

Die Rekonstruktion der Paläomilieus von Bodden und Haffen der südlichen Ostsee unter Anwendung der C_{org}/S-Verhältnisse in den Sedimenten

The Palaeoenvironments of Coastal Lakes in the Southern Baltic Sea
as Derived from Sedimentary C_{org}/S Ratios

ANNE MÜLLER

Department of Geology, Australian National University, Canberra, Australia

With 10 figures

Received: 30. 4. 1997; Accepted in revised form: 29. 6. 1998

Abstract

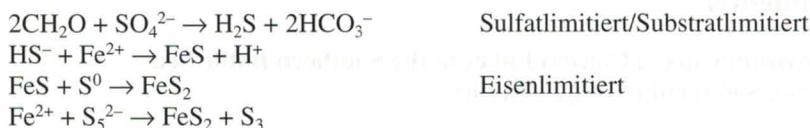
Sedimentary organic carbon and sulfur contents were analysed in order to reconstruct the sedimentation history and palaeoenvironments of lagoonal lakes and estuaries in the southern Baltic Sea. The 13 investigated sediment cores from 6 water bodies (Darß-Zingster Boddenkette, Oderhaff, Großer Jasmunder Bodden and Greifswalder Bodden) cover time periods from the Late Glacial to the present. The mainly low C_{org}/S-ratios in the sediments of the Oder River estuary suggest an additional input of dissolved sulfate into the sediment. In the eastern part, the relatively high C_{org}/S-ratios indicate the existence of a lacustrine stage in the Older Atlantic and in the first part of the Younger Atlantic (appr. 7800–5500 BP). Due to low salinity in the lagoonal lakes, pyrite formation in the sediments occurs to a lesser extent than in normal marine sediments with equivalent amounts of organic carbon, i.e., the availability of dissolved sulfate is the limiting factor. In contrast, in the Oder River estuary pyrite formation is restricted by the amount of organic matter available.

Zusammenfassung

Die Systematik der Gehalte an organischem Kohlenstoff und Schwefel in Sedimenten wird angewendet, um Sedimentationsgeschichte und Paläomilieus von Bodden und Haffen im südlichen Ostseeraum zu rekonstruieren. Die 13 untersuchten Sedimentkerne aus der Darß-Zingster Boddenkette, dem Oderhaff, dem großen Jasmunder Bodden und dem Greifswalder Bodden erfassen Zeiträume zwischen dem Spätglazial und der Gegenwart. Überwiegend geringe C_{org}/S-Verhältnisse lassen für das Oderhaff einen zusätzlichen Eintrag von gelöstem Sulfat in das Sediment vermuten. Im Großen Haff kam es im Älteren und in der ersten Hälfte des Jüngeren Atlantikums (von etwa 7800–5500 BP) zu relativ hohen C_{org}/S-Verhältnissen, die Süßwasserbedingungen indizieren. Für die Bodden kann zusammengefaßt werden, daß aufgrund geringer Salinität die Sulfatreduktion bzw. die Pyritbildung in den Sedimenten mit geringerer Intensität vorstatten geht als bei normalen Meeressedimenten mit gleich hohen Anteilen an organischem Kohlenstoff. Im Oderhaff ist es dagegen die organische Substanz, die die Bildung von Pyrit limitiert.

Einleitung

Authigener Pyrit tritt zusammen mit organischer Substanz auf und ist ein Indikator für anaerobische sulfidische Diagenese. Eine umfassende Darstellung des Bildungsprozesses findet sich u. a. bei BERNER (1970) und bei MORSE et al. (1987). Die Reaktionsgleichungen sind in MORSE et al. (1987) gegeben und werden von EMEIS und MORSE (1990) wie folgt zusammengefaßt, wobei es sich bei dem Term CH_2O um eine idealisierte Formel für organische Substanz in den Sedimenten handelt (BERNER 1984):



Aus obigen Gleichungen lassen sich die Faktoren ableiten, die die Bildung von Pyrit quantitativ einschränken können. Sogenannte limitierende Faktoren sind die Konzentration von organischer Substanz, die durch sulfatreduzierende Bakterien in den Stoffwechsel einbezogen werden kann, die Diffusion von Sulfat in das Sediment, die Gesamtkonzentration und die Reaktivität der Eisenminerale sowie die Produktion von elementarem Schwefel. Die Begrenzung der Pyritbildung in unterschiedlichen Sedimentmilieus wird ausführlich in BERNER (1970) und BERNER (1984) diskutiert.

Beobachtungen zur Systematik der Verhältnisse von organischem Kohlenstoff zu Pyritschwefel (C/S) in Sedimenten haben zu einem breiten Interesse geführt, diesen Parameter zur Rekonstruktion der Paläomilieus von Gewässern zu nutzen (LEVENTHAL 1983, BERNER und RAISWELL 1983, RAISWELL und BERNER 1985, BOESEN und POSTMA 1968). In vielen Arbeiten wird dabei an Stelle des Pyritschwefels der Gesamtschwefelgehalt angewendet (z. B. DAVIS et al. 1988, LEVENTHAL 1987). Es wird angenommen, daß der größte Teil des vorhandenen Schwefels in Form von Pyrit vorliegt und daß nur eine kleine Menge in andere Minerale oder organische Moleküle eingeschlossen ist. Analysen von Schwefelverbindungen in Beckensedimenten vor Südkalifornien zeigten zum Beispiel, daß elementarer Schwefel, freies Sulfid, Hydrotroilit, organischer Schwefel, Sulfat und Pyrit in Mengen vorhanden waren, die mit Milieu und Tiefe in den Sedimenten variierten. Pyrit war jedoch im allgemeinen die am häufigsten auftretende Form, die sowohl in oxischen als auch in reduzierenden Sedimenten vorkam (KAPLAN et al. 1963).

BERNER (1970) geht davon aus, daß organischer Schwefel im Vergleich zu Pyrit vernachlässigt werden kann. Das Verhältnis von Schwefel zu Kohlenstoff in den Proben von Berner (1970) reichte von 0,25 bis 1, während gerade abgestorbene marine organische Substanz, die keinen anorganischen Schwefel enthält, im Durchschnitt ein Verhältnis von ca. 0,02 hat (KAPLAN et al. 1963), d. h. mehr als 90% des analysierten Schwefels waren in diesen Proben Pyrit. Da es möglich ist, daß das Verhältnis von Schwefel zu Kohlenstoff während der Diagenese als Ergebnis der bakteriellen Aktivität abnimmt, kann der Anteil des Schwefels, der in Pyrit gebunden ist, nahezu 100% betragen (BERNER 1970).

In normalen Meeressedimenten liegt das C/S-Verhältnis um 2,8 ($\pm 0,8$) (BERNER 1982, BERNER und RAISWELL 1983). Unter normalen Meeressedimenten werden in Bezug auf die Pyritbildung klastische, hemipelagische und pelagische Sedimente verstanden, die unter sauerstoffhaltigem Wasser mit typischer Meerwassersalinität abgelagert wurden (BERNER 1970). In diesen Sedimenten wird das C/S-Verhältnis durch die Menge und

Reaktivität metabolisierbarer Substanz gesteuert. Nach BERNER (1984) sind die konstanten C/S-Verhältnisse in normalen marinen Sedimenten dadurch bedingt, daß konstante Fraktionen von organischem Kohlenstoff und produziertem H₂S in den Sedimenten erhalten sind. Darin einbegriffen ist die Annahme, daß reaktives Eisen und Sulfat im Überschuß vorhanden sind (BOESEN und POSTMA 1988).

Gelöstes Sulfat ist im allgemeinen limitierend in Süßwassermilieus, in denen es in geringen Konzentrationen im Porenwasser vorliegt. Das führt zu hohen (oft >10) C/S-Verhältnissen in den darunterliegenden Sedimenten (BERNER und RAISWELL 1983). Unter euxinischen und semi-euxinischen Bedingungen können die Menge und die Reaktivität von Eisen die Pyritbildung in terrigenen Sedimenten limitieren (BERNER 1984, RAISWELL und BERNER 1985). Die Kohlenstoff-Schwefel-Systematik euxinischer und semi-euxinischer Sedimente ist im eigentlichen Sinne nicht relevant für die in dieser Arbeit untersuchten Bodden und Haffe. Sie wird jedoch an dieser Stelle erläutert, um eine Situation darzustellen, in der „unendlich“ viel Sulfat für die Pyritbildung zur Verfügung steht.

In euxinischen Sedimenten ist H₂S sowohl über der Sediment-Wasser-Grenzfläche als auch innerhalb der Sedimente vorhanden. Folglich kann sich Pyrit aus sedimentierenden detritischen Eisenmineralen vor der Einlagerung bilden, sowohl in der Wassersäule als auch an der Sediment-Wasser-Grenzfläche. Für dieses Material wird der Begriff syngenetischer Pyrit benutzt. Seine Bildung kann entsprechend der Verfügbarkeit von Eisen eingeschränkt sein (RAISWELL 1982, LEVENTHAL 1983, BERNER 1984). Pyrit kann jedoch zusätzlich auch noch diagenetisch (nach der Einlagerung) in der anoxischen Zone des Sediments durch die Reaktion von *in situ* produziertem H₂S mit detritischem Eisen gebildet werden. Dann ist die Pyritbildung nicht mehr eisen- sondern kohlenstofflimitiert (LEVENTHAL 1983, 1987, RAISWELL und BERNER 1985). Das Auftreten von syngenetischer in Ergänzung zu diagenetischer Pyritbildung resultiert in solchen Sedimenten oft in C/S-Verhältnissen, die niedriger als die C/S-Verhältnisse in normalen Meeressedimenten sind, d. h. <2,8 (LEVENTHAL 1983, RAISWELL und BERNER 1985).

Bei der Darstellung der Gehalte an organischem Kohlenstoff (C_{org}) gegen die Schwefelgehalte (S) für oxische (normale) Milieus in einem Diagramm verläuft die Regressionsgerade in der Regel durch den Nullpunkt (0,0). Dagegen ergibt sich für euxinische Sedimente ein Schnittpunkt an der S-Achse (LEVENTHAL 1983, 1987). Manchmal zeigen Diagramme von Schwefel gegen Kohlenstoff für euxinische Sedimente nahezu flache (oder gar keine) Anstiege (RAISWELL und BERNER 1985). WILLIAMS (1978) beobachtete, daß Schwefel in euxinischen Sedimenten sogar eine schwache negative Korrelation mit organischem Kohlenstoff zeigen kann. Eine Veränderung im Anstieg der C_{org}/S-Linie kann verursacht sein durch Variationen in der Ablagerungsrate (GOLDHABER und KAPLAN 1974), der Fraktion metabolisierbarer organischer Substanz oder (in euxinischen Sedimenten) der Verfügbarkeit von Eisen (RAISWELL und BERNER 1985).

Untersuchungsgebiet

Im Untersuchungsgebiet (Fig. 1) wird zwischen Bodden und Haffen unterschieden. Haffe sind den Bodden ähnliche, jedoch von ihnen verschiedenen Küsten- bzw. innere Seegewässer. Haffe sind durch Nehrungen von der See abgegrenzte ehemalige Meeresbuchten, die in der Regel auf kürzestmöglichem Weg von größeren Flüssen durchquert werden. Sie fungieren damit als Sedimentfallen für Flußsedimente und besitzen eine nur

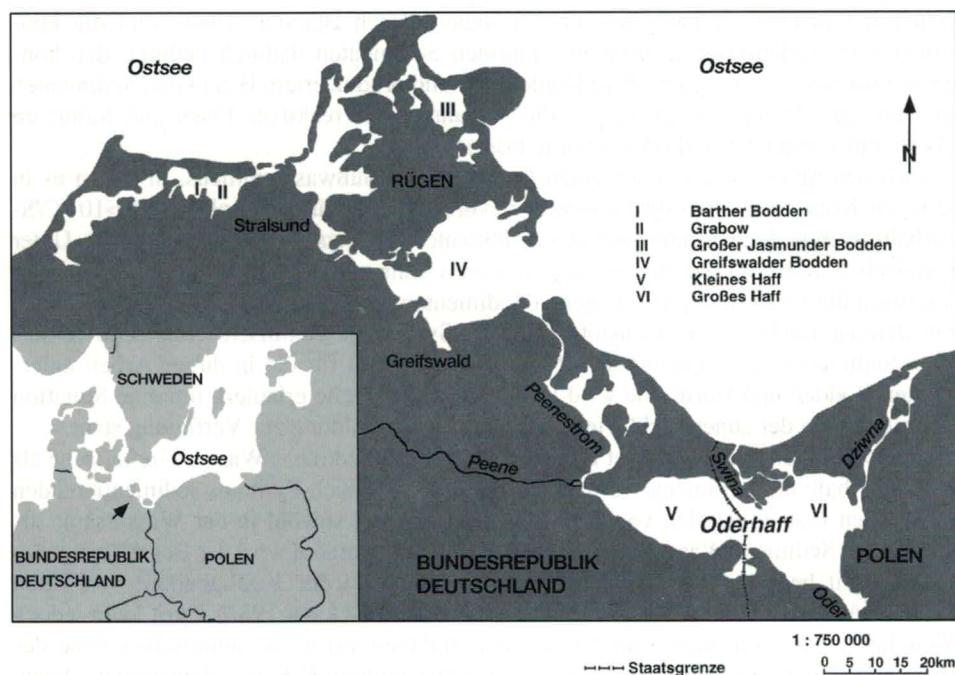


Fig. 1. Darstellung des Untersuchungsgebietes.

noch geringe Salinität. Im Flußmündungsbereich sind die vorgelagerten Nehrungen durchbrochen. Die heutigen Bodden sind seichte bis flachgründige Gewässer mit sehr unregelmäßigen, überwiegend runden bis ovalen Umrissen. Sie sind wegen der vorwiegend jungholozänen Küstenformung zumeist zu längsgestreckten Boddenteilen aneinander gereiht (ausgeschlossen der Greifswalder Bodden und das Oderhaff). Sie liegen parallel zu den spätglazialen Eisrandlagen in Nordwest-Südost-Richtung bzw. West-Ost-Richtung. Mit der offenen Ostsee sind sie durch oft nur schmale, von Haken und Nehrungen sowie Pleistozänvorsprüngen eingeeigte Durchlässe (Ausnahme Greifswalder Bodden) verbunden (KLIEWE und JANKE 1978, 1991). Die Bodden und Haffe nehmen im dargestellten Untersuchungsgebiet Flächen zwischen $19,4 \times 10^6 \text{ m}^2$ und $510,2 \times 10^6 \text{ m}^2$ ein und haben mittlere Wassertiefen zwischen 1,8 m und 5,8 m (CORRENS 1976).

Die Schlicksedimente der Bodden werden z. T. von stark humosen Bodenbildungen bzw. Basistorf unterlagert (Grabow, Barther Bodden, Großer Jasmunder Bodden und Greifswalder Bodden). Vereinzelt stehen an Stelle dieser terrestrischen Bildungen limnische Sedimente an (Großes Haff, Kleines Haff, und Greifswalder Bodden). Im Großen Haff und im Greifswalder Bodden sind diese Seesedimente im unteren Teil von einer Torflage unterbrochen. Darunter folgen Sande frühholozänen bis spätglazialen Alters, die von eingeschalteten alleröd-zeitlichen Torfen bis Mudden (z. B. Kleines Haff) unterbrochen sein können.

Die brackische Sedimentation setzte in Abhängigkeit vom Niveau des Boddenbodens sowie vorhandener Schwellen in den einzelnen Bodden zeitlich unterschiedlich ein

(zwischen 7000 und 4000 BP). An der Basis liegt zumeist eine Schilllage bzw. eine besonders molluskenreiche Schlicklage an. Im zentralen Bereich ist oft eine Wechselfolge von schillreichen Bändern und Schlicklagen charakteristisch. Die zunehmende Abriegelung der Boddenbecken, die zwischen ca. 4000 und 1000 BP einsetzte (für das Große und Kleine Haff zwischen 4000 und 3000 BP, für den Großen Jasmunder Bodden und den Grabow zwischen 2000 und 1000 BP) spiegelt sich in der Beschaffenheit und Zusammensetzung der Sedimente wider. Die für die heutigen Boddengewässer charakteristische Schlicksedimentation setzte erst nach Schließung der Außenküstennehrungen ein.

Material und Methoden

Die untersuchten Sedimentproben wurden während mehrerer Ausfahrten mit Forschungsschiffen im Zeitraum Sommer 1994 bis Herbst 1995 gewonnen. Es wurden Sedimentkerne im Kleinen Haff (Kerne 18112 und 18118 im westlichen bzw. zentralen Teil des Gewässers), im Großen Haff (Kerne 18120, 18122 und 18125 im südlichen, westlichen bzw. zentralen Teil), im Barther Bodden (Kerne BaB und BaB1 im südwestlichen bzw. nordöstlichen Raum), im Grabow (Kerne Gr1, Gr2 und Gr3 im nördlichen, zentralen bzw. westlichen Teil), im Großen Jasmunder Bodden (Kerne GJB1 und GJB2a im zentralen und nordöstlichen Gewässerareal) sowie im südlichen zentralen Greifswalder Bodden (Kern GB4/95) entnommen (Tabelle 1).

Die Sedimentkerne wurden im Labor bei ihrer Öffnung am nachfolgenden Tag beschrieben und in 3–5 cm dicke Subproben unterteilt. Das Material wurde gefriergetrocknet und vorsichtig gemörsernt. Die Korngrößenfraktion <0,063 mm wurde durch Siebung von der übrigen Probe abgetrennt und für die chemischen Analysen verwendet.

Der Gehalt an organischem Kohlenstoff wurde aus der Differenz der Gehalte von Gesamt-kohlenstoff und anorganischem Kohlenstoff berechnet:

$$C_{\text{org}} (\%) = C_{\text{ges}} (\%) - C_{\text{anorg}} (\%).$$

Tabelle 1. Überblick zu den Probennahmestationen: Koordinaten, Wassertiefe (m) und Länge des entnommenen Sedimentkerns.

Sedimentkern	Gewässer	Breite Nord	Länge Ost	Wassertiefe	Kernlänge
18112-8	Kleines Haff	53° 49,2	14° 00,0	5,50 m	1,90 m
18118-2	Kleines Haff	53° 49,2	14° 08,8	5,60 m	4,30 m
18120-14	Großes Haff	53° 42,5	14° 30,0	5,70 m	4,15 m
18122-11	Großes Haff	53° 46,5	14° 21,4	6,40 m	3,40 m
18125-3	Großes Haff	53° 45,8	14° 30,1	6,20 m	3,95 m
Gr1	Grabow	54° 24,8	12° 50,5	3,55 m	1,32 m
Gr2	Grabow	54° 23,2	12° 50,5	3,70 m	1,48 m
Gr3	Grabow	54° 23,2	12° 47,9	2,50 m	4,50 m
BaB	Barther Bodden	54° 23,2	12° 43,8	2,15 m	1,32 m
BaB1	Barther Bodden	54° 24,8	12° 46,7	2,75 m	1,52 m
GJB1	Gr. Jasm. Bodden	54° 31,8	13° 27,6	5,75 m	5,42 m
GJB2a	Gr. Jasm. Bodden	54° 32,8	13° 28,7	2,30 m	0,70 m
GB4/95	Greifsw. Bodden	54° 11,6	13° 30,0	7,28 m	5,20 m

Die Bestimmung des Gehaltes an Gesamtkohlenstoff erfolgte mit einem CHN-Analyser der Firma LECO (Typ CHN-1000). Das Meßverfahren basiert auf der Verbrennung des Kohlenstoffs bei 1050 °C im Sauerstoffstrom und der quantitativen Bestimmung des Verbrennungsgases CO₂ mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor, wobei Helium als Trägergas benutzt wird. Messungen an einem laborinternen Standard, der nach jeder zehnten Probe eingeschoben wurde, zeigten für die Gesamtkohlenstoffbestimmung eine Standardabweichung von ±0,18%.

Der anorganische Kohlenstoff wurde nach dem gleichen Verbrennungsprinzip bei 1200 °C im Karbonatmodul eines C-S-Analyzers der Firma ELTRA (Typ METALYT CS 100) bestimmt. Zur Bestimmung des anorganischen Kohlenstoffs wurde 50%ige Phosphorsäure zugesetzt, und das Reaktionsprodukt CO₂ wurde in einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor gemessen. Die Standardabweichung bei Wiederholungsbestimmungen an einem laborinternen Standard nach jeder zehnten Probe betrug ±0,08%.

Die Bestimmung der Schwefelgehalte erfolgte mit einem C-S-Analyser der Firma ELTRA (Typ METALYT CS 100). Dabei wird der Schwefel im Sauerstoffstrom bei 1400 °C verbrannt und das entstandene Verbrennungsgas SO₂ wird von einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor gemessen. Bei der Analyse eines laborinternen Standards nach jeder zehnten Analyse betrug die Standardabweichung ±0,17%.

Ergebnisse und Diskussion

Die Interpretation von C_{org}/S-Verhältnissen in den Sedimenten der Bodden und Haffe

Darstellungen der Gehalte an Schwefel gegen organischen Kohlenstoff unter Anwendung des empirischen Diagramms von BERNER und RAISWELL (1983) werden für einen Teil der hier untersuchten Sedimentkerne in Fig. 2, Fig. 4 und Fig. 6 gegeben. Der schraffierte Bereich um die Regressionsgerade kennzeichnet jeweils normale marine Sedimente mit oxischem Bodenwasser. Die Begriffe „anoxisch“, „normal marin/oxisch“ und „nicht-

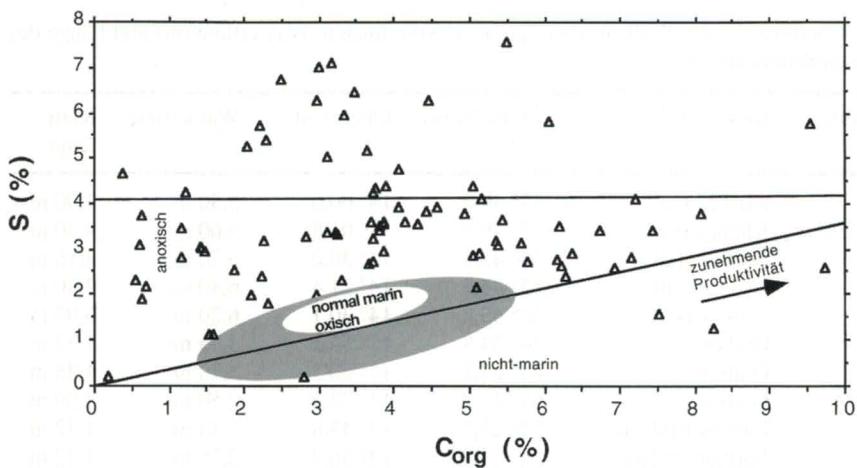


Fig. 2. Darstellung der Gehalte an organischem Kohlenstoff und Schwefel in den Sedimenten des Kleinen Haffs (Kerne 18112 und 18118, $r = 0,014$). Der gepunktete Bereich markiert das empirisch bestimmte Feld für normale Meeressedimente nach BERNER und RAISWELL (1983).

marin“ dienen dazu, das bodennahe Wasser zur Zeit der Ablagerung zu charakterisieren (EMEIS und MORSE 1993).

Das Diagramm für die untersuchten Sedimente aus dem **Kleinen Haff** vermittelt zunächst bis auf wenige Ausnahmen den Eindruck, daß diese unter Sauerstoffmangelbedingungen im bodennahen Wasser abgelagert wurden (Fig. 2). Das gilt größtenteils auch für die Sedimente des **Großen Haffs**. Eine solche Aussage ist jedoch nicht mit den hydrographischen Bedingungen eines polymiktischen Flachgewässers (LAMPE und MEYER 1995) zu vereinbaren.

Die Datenpunkte für den Kern 18118 und größtenteils auch für den Kern 18112 aus dem Kleinen Haff deuten darauf hin, daß die Sedimente durch zusätzlichen Sulfateintrag beeinflußt sind. So gibt z. B. REINICKE (1989) folgende zusammenfassende Darstellung über den Bau des tieferen Untergrundes auf Rügen, Usedom und dem angrenzenden Festland, wobei er auch erwähnt, daß sich diese Ergebnisse zum Beispiel problemlos auf den Bereich des Greifswalder Boddens übertragen lassen: Das Gebiet erfuhr im Oberperm (Zechstein) eine Meerestransgression (nordöstlicher Teil des Zechsteinmeeres). Daher lagerten sich die charakteristischen zyklischen Abfolgen überwiegend salinarer Sedimente ab (Tone, Kalk bzw. Dolomit, Anhydrit, Stein- und Kalisalze). Eine Einbeziehung von Porenwasserdaten ist für Aussagen zu eventuellen lateralen oder aufwärts gerichteten Einträgen von gelöstem Sulfat in das Sediment (z. B. aus dem Grundwasser) und damit für eine endgültige Interpretation noch erforderlich. Gegenwärtig unterstützen aber auch die Ergebnisse von NEUMANN et al. (1998) eine solche Aussage. Diese Autoren zeigten für einen Sedimentkern aus dem Kleinen Haff, daß die Gehalte an gelöstem Sulfat in den Porenwässern in den obersten zehn Sedimentzentimetern zunächst zwar mit der

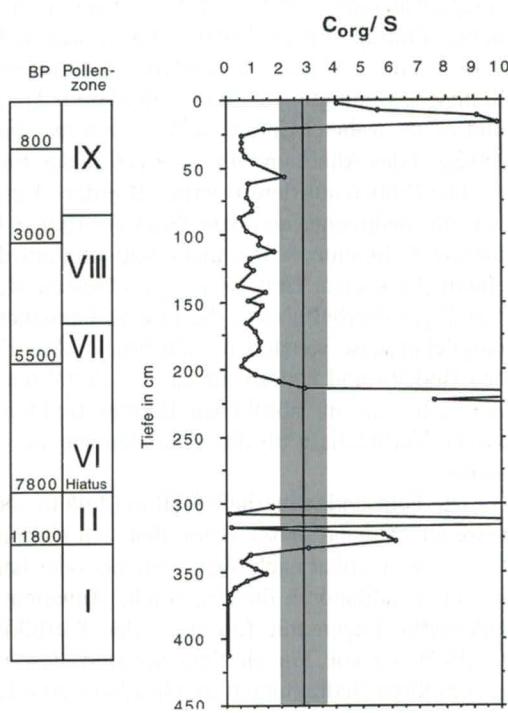


Fig. 3. Darstellung der C_{org}/S -Verhältnisse gegen die Tiefe für die Sedimentproben des Kerns 18120 (Großes Haff). Am linken Rand sind die Pollenzenen mit Altersangaben BP gegeben. Der gepunktete Bereich markiert das empirisch bestimmte Feld für normale Meeressedimente nach BERNER und RAISWELL (1983). Verhältnisse >10 sind nicht dargestellt.

Tiefe abnahmen, jedoch danach in den darunter befindlichen Sedimentlagen erneut anstiegen.

Kern 18112 zeigt darüber hinaus hohe C_{org}/S-Verhältnisse (größer als 2,8 ± 0,8) in einem Tiefenabschnitt von 3,20 m bis 2,92 m (8,70–8,42 m –NN). Hier liegt ein Sediment vor, das sich vom Charakter her als Anmoor bis Torf, möglicherweise auch als Organomudde beschreiben lässt. Für diesen Abschnitt lässt sich daher im westlichen Kleinen Haff ein Klarwassersee nachweisen.

Für das Große Haff erlaubt erst eine Darstellung der C_{org}/S-Werte gegen die Tiefe (Kern 18120, Fig. 3) eine zeitliche Differenzierung. Die Datenpunkte des Kerns 18120 deuten darauf hin, daß die Sedimente im Subboreal und Subatlantikum (0,25–2,00 m Tiefe = 5,95–7,70 m –NN) sowie im Spätglazial/Prä-Alleröd (unterhalb 3,50 m Tiefe, d. h. 12,70 –NN) mit hoher Wahrscheinlichkeit durch zusätzlichen Sulfateintrag geprägt sind. Die Sedimente aus dem Älteren und der ersten Hälfte des Jüngeren Atlantikums (zwischen 2,00 m und 3,00 m Tiefe = 7,70 bis 8,70 m –NN), d. h. von 7800–5500 BP, haben dagegen relativ höhere C_{org}/S-Verhältnisse, die für diesen Zeitabschnitt mit hoher Sicherheit das Vorherrschen von Süßwasserbedingungen und oxischem Bodenwasser anzeigen. Das wird durch die Sedimentart (Mudde) und die Diatomeenflora bestätigt.

Kern 18122 im westlichen Großen Haff zeigt, allein abgeleitet aus den C_{org}/S-Verhältnissen, keinen Hinweis auf die Existenz einer Seephase. Die Sedimente weisen einen deutlichen allgemeinen Trend zu niedrigen C_{org}/S-Werten auf, die ebenfalls mit dem zusätzlichen Eintrag von gelöstem Sulfat begründet werden müssen. Nur eine feine Moostorflage in einer Tiefe von 2,25–2,29 m (8,65 bis 8,69 m –NN) hat einen für Süßwassermilieus typischen Wert.

Die C_{org}/S-Werte des Kerns 18125 im zentralen östlichen Teil des Großen Haffs spiegeln ab einer Tiefe von 2,45 m (8,65 m –NN) bis in die Gegenwart hinein den zusätzlichen Eintrag von gelöstem Sulfat in das Sediment wider. Darunter liegen in 3,95 bis 2,45 m Tiefe (10,15–8,65 m –NN) außerordentlich hohe C_{org}/S-Verhältnisse vor, die auf limnische Bedingungen deuten. In diesem Tiefenabschnitt wurde eine Mudde abgelagert und es ist wahrscheinlich, daß es sich um die gleiche Seephase handelt, die für Kern 18120 in das Ältere und die erste Hälfte des Jüngeren Atlantikums fällt.

Die Proben aus dem **Barther Bodden** (Kerne BaB1 und BaB) verhalten sich ähnlich wie die Sedimente aus dem Grabow: Einige Proben fallen in den Bereich für normal marine Sedimente, wobei nicht eindeutig auf die Salinität – ob normal marin oder nahe einem limnischen Gewässer – geschlossen werden kann. Das mehrheitliche Auftreten von C_{org}/S-Verhältnissen, die in dem Grenzbereich mit Werten um 2,8 bis 5 liegen, ist möglicherweise speziell für ein brackisches Flachwassermilieu typisch. Das konnte in den Bodden und Haffen für längere Zeitabschnitte bereits nachgewiesen werden. Deutlich höher als im nördlichen Barther Bodden (Kern BaB1) sind dagegen mit Werten >8 die Verhältnisse für die Sedimente aus dem südwestlichen Teil des Gewässers (Kern BaB).

Die Feinsande unterhalb 0,80 m (2,95 m –NN) haben extrem niedrige C_{org}/S-Verhältnisse <1. Anhand dieser Werte lässt sich nicht nachweisen, ob ein zusätzlicher Sulfateintrag (z. B. vertikal nach oben gerichtet oder lateral) überhaupt denkbar ist: Es gibt keine weiteren Indikatoren für eine solche Annahme und, anders als in den beiden Teilen des Oderhaffs, liegen mit Einsetzen der Torfbildung und der Schlicksedimentation hohe C_{org}/S-Werte vor. Für die Schlicke sind diese prinzipiell nur mit dem Vorherrschen von ausgesüßten Bedingungen im Gewässer zu erklären. Da es sich bei den Feinsanden um

(frühe) spätglaziale Beckensande handelt, die zudem in den untersten Lagen noch nicht humos waren, kann hier die Methode der C_{org}/S -Verhältnisse aufgrund der geringen Mengen eines zu erwartenden Eintrages organischer Substanz für die spätglazialen Sande nicht angewendet werden. Ob die Anwendbarkeit für die spätglazialen Beckensande des Oderhaffs ebenfalls in Frage gestellt werden muß, kann aus den bei der Diskussion für den gleichen Sedimenttyp aus dem Barther Bodden angeführten Gründen nicht eingeschätzt werden. Ein zusätzlicher Eintrag gelösten Sulfats liegt für das Oderhaff allerdings nahe, da auch die über den Beckensanden anliegenden Schlicke C_{org}/S -Verhältnisse unter $2,8 \pm 0,8$ haben (siehe auch Greifswalder Bodden).

Im Grabow (Kerne Gr1, Gr2 und Gr3) verhält sich ein Großteil der Sedimente normal marin mit den typischen C_{org}/S -Verhältnissen um $2,8 \pm 0,8$. Ebenfalls deutlich präsent sind jedoch auch Sedimente, die für Süßwasserbedingungen beschriebenen hohen C_{org}/S -Werte $>>2,8$ zeigen. Für Kern Gr2 aus dem zentralen Bereich des Grabow fällt auf, daß die Werte ab ca. 0,70 m (4,40 m -NN) relativ niedriger werden, obwohl mehrere Proben noch immer in den Süßwasserbereich fallen. Diese Werte erreichen erstmalig ab ca. 0,80 m (4,50 m -NN) den für normal marine Sedimente angegebenen Bereich.

Im Kern Gr3 aus dem westlichen Grabow fallen die C_{org}/S -Verhältnisse zwischen 2,70 und 2,90 m Sedimenttiefe (-5,20–5,40 m -NN) in den Bereich für normal marine Sedimente, um dann ab 0,15 m (2,65 m -NN) wieder ein süßwassernahes Milieu anzudeuten. Eine solche Aussage stimmt überein mit den Ergebnissen der Diatomeenuntersuchungen, die ebenfalls auf eine Aussüßung des Grabow in den letzten Jahrhunderten deuten (JANKE, pers. Mitt.). Allerdings wird Pyrit in den meisten marinen Sedimenten hauptsächlich in den oberflächennahen Sedimenten gebildet (GOLDHABER et al. 1977), obwohl sich Sulfatreduktion und Pyritbildung in den tieferen Sedimenten fortsetzen. Es kann daher insbesondere in den oberflächennahen Sedimenten nicht ausgeschlossen werden, daß die Frühdiagenese noch nicht abgeschlossen ist, woraus sich höhere C_{org}/S -Verhältnisse ergeben.

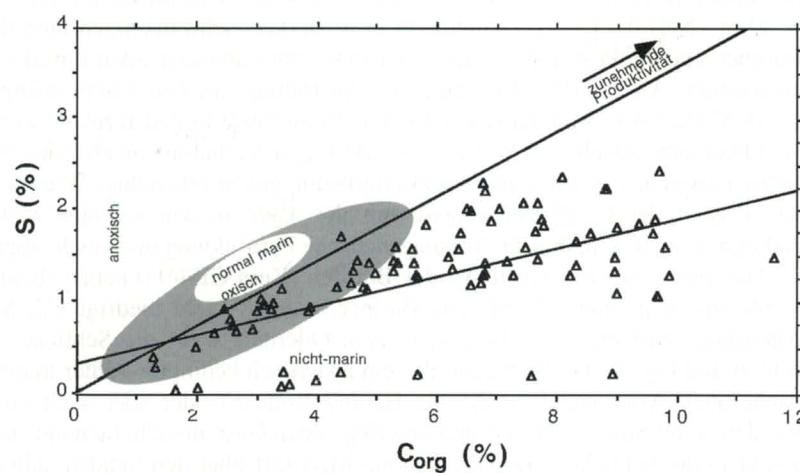


Fig. 4. Darstellung der Gehalte an organischem Kohlenstoff und Schwefel in den Sedimenten des Großen Jasmunder Bodden (Kerne GJB1 und GJB2a, $r = 0,71$). Der gepunktete Bereich markiert das empirisch bestimmte Feld für normale Meeressedimente nach BERNER und RAISWELL (1983).

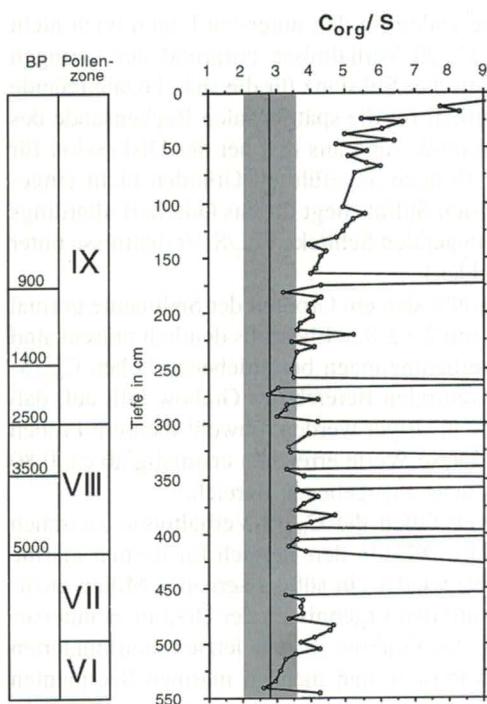


Fig. 5. Darstellung der C_{org}/S-Verhältnisse gegen die Tiefe für die Sedimentproben des Kerns GJB1 (Großer Jasmunder Bodden). Am linken Rand sind die Pollenzonen mit Altersangaben BP gegeben. Der gepunktete Bereich markiert das empirisch bestimmte Feld für normale Meeressedimente nach BERNER und RAISWELL (1983). Verhältnisse >9 sind nicht dargestellt.

Von den Datenpunkten für die Sedimente aus dem **Großen Jasmunder Bodden** (Kerne GJB1 und GJB2) liegen nur einige wenige in dem Bereich, der für normal marine Sedimente definiert ist (Fig. 4). Die Mehrzahl der Proben hat C_{org}/S-Werte, die eigentlich für Süßwasserbedingungen typisch sind. Es fällt auf, daß im Kern GJB1 bis ca. 2,55 m (8,30 m –NN) die C_{org}/S-Verhältnisse recht starken Schwankungen unterliegen (Fig. 5). Darüber sind die Proben dann (mit Ausnahme eines abweichenden Einzelwertes) deutlich homogener. Ab ca. 1500 BP muß eine Aussüßung des Gewässers erfolgt sein, da die C_{org}/S-Verhältnisse kontinuierlich bis auf Werte um 9 in den rezenten Sedimenten nahe der Oberfläche zunehmen. Vorher ist in den C_{org}/S-Verhältnissen eher der typische Grenzbereich zwischen marinen und Süßwasserbedingungen erkennbar. Wie im Grabow kann der Verlauf der C_{org}/S-Verhältnisse mit der Tiefe in den rezenten Sedimenten auch dadurch bedingt sein, daß die frühdiagenetische Pyritbildung noch nicht abgeschlossen ist.

Die Sande aus dem **Greifswalder Bodden** (Kern GB4/95) haben ebenfalls – wie die Sande aus dem Oderhaff und dem Barther Bodden – sehr niedrige C_{org}/S-Verhältnisse. Allerdings trifft das – im Gegensatz zum Oderhaff – für die Schlicke nicht mehr zu (Fig. 6 und Fig. 7). Folglich kann das ein analytisch bedingter Fehler in den Sanden sein (siehe auch Argumentation für den Barther Bodden) oder aber auch im Greifswalder Bodden steigt Sulfat z. B. aus den unterliegenden Gesteinsschichten auf, kann aber nicht weiter in die Schlicke gelangen, weil ein Moostorf über den Sanden anliegt. Die relativ hohen Schwefelgehalte im Moostorf würden diese Auffassung unterstützen.

Bei ca. 4,30 m Sedimenttiefe (11,58 m –NN) liegen erstmals höhere C_{org}/S-Verhältnisse vor, die dann bei 4,16 m (11,44 m –NN) mit Einsetzen des Kleinseggen-Moostorfs

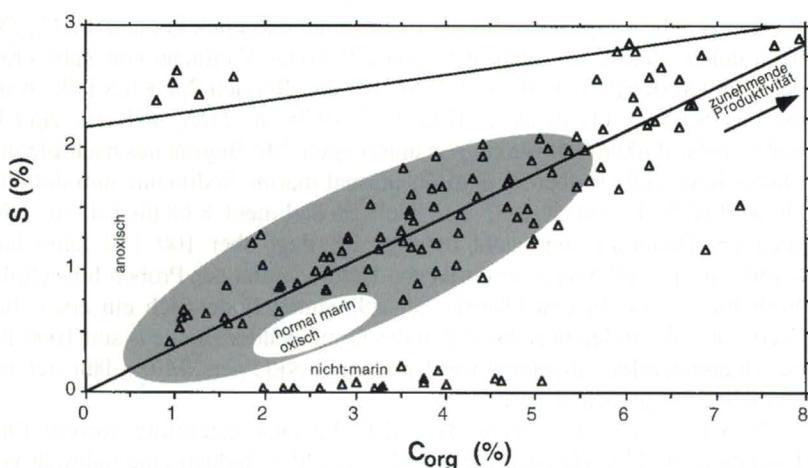


Fig. 6. Darstellung der Gehalte an organischem Kohlenstoff und Schwefel in den Sedimenten des Greifswalder Boddens (Kern GB4/95, $r = 0,21$). Der gepunktete Bereich markiert das empirisch bestimmte Feld für normale Meeressedimente nach BERNER und RAISWELL (1983).

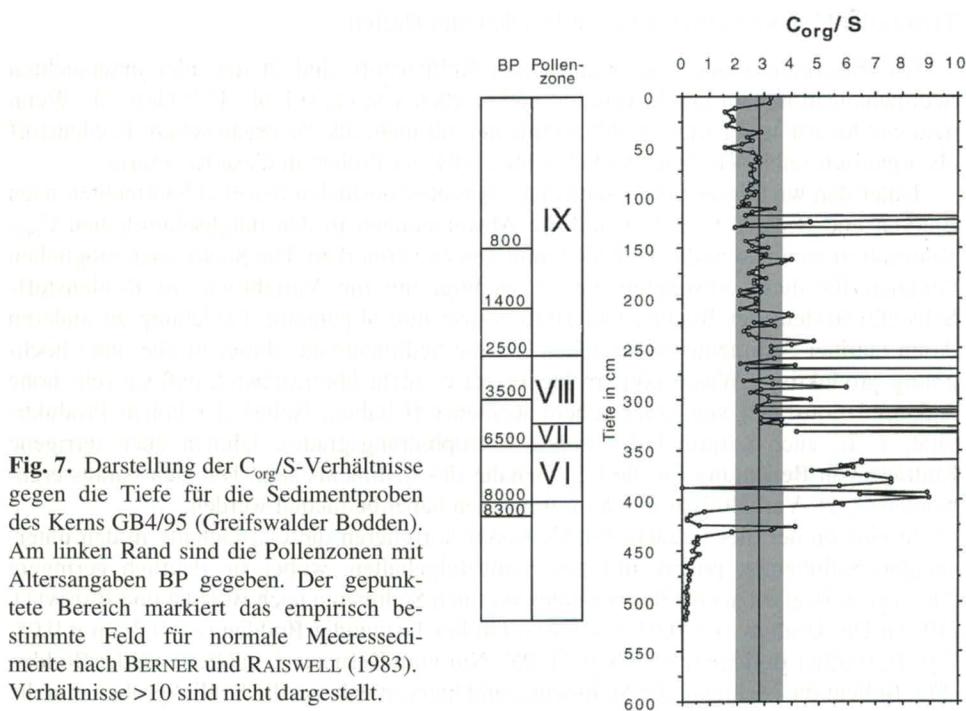


Fig. 7. Darstellung der C_{org}/S -Verhältnisse gegen die Tiefe für die Sedimentproben des Kerns GB4/95 (Greifswalder Bodden). Am linken Rand sind die Pollenzonen mit Altersangaben BP gegeben. Der gepunktete Bereich markiert das empirisch bestimmte Feld für normale Meeressedimente nach BERNER und RAISWELL (1983). Verhältnisse >10 sind nicht dargestellt.

Werte bis nahe 9 erreichen. Im darüberliegenden Schlick können die C_{org}/S-Verhältnisse noch höher sein, mit Werten, die vereinzelt sogar Vielfache von Zehn erreichen, wobei der Großteil der Proben allerdings doch in den Bereich 2,8 ± 0,8 fällt. Auffällig ist, daß die C_{org}/S-Ratios bis in ca. 2,50 m Tiefe (9,78 m -NN), d. h. bis zum Einsetzen des Subboreals, starken Schwankungen unterliegen. Mit Beginn des nachfolgenden Subatlantikums liegen alle Proben in dem für normal marine Sedimente definierten Bereich. Nur ab ca. 700/650 BP (in ca. 1,40–1,15 Tiefe im Sediment, 8,68 bis 8,43 m -NN), wobei eine genauere Datierung hier nicht möglich ist, liegt über 100–150 Jahre lang erneut die bereits für das Subboreal beschriebene Heterogenität der Proben hinsichtlich der C_{org}/S-Verhältnisse vor. In den Oberflächensedimenten findet sich ein etwas höherer C_{org}/S-Wert von 5,8, ein leichtes Aussüßen des Greifswalder Boddens seit 1000 BP, wie es von der Diatomeenflora abgeleitet werden kann (JANKE, pers. Mitt.), läßt sich aus den C_{org}/S-Verhältnissen jedoch nicht ablesen.

Es ist interessant zu bemerken, daß die Diatomeenflora sowohl für den Großen Jasmunder Bodden als auch für den Greifswalder Bodden eine Salinität von mindestens 10 psu (zur Gegenwart allerdings jeweils auf etwa 8–9 bzw. 7 psu ausgesübt, DAHLKE und HÜBEL 1994 bzw. LAMPE 1990) nahelegt (JANKE, pers. Mitt.), die C_{org}/S-Verhältnisse für die entsprechenden Schlicke jedoch im Großen Jasmunder Bodden deutlich höher als im Greifswalder Bodden sind. Möglicherweise ist daher auch für die Schlicke des Greifswalder Boddens ein Einfluß zusätzlich eingetragenen Sulfats nicht völlig auszuschließen. Im Grabow liegen die C_{org}/S-Verhältnisse in den Schlichen ebenfalls höher als in den Schlichen des Greifswalder Boddens, zeigen aber einen ähnlichen allgemeinen Trend wie die Sedimente des Barther Boddens im Subatlantikum.

Trends der C-S-Verhältnisse in den Bodden und Haffen

Die Konzentrationen von organischem Kohlenstoff sind in den hier untersuchten Sedimenten in hohem Grade variabel und reichen von ca. 0,1 bis 45,7 Gew.-%. Wenn man wie MORSE und EMEIS (1990) Sedimente mit mehr als 2% organischem Kohlenstoff als organisch-reich betrachtet, so fallen über 74% der Proben in diese Kategorie.

Unter den wichtigsten Unterschieden gegenüber normalen marinischen Sedimenten nach BERNER und RAISWELL (1983) sind die Abweichungen in den durchschnittlichen C_{org}-Konzentrationen und in den C/S-Verhältnissen zu vermerken. Die Suche nach möglichen Gründen für diese Abweichungen ist wichtig, um die Variabilität im Kohlenstoff-Schwertel-System der Bodden und Haffe sowie ihre allgemeine Beziehung zu anderen Arten mariner Sedimente zu verstehen. Da die Sedimente aus dieser Studie unter hochgradig produktiven Wasserkörpern lagern, ist es nicht überraschend, daß sie sehr hohe Akkumulationsraten von organischem Kohlenstoff haben. Neben der hohen Produktivität, z. B. auch aufgrund des hohen Eutrophierungsgrades, können auch terrigene Einträge von Bedeutung für die C_{org}-Gehalte des Sediments sein. Die sich daraus ergebenden C_{org}/S-Verhältnisse sollen im folgenden näher betrachtet werden.

In einigen der hier betrachteten Gewässer korrelieren die C_{org}-Gehalte in den untersuchten Sedimenten positiv mit den Schwefelgehalten, wobei sie deutlich geringere Anstiege aufweisen als die der normalen marinischen Sedimente nach BERNER und RAISWELL (1983): Der Grabow ($r = 0,64$, $p < 0,05$), Großer Jasmunder Bodden ($r = 0,71$, $p < 0,05$, Fig. 4), Barther Bodden ($r = 0,48$, $p < 0,05$). Nur vom Kern aus dem Greifswalder Bodden (Fig. 6) liegt die Mehrzahl der Sedimente, und hiervon nahezu alle Schlickproben, um die

Regressionsgerade für normale marine Sedimente ($r = 0,21$, $p < 0,05$). Im Diagramm können drei Gruppen von Datenpunkten unterschieden werden, die auf das Auftreten von Beckensanden, Schlichen und terrestrisch-lakustrinen Sedimenten zurückzuführen sind. Daraus ergibt sich der niedrige Korrelationskoeffizient für den gesamten Datensatz. Im Großen und im Kleinen Haff (Fig. 2) korrelieren die C_{org} - und S-Gehalte nicht miteinander.

EMEIS und MORSE (1993) zweifeln die Anwendbarkeit der C/S-Verhältnisse für die Rekonstruktion fossiler Ablagerungsräume organisch-reicher Sedimente, d. h. der Unterscheidung zwischen oxischen und anoxischen, marin und lakustrinen Bedingungen in diesen Sedimenten grundsätzlich an. Sie kamen zu diesem Ergebnis bei der Untersuchung von Auftriebssedimenten, die generell hohe Gehalte an organischem Kohlenstoff aufwiesen und deren Ablagerungsraum sich an der Grenze von oxischen zu anoxischen Bedingungen bewegte. Auch wenn Auftriebssedimente als Untergruppe hemipelagischer mariner Sedimente nicht direkt vergleichbar sind mit den Sedimenten der Bodden und Haffe, so haben sie doch die hohen Gehalte an organischem Kohlenstoff gemeinsam. Dabei darf nicht unberücksichtigt bleiben, daß die organische Substanz beider Sedimenttypen sich hinsichtlich ihrer Zusammensetzung wesentlich unterschieden kann. In ihrer Studie unterteilten EMEIS und MORSE (1993) die untersuchten Sedimente nach ihrem Gehalt an organischem Kohlenstoff in Gruppen mit Gehalten <2%, 2–3% und >3%. Sedimente mit Gehalten an C_{org} von < 2%, wie sie in den meisten normal marin Sedimenten aufzufinden sind, fielen tatsächlich in die von BERNER und RAISWELL (1983) empirisch bestimmte Hülle von $2,8 \pm 0,8$ für das C/S-Verhältnis normaler mariner Sedimente. In den Kategorien mit Gehalten organischen Kohlenstoffs von 2–3% und >3% stieg das C/S-Verhältnis in allen untersuchten Sedimenten an. Proben mit >3% organischem Kohlenstoff von Peru und im Benguela-Auftriebsgebiet hatten mittlere C/S-Verhältnisse von >5. C_{org} -reiche Proben aus dem Oman-Auftriebsgebiet erreichten mit einem mittleren C/S-Verhältnis von 12,2 sogar einen Wert, der eigentlich charakteristisch für Süßwassersedimente ist. Diese hohen Verhältnisse legen nahe, daß der Gehalt an reduziertem Schwefel offensichtlich nicht in gleichem Maß zunimmt wie der Gehalt an organischem Kohlenstoff (EMEIS und MORSE 1993).

Man könnte daher aufgrund der geringeren Konzentration an gelöstem Sulfat im Wasser der Bodden und Haffe verglichen mit normalen Meerwasser annehmen, daß die oben beschriebene Situation in den Sedimenten dieser Gewässern noch ausgeprägter ist als in den Auftriebssedimenten. Allerdings liegen die Sedimentationsraten in den Bodden und Haffen deutlich höher als in den Auftriebsgebieten und hohe Sedimentationsraten ziehen hohe Sulfatreduktionsraten nach sich (läßt man die Sulfationenkonzentration im überliegenden Wasser, d. h. die Tatsache, daß in Süßwasser in der Regel geringere Konzentrationen an gelöstem Sulfat vorliegen, für einen solchen modellhaften Vergleich zunächst einmal außer acht). Außerdem bewirken hohe Sedimentationsraten eine „Versiegelung“ des organischen Materials gegen biologischen Abbau (MÜLLER und SUESS 1979, REIMERS und SUESS 1983). Auch hat in den Bodden und Haffen produziertes organisches Material unter Umständen aufgrund der weitaus geringeren Wassertiefen nur einen sehr kurzen Weg in der Wassersäule zurückzulegen, wo es bereits biochemisch verändert werden kann. Allerdings werden der Charakter der organischen Substanz (Ausgangszusammensetzung sowie biochemische Veränderung in Abhängigkeit von den Verweilzeiten im Wasser und in Abhängigkeit von der ursprünglichen Zusammensetzung) und die C_{org} -Gehalte auch beeinflußt durch die dynamische Hydrographie und durch die Einträge vom nahen Land.

Ein Abweichen im Sinne eines positiven Korrelierens mit einem relativ geringerem Anstieg im Vergleich zu den Daten von BERNER und CANFIELD (1989) bzw. eine negative

oder keine Korrelation beobachteten EMEIS und MORSE (1993) auch für organisch-reiche Auftriebsedimente. Die Autoren relativierten diese Aussage, indem sie die Sedimente, wie bereits erwähnt, nach ihrem organischen Kohlenstoffgehalt in Gruppen einteilten (<2%, 2–3%, >3%). Für die Bodden und Haffe waren bei einer solchen Bildung von Gruppen nach dem organischen Kohlenstoffgehalt keine wesentlichen Trendunterschiede zwischen der Einteilung 2–3% und der Einteilung 2–5% erkennbar. Daher und aus dem Grund, daß in den Bodden mehrfach Proben mit Kohlenstoffgehalten >10% auftreten, erfolgte – entgegen der von EMEIS und MORSE (1993) gewählten Unterscheidung in 2–3% – in dieser Arbeit für die Gruppe mit den zweithöchsten Kohlenstoffgehalten die Wahl der Kategorie 2–5%.

Wenn man die Sedimente der Bodden und Haffe entsprechend ihrer Spannweite an organischem Kohlenstoff (<2%, 2–5%, 5–10%, >10%) gruppier, so lassen sich Trends in den mittleren C_{org}/S-Verhältnissen nachweisen (Fig. 8). Es ist zu sehen, daß die mittleren C_{org}/S-Verhältnisse wie in den von EMEIS und MORSE (1993) diskutierten Auftriebsedimenten die allgemeine Tendenz haben, mit zunehmenden C_{org}-Gehalten anzusteigen. Bei vielen Proben zeigte sich jedoch bei der Betrachtung der C_{org}/S-Gehalte in der zeitlichen Auflösung eine gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Diatomeenuntersuchungen (z. B. Großes Haff, Kern 18120, MÜLLER et al. 1996). Die aus den Darstellungen

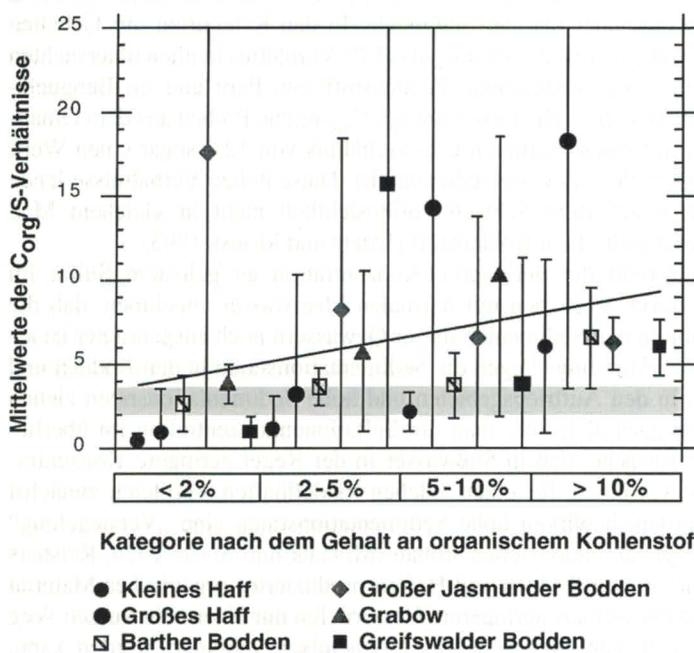


Fig. 8. Darstellung der mittleren C_{org}/S-Verhältnisse für vier verschiedene Kategorien des Gehaltes an organischem Kohlenstoff (<2%, 2–5%, 5–10%, >10%). Das gepunktete Feld markiert das mittlere C/S-Verhältnis für normale Meeressedimente (2,8 ± 0,8). Die Fehlerbalken zeigen die Standardabweichungen ($\pm\sigma$) für die gemessenen C_{org}/S-Verhältnisse in den Sedimenten der Bodden und Haffe. Die im Diagramm dargestellte Linie ist die Regressionsgerade für die mittleren Gehalte an Schwefel und organischen Kohlenstoff in den hier untersuchten Probenserien.

von Gehalten an organischem Kohlenstoff gegen Schwefel abgeleiteten Aussagen wurden darüber hinaus – wie im Fall des Oderhaffs – durch Daten aus Porenwasseranalysen im Rahmen anderer Arbeiten (z. B. NEUMANN et al. 1998) unterstützt. Daher erscheint es für die Sedimente der Bodden und Haffe berechtigt, die Methodik der C/S-Verhältnisse anzuwenden, um Rekonstruktionen des Paläomilieus vorzunehmen.

In Fig. 8 ist zu erkennen, daß Sedimente mit Gehalten an organischem Kohlenstoff <2%, wie sie in den meisten normal marinen Sedimenten anzutreffen sind, im Barther Bodden und im Grabow in den empirisch bestimmten Bereich von $2,8 \pm 0,8$ für das C/S-Verhältnis (BERNER und RAISWELL 1983) fallen. Die C_{org}/S -Verhältnisse für die Sedimente dieser Kategorie ($C_{org} < 2\%$) aus dem Kleinen und dem Großen Haff sowie aus dem Greifswalder Bodden fallen dagegen deutlich unter diesen Bereich. In diesen Gewässern haben insbesondere die zumeist spätglazialen Sande relativ niedrige Kohlenstoffgehalte <2%. Die Sedimente des Grabow haben einen Mittelwert der C_{org}/S -Verhältnisse, der geringfügig über dem empirischen Feld von BERNER und RAISWELL (1983) liegt, wogegen die Sedimente des Großen Jasmunder Bodden mit einem Mittelwert >17 deutlich in einen Bereich fallen, der eigentlich charakteristisch für Süßwassersedimente ist.

Betrachtet man nun die Kategorie 2–5%, so liegen nur noch die C_{org}/S -Verhältnisse aus dem Kleinen Haff unterhalb des empirisch bestimmten Feldes für normale marine Sedimente. Die Sedimente aus dem Großen Haff und aus dem Barther Bodden liegen im bzw. am oberen Rand des Bereiches, der für normale marine Sedimente typisch ist. Die Proben aller anderen Gewässer haben Mittelwerte der C_{org}/S -Verhältnisse, die sonst charakteristisch für Süßwassermilieus sind, wobei neben den Sedimenten aus dem Großen Jasmunder Bodden (>8) auch die aus dem Greifswalder Bodden (>15) sehr hohe Verhältnisse zeigen.

In der Kategorie 5–10% liegen die C_{org}/S -Verhältnisse der Sedimente der hier betrachteten Gewässer im bzw. am oberen Rand (Kleines Haff bzw. Barther und Greifswalder Bodden) des für die normalen Meeressedimente definierten Feldes. Die mittleren C_{org}/S -Verhältnisse aus dem Großen Haff, dem Großen Jasmunder Bodden und dem Grabow fallen in den Süßwasserbereich mit den relativ höchsten Werten im Großen Haff (>14).

Für die Kategorie mit C_{org} -Gehalten >10% liegen dann alle Proben über der von BERNER und RAISWELL (1983) gegebenem Hülle und spiegeln damit für Süßwasserbedingungen typische Werte wider. Hohe Mittelwerte liegen bei breiten Streubereichen der Daten vor.

In den Kategorien 2–5%, 5–10% und >10% organischer Kohlenstoff steigt das C_{org}/S -Verhältnis in den untersuchten Sedimentserien im Kleinen Haff, Großen Haff, Barther Bodden und Grabow an; der Gehalt an reduziertem Schwefel nimmt offensichtlich nicht in gleichem Maße zu wie der Gehalt an organischem Kohlenstoff. Für den Greifswalder Bodden ist der oben diskutierte Trend nicht eindeutig nachweisbar – von einem zunehmenden Trend weicht der Mittelwert für die Kategorie mit Gehalten zwischen 2–5% deutlich nach oben ab. Für den Großen Jasmunder Bodden ist ein Zusammenhang von steigenden C_{org}/S -Verhältnissen mit zunehmenden Gehalten an organischem Kohlenstoff ebenfalls nicht gegeben. Die Sedimente des Großen Jasmunder Bodden zeigen sogar eine umgekehrte Tendenz.

Eine mögliche Ursache dafür könnte sein, daß der terrigene Anteil innerhalb der organischen Substanz äquivalent höher ist, wenn größere C_{org} -Anteile im Sediment vorliegen. Das erscheint plausibel, weil die Produktivität eines Gewässers aufgrund gegebener

Umweltbedingungen nicht unendlich zunehmen kann. Nicht zuletzt gibt die Tatsache Anlaß zu einem solchen Gedankengang, daß die $\delta^{13}\text{C}$ -Isotopenwerte (MÜLLER und VOSS 1998) in einem negativen Zusammenhang mit den Gehalten an organischem Kohlenstoff im Großen Jasmunder Bodden ($r = -0,87$, $p < 0,05$), Barther Bodden ($r = -0,9$, $p < 0,05$) und möglicherweise auch im Greifswalder Bodden ($r = -0,84$, $p < 0,05$) stehen, wobei aus der Darstellung des linearen Zusammenhangs für letzteren nicht eindeutig abgeleitet werden kann, ob tatsächlich eine solche Korrelation besteht. Das Problem ist dabei insbesondere die geringe Anzahl der gegenwärtig vorliegenden Isotopenmessungen. Für die anderen Bodden und Haffe liegt ein solcher Zusammenhang zunächst offensichtlich nicht vor.

Die oben gegebene Theorie würde dann folglich nicht für das Kleine und das Große Haff zutreffen. Möglicherweise liegt deshalb keine Korrelation zwischen den $\delta^{13}\text{C}$ -Werten und den C_{org} -Gehalten vor, weil für diese Gewässer ein Sedimenttyp (Staubbeckensande) in die statistische Betrachtung einbezogen wurde, der in den anderen Bodden (mit Ausnahme einer Probe im Greifswalder Bodden) nicht betrachtet wurde. Diese Staubeckensande enthalten hauptsächlich Pflanzenreste mit terrestrischen Isotopensignalen. Die Sedimente des Oderhaffs weichen in mehrerer Hinsicht von denen der anderen Gewässer ab: Sie zeigen zwar einen zunehmenden Trend der $\text{C}_{\text{org}}/\text{S}$ -Verhältnisse mit steigenden C_{org} -Gehalten, aber keine (positive oder negative) Korrelation der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte mit den Gehalten an organischem Kohlenstoff.

Die Ergebnisse dieser Studie deuten an, daß die Beziehungen zwischen Kohlenstoff und Schwefel deutliche Unterschiede gegenüber normalen marinen Sedimenten sowie auch zwischen den Sedimenten der einzelnen hier untersuchten Bodden und Haffe zeigen. Nach BERNER und RAISWELL (1983) bleibt das C/S-Verhältnis mit zunehmendem C_{org} -Gehalt konstant. Das trifft für die Sedimente der hier untersuchten Gewässer aber nicht zu. Es ist nicht auszuschließen, daß ein solcher Trend in Süßwassersedimenten häufiger zu finden ist, weil diesen nur begrenzt Sulfat aus dem überliegenden Wasserkörper zugeführt werden kann, wodurch es dann relativ schnell zu einer Limitierung der Pyritbildung käme. Der in den Bodden und Haffen gefundene Trend wird verstärkt durch das zeitweise Auftreten von Seephasen, mit denen Sedimente mit hohen C_{org} -Gehalten und typischen hohen $\text{C}_{\text{org}}/\text{S}$ -Verhältnissen assoziiert sind. Den gleichen Trend wie für die oben diskutierten Bodden- und Haffsedimente – zunehmende $\text{C}_{\text{org}}/\text{S}$ mit steigenden C_{org} -Gehalten – beobachteten EMEIS und MORSE (1993) allerdings auch für Auftriebssedimente vor Oman, Benguela und Peru. In organisch-reichen Sedimenten scheint daher die Akkumulation von Pyrit nicht Schritt zu halten mit der Akkumulation organischen Kohlenstoffs.

Obwohl die von EMEIS und MORSE (1993) betrachteten Sedimente aus Meeresgebieten mit deutlich höheren Salinitäten stammen und – im Gegensatz zu den Bodden und Haffen – längere Perioden mit Sauerstoffmangel in der bodennahen Wasserschicht erfahren haben, so ist beiden Sedimenttypen doch gemeinsam, daß sie sehr hohe Anteile organischen Materials besitzen. Warum allerdings die Sedimente des Großen Jasmunder Boddens eine gegenläufige Tendenz aufweisen, kann an dieser Stelle nicht erklärt werden und muß Gegenstand weiterer detaillierter Untersuchungen sein.

Die Datenpunkte für die mittleren Gehalte an organischem Kohlenstoff und Schwefel fallen für die Sedimente aus dem Oderhaff (Fig. 9) und aus dem Greifswalder Bodden (Fig. 10) über die Regressionsgerade und damit schon in einen Bereich, der von BERNER und RAISWELL (1983) eigentlich als typisch für anoxische Milieus beschrieben wird: Im

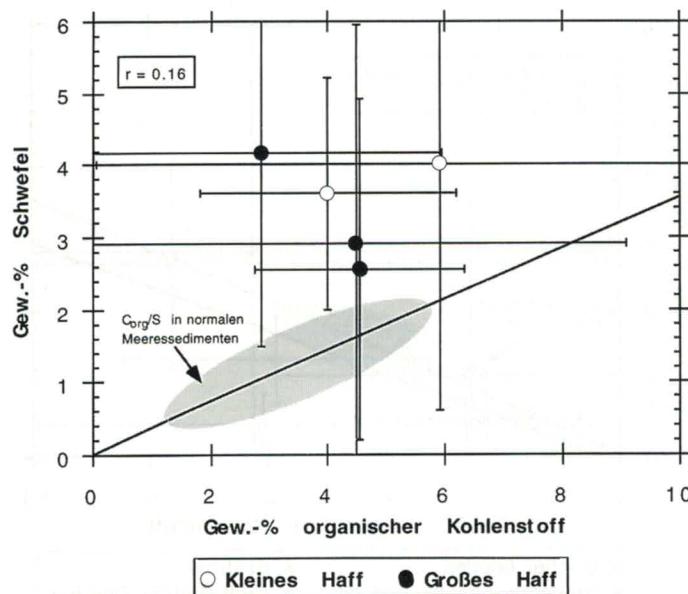


Fig. 9. Mittelwerte und Standardabweichungen ($\pm\sigma$) der Gehalte an organischem Kohlenstoff und Schwefel in den Sedimentserien aus dem Oderhaff (Kleines bzw. Großes Haff). Die Gerade zeigt das mittlere C/S-Verhältnis (2,8), das gepunktete Feld markiert den empirisch bestimmten Bereich für normale Meeressedimente nach BERNER und RAISWELL (1983). Links oben ist der Korrelationskoeffizient umrandet angegeben.

Fall der Flachwassersedimente aus dem Oderhaff und auch für einen Teil der Sedimente aus dem Greifswalder Bodden wurde diese Beobachtung aber bereits mit einem zusätzlichen Sulfateintrag erklärt. Es ist möglich, daß für die Probenserie aus dem Greifswalder Bodden in erster Linie die spätglazialen Sande verantwortlich sind, die sehr niedrige C_{org}/S -Verhältnisse haben.

Die Verhältnisse der mittleren C_{org} - und S-Werte in den Sedimenten sind für einen Teil der Bodden bei hohen C_{org} -Gehalten teilweise größer als der empirisch bestimmte Wert von 2,8 für normal marine Sedimente. Bei der Betrachtung des Zusammenhangs zwischen den mittleren Gehalten an organischem Kohlenstoff und Schwefel insgesamt für alle hier untersuchten Bodden (d. h. das Oderhaff ausgeschlossen) kann man konstatieren, daß sich aus diesen Werten eine Regressionsgerade ergibt, die unter der entsprechenden Linie von BERNER und RAISWELL (1983) liegt, jedoch einen nahezu gleichen Anstieg wie diese zeigt (Fig. 10).

Um die Gründe für dieses abweichende Verhalten beleuchten zu können, ist es wichtig, die folgenden drei Komponenten des diagenetischen Systems zu untersuchen, die die Pyritbildung limitieren können: Die Sulfatkonzentration im Porenwasser, das als Elektronendonator für die mikrobielle Mineralisierung unter sulfatreduzierenden Bedingungen Sulfationen freisetzt, die Verfügbarkeit von Eisen in reduzierbarer Form, das mit den Sulfidionen zu Monosulfid und Pyrit reagiert und die Qualität der organischen Substanz, die die Rate der Sulfatreduktion beeinflußt (EMEIS und MORSE 1993).

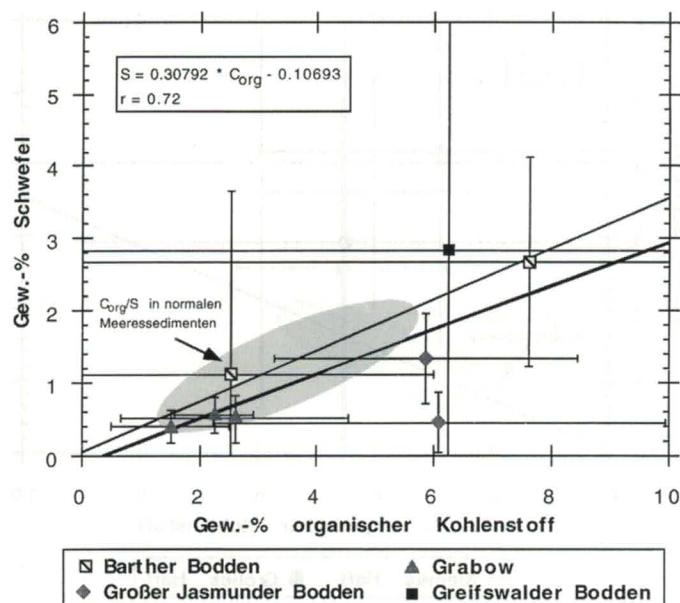


Fig. 10. Mittelwerte und Standardabweichungen ($\pm \sigma$) der Gehalte an organischem Kohlenstoff und Schwefel in den Sedimentserien aus dem Barther Bodden, Grabow, Großen Jasmunder Bodden und Greifswalder Bodden. Die Gerade zeigt das mittlere C/S-Verhältnis (2,8), das gepunktete Feld markiert den empirisch bestimmten Bereich für normale Meeressedimente nach BERNER und RAISWELL (1983). Die dick gezeichnete Gerade ist die Regressionsgerade für die Gehalte an Schwefel und organischen Kohlenstoff in den hier untersuchten Probenserien. Die Regressionsgleichung und der Korrelationskoeffizient sind links oben umrandet angegeben.

Betrachtet man nun die einzelnen Bodden für sich, so liegen die Probenserien aus dem Barther Bodden auf der Regressionsgeraden von BERNER und RAISWELL (1983) und auch die Probenserien aus dem Grabow fallen in das von diesen Autoren empirisch bestimmte Feld für Meeressedimente normaler Salinitäten. Das erscheint zunächst merkwürdig, weil ja die Bodden relativ geringe Salinitäten besitzen. Außerdem handelt es sich bei den Bodden um sehr flache Gewässer mit hoher Turbulenz, so daß zu erwarten wäre, daß dem System aufgrund seiner „Offenheit“ große Mengen an Sulfidschwefel wieder verlorengehen können (GOLDHABER et al. 1977). JØRGENSEN (1977) beobachtete eine solche Tendenz in Küstensedimenten, in denen aktive Bioturbation auftrat. Allerdings ist es auch möglich, daß die in dieser Arbeit angewandte Methode der Schwefelbestimmung generell die Pyritschwefelgehalte überschätzt. Andererseits fielen die Oberflächensedimente aus der Lumpambucht auf Åland, die ähnliche Salinitäten (5–6 psu) aufweist, ebenfalls in das empirisch bestimmte Feld von BERNER und RAISWELL (1983). Für diese Sedimente ließ sich allerdings aus den sehr niedrigen C/N-Verhältnissen ableiten, daß der Hauptanteil des organischen Materials mariner Herkunft und damit nach WESTRICH und BERNER (1984) möglicherweise reaktiver war als die organische Substanz in den Sedimenten der Bodden. Zudem waren die C_{org}-Gehalte deutlich geringer als in den Bodden (MÜLLER 1996). Die Proben aus dem Großen Jasmunder

Bodden liegen in Fig. 10 unter der Regressionsgeraden und kommen einem Süßwasser-milieu am nächsten.

Im Rahmen dieser Arbeit erfolgte keine Berechnung des Pyritisierungsgrades und keine Messung der Porenwasser-Sulfatkonzentrationen. Daher müssen Aussagen allein nach der herkömmlichen Klassifizierung nach BERNER (1970) gegeben werden. Unter der Berücksichtigung der bekannten Parameter sollte aber in diesem Sinne eine allgemeine Einschätzung möglich sein. So kann man davon ausgehen, daß die Pyritbildung in den Bodden (mit Ausnahme der Sande des Greifswalder Boddens) – wie auch generell für Süßwasser – sulfatlimitiert ist. Im Fall des Oderhaffs ist es aufgrund der hohen Verfügbarkeit von Sulfat die Menge der vorhandenen organischen Substanz, die die Eisensulfidbildung einschränkt. Es ist unwahrscheinlich, daß die Pyritbildung in diesen organisch-reichen Sedimenten, die vorwiegend der Schluff-Fraktion angehören, durch Eisen limitiert ist. Für die spätglazialen Sande aus dem Greifswalder Bodden ist es schwer, eine Aussage zu treffen. Möglicherweise ist die Verfügbarkeit der organischen Substanz der begrenzende Faktor.

Schlußfolgerungen

Hinsichtlich der Trends der C_{org}/S -Verhältnisse in den Sedimenten der Bodden und Haffe läßt sich folgendes zusammenfassen:

- Die Sedimente des Barther Boddens und des Grabow zeigen ein gleiches Verhalten: Einen zunehmenden Trend der C_{org}/S -Verhältnisse mit wachsenden C_{org} -Gehalten (bei einer negativen Korrelation der $\delta^{13}C$ -Isotopenverhältnisse mit den Gehalten an organischem Kohlenstoff). Wenn mit zunehmenden C_{org} -Gehalten die terrigenen Anteile innerhalb der organischen Substanz zunehmen, dann ist für den Barther Boden und den Grabow denkbar, daß die Sulfatreduktion bei höheren C_{org} -Gehalten zunehmend weniger intensiv erfolgen kann, weil das organische Material eine geringere Reaktivität besitzt. Das könnte wiederum erklären, warum die Schwefelakkumulation mit der C_{org} -Akkumulation nicht in gleichem Maße Schritt hält. Die Folge wären die beobachteten höheren C_{org}/S -Verhältnisse bei relativ höheren Gehalten an organischem Kohlenstoff im Sediment.
- Die unter (a) gegebenen Zusammenhänge erscheinen auch denkbar für die Sedimente des Greifswalder Boddens, sind aber mit der hier vorliegenden Datenmenge nicht sicher belegbar.
- Im Großen Jasmunder Bodden liegt eine umgekehrte Tendenz vor: Die C_{org}/S -Verhältnisse werden mit zunehmenden C_{org} -Anteilen im Sediment geringer. In den Sedimenten findet sich eine hohe Fraktion autochthoner bzw. mariner organischer Substanz. Eventuell liegt im Großen Jasmunder Bodden relativ viel marines organisches Material vor, weil dieser recht lange, bis in das Subatlantikum hinein, in Verbindung mit der offenen Ostsee stand (LANGE et al. 1986). Gleichzeitig dürfte der Buchtcharakter des Gewässers über lange Zeitabschnitte hinweg günstige Lebensbedingungen für Organismen geboten haben. Zwar zeigen neben den Sedimenten aus dem Großen Jasmunder Bodden auch die des Barther Boddens und des Grabow hohe $\delta^{13}C$ -Verhältnisse, aber diese sind im Barther Bodden und im Grabow eher durch Salzpflanzen mit C4-Photosynthesepfad bedingt (MÜLLER und VOSS 1998), wodurch sich ein von den anderen Gewässern abweichender Trend für die C_{org}/S -Verhältnisse ergibt.

Für die Bodden kann zusammengefaßt werden, daß aufgrund geringer Salinität die Sulfatreduktion bzw. die Pyritbildung in den Sedimenten mit geringerer Intensität vonstatten geht als bei normalen Meeressedimenten mit gleich hohen Anteilen an organischem Kohlenstoff. Im Oderhaff dagegen bewirkt der zusätzliche Eintrag gelösten Sulfats in das Sediment, daß die organische Substanz die Bildung von Pyrit limitiert.

Danksagung

Herrn Prof. Dr. JANKE danke ich für die Durchführung der Pollenanalysen und für wertvolle Informationen zur Diatomeenflora. Diese Studie wurde aus Mitteln des Bundesministeriums für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie (FKZ 01 LK 9405/4) unterstützt.

Literatur

- BERNER, R. A.: Sedimentary pyrite formation. *American Journal of Science* **268** (1970), 1–23.
- BERNER, R. A.: Burial of organic carbon and pyrite sulfur in the modern ocean: its geochemical and environmental significance. *American Journal of Science* **282** (1982), 451–473.
- BERNER, R. A.: Sedimentary pyrite formation: an update. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **48** (1984), 605–615.
- BERNER, R. A. und RAISWELL, R.: Burial of organic carbon and pyrite sulfur in sediments over Phanerozoic time: a new theory. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **47** (1983), 855–862.
- BERNER, R. A. und CANFIELD, D. E.: A new model for atmospheric oxygen over Phanerozoic time. *American Journal of Science* **289** (1989), 333–361.
- BOESEN, C. und POSTMA, D.: Pyrite formation in anoxic environments of the Baltic. *American Journal of Science* **288** (1988), 575–603.
- CORRENS, M.: Charakteristische morphometrische Daten der Bodden und Haffgewässer der DDR. *Vermessungsstechnik* **24** (1976), 459–461.
- DAHLKE, S. und HÜBEL, H.: Stoff- und Energietransfer in den flachen Küstengewässern der deutschen Ost- und Nordsee und Entwicklung von dazugehörigen Meßtechnologien und Systemen (Rügensche Boddengewässer/SWH-Wattenmeer) – SEFON. Forschungsbericht, Universität Greifswald/Hiddensee, 77 S.
- DAVIS, H. R., BYERS, C. W. und DEAN, W. E.: Pyrite formation in the lower cretaceous Mowry shale: effect of organic matter type and reactive iron content. *American Journal of Science* **288** (1988), 873–890.
- EMEIS, K.-C. und MORSE, J. W.: Zur Systematik der Kohlenstoff-Schwefel-Eisen-Verhältnisse in Auftriebssedimenten. *Geologische Rundschau* **82** (1993), 604–618.
- GOLDHABER, M. B. und KAPLAN, I. R.: The sulfur cycle. In: *The Sea*, Vol. 5. Wiley, New York 1974, 569–655.
- GOLDHABER, M. B., ALLER, R. C., CHOCHRAN, J. K., ROSENFIELD, J. K., MARTENS, C. S. und BERNER, R. A.: Sulfate reduction, diffusion, and bioturbation in Long Island Sound sediments: report of the FOAM group. *American Journal of Science* **277** (1977), 193–237.
- JØRGENSEN, B. B.: The sulfur cycle of a coastal marine sediment (Limfjorden, Denmark). *Limnology and Oceanography* **22** (1977), 814–832.
- KAPLAN, I. R., EMERY, K. O. und RITTENBERG, S. C.: The distribution and isotopic abundance of sulfur in recent marine sediments of Southern California. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **27** (1963), 297–331.
- KLIEWE, H.: Zur Morphogenese der Bodden und ihrer Randniederungen. *Wiss. Zeitsch. Ernst-Moritz-Arndt-Univ. Greifswald, Math.-nat.wiss. Reihe* **36**: 2–3 (1987), 94–98.
- KLIEWE, H. und JANKE, W.: Zur Stratigraphie und Entwicklung des nordöstlichen Küstenraumes der DDR. *Petermanns Geogr. Mitt.* **122** (1978), 81–91.
- KLIEWE, H. und JANKE, W.: Holozäner Küstenausgleich im südlichen Ostseegebiet bei besonderer Berücksichtigung der Boddenausgleichsküste Vorpommerns. *Petermanns Geogr. Mitt.* **1** (1991), 1–14.
- LAMPE, R.: Neue Untersuchungen zur Hydrographie des Greifswalder Boddens. *Wiss. Zeitschr. EMA-Univ. Greifswald, Math.-Nat. R.* **39**: 3 (1990), 38–41.
- LAMPE, R. und MEYER, H.: Räumliche und zeitliche Muster der Verteilung von Wasserinhaltsstoffen im Westteil des Oder-Ästuars. – *Wasser und Boden*, **47**: 9 (1995), 14–19.

- LANGE, E., JESCHKE, L. und KNAPP, H. D.: Ralswiek und Rügen. Landschaftsentwicklung und Siedlungsgeschichte der Ostseeinsel. Teil 1. Die Landschaftsgeschichte der Insel Rügen seit dem Spätglazial. Text und Beilagen. – *Schriften zur Ur- und Frühgeschichte* **38** (1986), 175 S.
- LEVENTHAL, J. S.: An interpretation of carbon and sulfur relationship in Black Sea sediments as indicators of environments of deposition. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **47** (1983), 133–137.
- LEVENTHAL, J. S.: Carbon and sulfur relationships in Devonian shales from the Appalachian Basin as an indicator of environment of deposition. *American Journal of Science* **287** (1987), 33–49.
- MORSE, J. W., MILLERO, F. J., CORNWELL, J. C. und RICKARS, D.: The chemistry of the hydrogen sulfide and iron sulfide systems in natural waters. *Earth Science Reviews* **24** (1987), 1–42.
- MÜLLER, A.: Sedimentmiljön i Lumparnbukten, Åland (the sedimentary environment of Lumparn bight, Åland). *Terra* **108**: 1 (1996): 20–29.
- MÜLLER, A., JANKE, W. und LAMPE, R.: Zur Sedimentationsgeschichte des Oderhaffs. *Bodden* **3** (1996): 167–172.
- MÜLLER, A.: Die Rekonstruktion von Sedimentationsgeschichte und Paläomilieu des Oderhaffs unter Anwendung geochemischer Methoden. *Zeitschrift der Deutschen Geologischen Gesellschaft* (1997) **148**: 2, 271–278.
- MÜLLER, A. und VOSS, M.: The paleoenvironment of coastal lagoons in the southern Baltic Sea. II. $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ ratios of organic matter-sources and sediments. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* (im Druck).
- MÜLLER, P. J. und SUESS, E.: Productivity, sedimentation rate and organic matter in the oceans. – I. Organic carbon preservation. – *Deep-Sea Research* **26** (1979), 1347–1362.
- NEUMANN, T., LEIPE, T. und SHIMMIELD, G.: Heavy-metal enrichment in surficial sediments in the Oder River discharge area: source or sink for heavy metals. *Applied Geochemistry* **13** (1998), 329–337.
- RAISWELL, R.: Pyrite texture, isotopic composition and the availability of iron. *American Journal of Science* **282** (1982), 1244–1263.
- RAISWELL, R. und BERNER, R. A.: Pyrite formation in euxinic and semi-euxinic sediments. *American Journal of Science* **285** (1985), 710–724.
- REIMERS, C. E. und SUESS, E.: The partitioning of organic carbon fluxes and sedimentary organic matter decomposition rates in the ocean. *Marine Chemistry* **13** (1983), 141–168.
- REINICKE, R.: Der Greifswalder Bodden – geographisch-geologischer Überblick, Morhogenese und Küstendynamik. *Meer und Museum* **5** (1989), 3–9.
- WESTRICH, J. T. und BERNER, R. A.: The role of sedimentary organic matter in bacterial sulfate reduction: the G model tested. *Limnology and Oceanography* **29** (1984), 236–249.
- WILLIAMS, N.: Studies of the base metal sulfide deposits of McArthur River, Northern Territory, Australia: II The sulfide-S and organic-C relationship of the concordant deposits and their significance. *Economical Geology* **73** (1979), 1036–1056.

Author's address: ANNE MÜLLER, Department of Geology, Australian National University, Canberra, ACT 0200, Australia.