider 1988] SCHNEIDER, H.: Die Wassererschließung. Erkundung, Bewirtschaftung, und Erschließung von Grundwasservorkommen in Theorie und Praxis. Vulkan Verlag, Essen, 3. Auflage, 1988
- [Schröder und Zanke 2003] SCHRÖDER, Ralph ; ZANKE, Ulrich: Technische Hydraulik: Kompendium für den Wasserbau. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 2003
- [Schulz 2000] SCHULZ, H. D.: Marine Geochemistry. Kap. Quantification of early diagenesis: Dissolved constituents in marine pore water, S. 85–128, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 2000
- [Seeberg-Elverfeldt et al. 2005] SEEBERG-ELVERFELDT, Jens ; SCHLÜTER, Michael ; FESEKER, Tomas ; KÖLLING, Martin: Rhizon sampling of pore waters near the sediment/water interface of aquatic systems. In: Limnology and Oceanography: Methods 3 (2005), S. 361–371
- [Shaw und Prepas 1989] SHAW, R. D.; PREPAS, E. E.: Anomalous, short-term influx of water into seepage meters. In: *Limnology and Oceanography: Methods* 34 (1989), S. 1343–1351

- [Sholkovitz et al. 2003] SHOLKOVITZ, Edward ; HERBOLD, Craig ; CHARETTE, Matthew: An automated dye-dilution based seepage meter for the time-series measurement of submarine groundwater discharge. In: Limnology and Oceanography: Methods 1 (2003), S. 16–28
- [Siemon und Binot 2001] SIEMON, Bernhard ; BINOT, Franz: Aerophysikalische Erkundung von Salzwasserintrusionen und Küstenaquiferen im Gebiet Bremerhaven-Cuxhaven - Verifizierung der AEM-Ergebnisse. In: Kolloquium Elektromagnetische Tiefenforschnung, 2001
- [Slomp und Van Cappellen 2004] SLOMP, C. P. ; VAN CAPPELLEN, P.: Nutrient inputs to the coastal ocean through submarine groundwater discharge: controls and potential impact. In: Journal of Hydrology 295 (2004), S. 64–86
- [Smith und Nield 2003] SMITH, A.J.; NIELD, S.P.: Groundwater discharge from the superficial aquifer into Cockburn Sound Western Australia: estimation by inshore water balance. In: *Biogeochemistry* 66 (1-2) (2003), S. 125–144
- [Smith et al. 2003] SMITH, A.J.; TURNER, J.V.; HERNE, D. E.; HICK, W. P.: Quantifying Submarine Groundwater Discharge and Nutrient Discharge into Cockburn Sound Western Australia / CSIRO Land and Water. 2003. – Forschungsbericht
- [Smith und Zawadzki 2003] SMITH, Leslie ; ZAWADZKI, Willy: A hydrogeologic model of submarine groundwater discharge: Florida intercomparison experiment. In: *Biogeochemistry* 66 (1-2) (2003), S. 95–110
- [Streif 2002] STREIF, H.: Nordsee und Küstenlandschaft Beispiel einer dynamischen Landschaftsentwicklung. In: Akademie der Geowissenschaften zu Hannover, Natur und Landschaft zwischen Küste und Harz 20 (2002), S. 134–149
- [Taniguchi et al. 2003a] TANIGUCHI, M. ; BURNETT, W.C. ; SMITH, C.F. ; PAULSEN, R.J. ; OROURKE, D. ; KRUPA, S.L. ; CHRISTOFF, J.L.: Spatial and temporal distributions of submarine groundwater discharge rates obtained from various types of seepage meters at a site in the Northeastern Gulf of Mexico. In: *Biogeochemistry* 66 (2003), S. 35-53(19)
- [Taniguchi 1994] TANIGUCHI, Makoto: Estimated recharge rates from groundwater temperatures in the nara basin, Japan. In: Applied Hydrogeology 4 (1994), S. 7–13
- [Taniguchi et al. 2002] TANIGUCHI, Makoto; BURNETT, William C.; CABLE, Jaye E.; TURNER, Jeffrey V.: Investigation of submarine groundwater discharge. In: *Hydrolo*gical Processes 16 (11) (2002), S. 2115 - 2129
- [Taniguchi et al. 2003b] TANIGUCHI, Makoto ; TURNER, Jeffrey V. ; SMITH, Anthony J.: Evaluations of groundwater discharge rates from subsurface temperature in Cockburn Sound, Western Australia. In: *Biogeochemistry* 66 (2003), S. 111–124

- [Thorstenson und Mackenzie 1974] THORSTENSON, D.C.; MACKENZIE, F.T.: Time variability of pore water chemistry in recent carbon sediments, Devils Hole Harrington Sound Bermuda. In: *Geochimica et Cosmochimica Acta* 38 (1974), S. 1–19
- [Valiela et al. 1990] VALIELA, Ivan ; COSTA, Joseph ; FOREMAN, Kenneth ; TEAL, John M. ; HOWES, Brian ; AUBREY, David: Transport of groundwater-borne nutrients from watersheds and their effects on coastal waters. In: *Biogeochemistry* 10 (1990), S. 177–197
- [Versteeg und Malalasekera 1995] VERSTEEG, H.K.; MALALASEKERA, W.: An introduction to computational fluid dynamics - The finite volume method. Harlow: Pearson Education Limited, 1995. – ISBN 0-582-21884-5
- [Wiesenburg und Guinasso 1979] WIESENBURG, D.A.; GUINASSO, N.L. J.: quilibrium Solubilities of Methane, Carbon Monoxide and Hydrogen in Water and Sea Water. In: Journal of Chemical and Engeneering Data 24 (1979), S. 356-360
- [Woessner und Sullivan 1984] WOESSNER, W. ; SULLIVAN, K.E.: Results of seepage meter and mini-piezometer study, Lake Mead, Nevada. In: Ground Water 22 (1984), S. 561–568
- [Wuebbles und Hayhoe 2002] WUEBBLES, D. J.; HAYHOE, K.: Atmospheric Methane and Global Change. In: *Earth-Science Review* 57 (2002), S. 177–210
- [Zipperle und Reise 2005] ZIPPERLE, A.; REISE, K.: Freshwater springs on intertidal sand flats cause a switch in dominance among polychaete worms. In: *Journal of Sea Research* 54(2) (2005), S. 143–150

# Abbildungsverzeichnis

1.	Weltkarte der publizierten SGD-Untersuchungen	2
2.	Fotos typischer "sand boil"-Strukturen	4
3.	Topographische Übersichtskarte des Arbeitsgebietes	5
4.	Torfverteilung im Sahlenburger Watt nach Linke (1979)Linke	7
5.	Profilschnitt nach Linke (1979)	8
6.	Materialproben des Grundwasserleiters	9
7.	Spezifischer Widerstand im Sediment (HEM-Messung)	10
8.	HEM-Profil entlang eines WNW-OSO-Profils	11
9.	Typische Chloridkonzentrationsprofile nach Schlüter et al. (2004)	14
10.	Schema einer Saugkerze	18
11.	Rhizone	19
12.	Schema einer Rhizonenplatte	20
13.	Beprobungsabfolge der ortsfesten Rhizonenplatten	23
14.	Schema eines Rhizonenkammes	23
15.	Schema einer Rhizonenstange	25
16.	Schema der Tiefenrhizone	26
17.	Schema der Edelstahllanze	27
18.	Schema der Ausstrommessung nach Lee (1977)	28
19.	Schema der elektronischen Ausstrommessung	29
20.	Kalibration der elektronischen Wasseruhr	31
21.	Kalibrierungsdaten der verschiedenen Ausstromsensoren	32
22.	Kalibrationsgerade des ISUS-Nitratsensors	35
23.	Kalibrierung der Optode	39
24.	Schema des Programmablaufes des Sensor-Kammer-Systems	41
25.	RISS-System vor dem Einsatz	42
26.	Übersichtskartierung der "sand boils" im Arbeitsgebiet	49
27.	Ausstrommessung einer "sand boil"-Gruppe vom 24.02.2007	52
28.	Sensorgestützte Ausstrommessungen vom 24.01., 26.01. und 23.02.2007	54
29.	Sensorgestützte Ausstrommessungen vom $12.08.2007~{\rm an}$ Lokation AM8	56
30.	Sensorgestützte Ausstrommessungen vom $12.08.2007$ an Lokation AM7	56
31.	Karte der Druckspiegelhöhen	58
32.	Nitrat- und Sauerstoffkonzentrationen im Grundwasser	59
33.	Sensormessung Oberflächenabflusswasseran der Lokation ZR2	61
34.	Sensormessung des Überstandswassers an der Lokation $ZR1$	63
35.	Karte der Chloridkonzentrationen in $250  mm$ Tiefe	64
36.	Positionen der fest installierten Rhizonenplatten und des Profilschnittes .	67
37.	Profilschnitt der Chloridkonzentration durch einen küstennahen Abschnitt	68
38.	WP12: Chloridkonzentrationen im Porenwasser	70
39.	WP12T: Chloridkonzentrationen im Porenwasser in Tiefen $> 300  mm$	71
40.	WP35: Chloridkonzentrationen im Porenwasser	73
41.	WP36: Chloridkonzentrationen im Porenwasser	73
42.	WP37: Chloridkonzentrationen im Porenwasser	73
43.	WP38: Chloridkonzentrationen im Porenwasser	. 74
-----	--	-------
44.	WP39: Chloridkonzentrationen im Porenwasser	. 74
45.	Zeitreihen der Chloridkonzentrationen in 188 mm Tiefe. WP35, WP36,	
	WP37, WP38 und WP39	. 75
46.	WP12: Zeitliche Entwicklung der Chloridgehalte im Porenwasser	. 76
47.	WP13/WP13T: Chloridkonzentrationen im Porenwasser.	. 78
48.	WP14: Chloridkonzentrationen im Porenwasser	. 79
49.	WP14T: Chloridkonzentrationen im Porenwasser	. 80
50.	WP15: Chloridkonzentrationen im Porenwasser	. 81
51.	WP16: Chloridkonzentrationen im Porenwasser	. 82
52.	WP35: Kieselsäurekonzentrationen im Porenwasser	. 83
53.	WP36: Kieselsäurekonzentrationen im Porenwasser	. 84
54.	WP12: Kieselsäurekonzentrationen im Porenwasser	. 86
55.	WP12T: Kieselsäurekonzentrationen im Porenwasser	. 86
56.	WP37: Kieselsäurekonzentrationen im Porenwasser	. 87
57.	WP38: Kieselsäurekonzentrationen im Porenwasser	. 87
58.	WP13: Kieselsäurekonzentrationen im Porenwasser	. 88
59.	WP39: Kieselsäurekonzentrationen im Porenwasser	. 89
60.	WP13T: Kieselsäurekonzentrationen im Porenwasser	. 89
61.	WP14: Kieselsäurekonzentrationen im Porenwasser	. 90
62.	WP14T: Kieselsäurekonzentrationen im Porenwasser	. 91
63.	WP15: Kieselsäurekonzentrationen im Porenwasser	. 92
64.	WP16: Kieselsäurekonzentrationen im Porenwasser	. 92
65.	WP35: Methankonzentrationen im Porenwasser	. 93
66.	WP36: Methankonzentrationen im Porenwasser	. 94
67.	WP12: Methankonzentrationen im Porenwasser	. 95
68.	WP37: Methankonzentrationen im Porenwasser	. 96
69.	WP38: Methankonzentrationen im Porenwasser	. 97
70.	WP39: Methankonzentrationen im Porenwasser	. 98
71.	WP12: Zeitliche Entwicklung der Methankonzentration und der Temperat	ur 99
72.	WP13: Methankonzentrationen im Porenwasser	. 100
73.	WP13T: Methankonzentrationen im Porenwasser	. 100
74.	WP13T: Vergleich der Veränderung von Methankonzentrationen innerhalb	
	von drei Stunden	. 101
75.	WP14: Methankonzentrationen im Porenwasser	. 102
76.	WP14T: Methankonzentrationen im Porenwasser	. 103
77.	WP14: Zeitlicher Verlauf der Methankonzentrationen	. 103
78.	WP15: Methankonzentrationen im Porenwasser	. 104
79.	WP16: Methankonzentrationen im Porenwasser	. 105
80.	Pfannkuchenstrukturen im Sahlenburger Watt	. 106
81.	Profile durch "Pfannkuchenstrukturen"	. 108
82.	Nährstoffverteilungen in einer Pfannkuchenstruktur; 06.06.2007	. 110
83.	Zeitlicher Verlauf der Chloridverteilung; Lokation ZR1	. 112
84.	Entwicklung der Chloridprofile während einer Überflutung	. 115

85.	Zeitlicher Verlauf der Methanverteilung; Lokation ZR1	16
86.	Zeitlicher Verlauf der Methanverteilung; Lokation ZR3	18
87.	Modellierte Ausströme an Lokation WP12	20
88.	Zeitliche Entwicklung des modellierten Ausstromes an WP12 12	21
89.	Modellierte Ausströme an Lokation WP12T	21
90.	Modellierte Ausströme WP13T; Gebiet mit geringem Grundwasserausstrom.12	23
91.	Modellierte Ausströme WP14T; Gebiet ohne Grundwasserausstrom 12	24
92.	Modellierte Ausströme WP36; Gebiet mit starkem Grundwasserausstrom. 12	25
93.	Modellierte Ausströme an Lokation WP38	26
94.	Modellierte Ausströme WP39; Gebiet mit starkem Grundwasserausstrom. 12	27
95.	Zusammenfassung des modellierten Ausstromes Anhand der tiefen Proben 12	27
96.	Modellierte Ausströme 14.08.2007; Lokation ZR5	29
97.	WP12: Abhängigkeit von Kieselsäure und Chlorid im stark vom Grund-	
	wasser beeinflussten Bereich	31
98.	WP12T: Abhängigkeit von Kieselsäure und Chlorid im stark vom Grund-	
	wasser beeinflussten Bereich	32
99.	WP13: Abhängigkeit von Kieselsäure und Chlorid in der Mischzone 13	33
100.	WP13T: Abhängigkeit von Kieselsäure und Chlorid iin der Mischzone 13	33
101.	WP14: Abhängigkeit von Kieselsäure und Chlorid in der Mischzone 13	35
102.	WP14T: Abhängigkeit von Kieselsäure und Chlorid in der Mischzone 13	35
103.	Akkumulation von diversem Material im "sand boil"	37
104.	Porenwasserbeeinflussenden Faktoren im Sahlenburger Watt	40
105.	Chloridkonzentrationen im Porenwasser in Bezug auf den Küstenabstand . 14	42
106.	Niedrigwasserbeeinflussung	46
107.	Vergleich der Methan- und Chloridprofile; Lokation WP37 18	51
108.	Karte der Zeitreihenmessungen	57

## Tabellenverzeichnis

1.	Salzgehalt und Kieselsäurekonzentrationen in der Nordsee
2.	Tiefen der Beprobungshorizonte
3.	Einzugsbereich des Porenwassers um ein Rhizon
4.	Eingesetzte Ausstromsensoren
5.	Messungen mit Turbinensensoren im Watt
6.	"Sand boil"-Ausstromraten vom 23.02.2007
7.	Großfeld-Ausstrommessung 23. und 24.02.2007
8.	Klassifizierung der SGD-Zonen
9.	Druckspiegelhöhen
10.	Chloriddaten an WP14 bis WP16
11.	Chloriddaten an WP35 bis WP39
12.	Chloriddaten an WP12T bis WP73T
13.	Kieselsäuredaten an WP12 bis WP16
14.	Kieselsäuredaten an WP35 bis WP39
15.	Kieselsäuredaten an WP12T bis WP73T
16.	Methandaten an WP12 bis WP16
17.	Methandaten an WP35 bis WP39
18.	Methandaten an WP12T bis WP14T
19.	Wetterdaten