

POHL, C.; HENNINGS, U.:

Die Schwermetall- Situation in der Ostsee im Jahre 2003

## Inhaltsverzeichnis

	<b>Seite</b>
Abstract	83
Kurzfassung	83
1. Einleitung	84
2. Probenahme	85
2.1 Probenaufarbeitung	86
2.2 Qualitätssicherung	86
3. Ergebnisse und Diskussion	88
3.1 Verteilungsmuster der Metallkonzentrationen in der gelösten und partikulären Phase an den in 2003 beprobten Stationen und Tiefen	89
Cadmium	
Blei	
Kupfer	
Zink	
Quecksilber	
3.2 Spurenmetall-Trends zwischen den Jahren 1993-2001 an Stationen in der westlichen und zentralen Ostsee	103
4. Schlussfolgerungen	110
Zusammenfassung	111
Summary	111
Danksagung	112
5. Literaturverzeichnis	112

## Abstract

The 2003 results of heavy metal concentrations in Baltic Sea surface waters revealed no pronounced changes compared to previous years. Regional and temporal limited variations of trace metal concentrations in the western Baltic, have been attributed to the changing enrichment of suspended matter in the watercolumn.

Not only rivers and atmosphere are potential input sources for trace metals into the Baltic Sea. Also higher Cadmium and Copper concentration of inflowing North Sea water contributes to an increase of concentrations in deepwaters.

The question was discussed, if long-term trace metal trends in surface- and deep waters of the Gotland Basin are a result of enhanced / reduced input to the Baltic Sea or if they are related to a "feedback mechanism" including the stabilisation of the anoxic deep water regime and the irreversible trace metal export by diffusive exchange across the oxic-anoxic interface. An example calculated for Cadmium demonstrates, that the decrease of cadmium concentrations in surface and deep waters is not only a result of decreasing anthropogen input, but also a result of internal geochemical cycling associated with a change of metal speciation, which has been induced by long-term stagnation and the change to anoxic conditions in deep waters.

## Kurzfassung

Wie in den Vorjahren wies die Schwermetallverteilung im Ostseewasser im Jahr 2003 keine deutlichen oder gesundheitsgefährdenden Veränderungen auf. Regionale Konzentrationserhöhungen in der westlichen Ostsee, werden auf den sehr variablen Schwebstoffanteil in der Wassersäule zurückgeführt.

Eine weitere Erkenntnis liefert der Salzwassereinbruch vom Januar 2003. Nicht nur Flüsse und Atmosphäre dürfen als potentielle Eintragsquellen für Schwermetalle in die Ostsee gewertet werden, sondern auch die höheren Cadmium- und Kupferkonzentrationen die zusammen mit dem sauerstoffreichen Salzwasser von der Nordsee den Tiefenwasseraustausch in der Ostsee bewirken, tragen zu einer Erhöhung der Cddiss und Cudiss Konzentrationen im Tiefenwasser bei.

Es wurde der Frage nachgegangen, ob Langzeit-Änderungen der Schwermetall-Trends im Oberflächen- und Tiefenwasser der zentralen Ostsee das Ergebnis von fluktuierenden anthropogenen Einträgen aus der Atmosphäre und den Flüssen sind, oder ob diese Ergebnisse auf einen „Rückkopplungsmechanismus“ zurückzuführen sind, der die Stabilisierung des anoxischen Tiefenwasserkörpers sowie die irreversiblen diffusiven Schwermetallflüsse über die Redoxgrenzschicht einschließt.

Ca. 50% der Cadmumeinträge in die Ostsee werden durch interne geochemische Prozesse an der Redox-Grenzschicht eliminiert, und im Sediment angereichert.

Die Verringerung der Cadmiumkonzentrationen ist nicht alleine das Resultat von verminderten Einträgen in die Ostsee, sondern eindeutig auch ein Ergebnis der internen geochemischen Kreisläufe, die sich aus der Stabilisierung des anoxischen Tiefenwassers ergeben.

## 1. Einleitung

Die Schwermetallüberwachung der Ostsee wurde im Jahr 2003 durch das Institut für Ostseeforschung zum dreizehnten Mal durchgeführt. Grundlage bildet die Verwaltungsvereinbarung mit dem Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie (BSH) in Hamburg und Rostock. Das Jahr 2003 wurde durch einen Salzwassereinbruch im Januar, mit einem Einstrom von 200km<sup>3</sup> kalten und sauerstoffreichem Wasser, geprägt (Feistel et al. 2003, Nausch et al. 2003), welches sich vor allem auf die Schwermetallverteilung im Tiefenwasser des Bornholm- und des Gotlandbeckens auswirkte.

Neben der alljährlichen flächendeckenden Beprobung der westlichen und zentralen Ostsee, wurde im Jahre 2003 nach dem Salzwassereinbruch eine zusätzliche hochauflösende vertikale Beprobung der Station 271 im August 2003 durchgeführt, um die Änderung der Schwermetallsituation im Gotlandbecken nach einer 9jährigen Stagnationsperiode zu dokumentieren. Neben den tabellarischen Darstellungen zur Qualitätskontrolle wurden die Ergebnisse der Februar- sowie Augustbeprobung an den beprobten Stationen vergleichbar zu den Vorjahren graphisch dargestellt, und im Zusammenhang mit den Vorjahresergebnissen diskutiert. Die Häufigkeitsverteilungen geben einen Hinweis darauf, in welchem Konzentrationsbereich die verschiedenen Parameter am häufigsten anzutreffen sind, und ob sich eine Verschiebung des Konzentrationsbereiches zum Vorjahr ergeben hat. Die Trendauswertungen für die westliche Ostsee, sowie für das Oberflächenwasser und das Tiefenwasser der Bornholmsee und der Gotlandsee wurden mit den Daten von 2003 ergänzt. Damit wird **erstmalig** der Zeitraum zwischen zwei Salzwassereinbrüchen 1993-2003 dokumentiert. Die Schwermetallverteilung an den Stationen im Bornholm Becken (213) und im Gotland Becken (271) (Februar 2003 und August 2003) wurden als Tiefenprofile dargestellt. Im Anhang sind die Messwerte für das Schwermetallmonitoring im Wasser und in Schwebstoffen tabellarisch zusammengefasst.

Die Ergebnisse zu den Schwermetalltrends in der westlichen und zentralen Ostsee wurden mit Hilfe von „Empirischen Orthogonal Funktionen“ statistisch ausgewertet und veröffentlicht:

Dippner, J. W.; Pohl, C. (2004): Trends in heavy metal concentrations in the western and central Baltic Sea waters, detected by using empirical orthogonal functions analysis (EOF's). J. Mar. Sys., 46, 69-83

## 2. Probenahme

Die Monitoringbeprobung erfolgte im Jahr 2003 zwischen dem 8.2.-20.2.2003 mit FS "GAUSS". Angaben zu den Stationen sind in Tabelle 1 und Abbildung 1 zusammengefasst.

Tab. 1  
Stationen Schwermetalle, Februar 2002

Table 1  
Trace metal stations from February 2002

Station	Grad Nord	Grad Ost	Stationstiefe (m)	Tiefenbeprobung (m)
012 / M2	54°18,90'	11°33,00'	25	5, 15
030 / K8	54°43,40'	12°47,00'	22	5, 15
046 / M1	54°28,00'	12°13,00'	27	5, 15, 20
069 / K7	55°00,00'	13°18,00'	46	5, 15, 35
109 / K4	55°00,00'	14°05,00'	47	5, 15, 35
113 / K5	54°55,50'	13°30,00'	47	5, 15, 35
213 / K2	55°15,00'	15°59,00'	91	10, 15, 50, 65, 80
222	55°13,00'	17°04,00'	93	5, 50
250	56°05,00'	19°10,00'	124	5, 50
253	55°50,40'	18°52,00'	99	5, 50
256	55°19,60'	18°15,10'	79	5, 50
259 / K1	55°33,00'	18°24,00'	90	10, 50, 80
260	56°38,00'	19°35,00'	148	5, 50
263	56°20,80'	19°22,70'	136	5, 50
271 / J1	57°18,30'	20°04,60'	249	10,30,50,60,65,70,75,80,85,90, ,100,110,120,125,130, 135,140,150, 160 170, 180 200,225,237
284	58°35,00'	18°14,00'	440	10,50,75,100,125,150,200,250, 300,350,400,440
272	57°04,30'	19°49,80'	212	5, 50

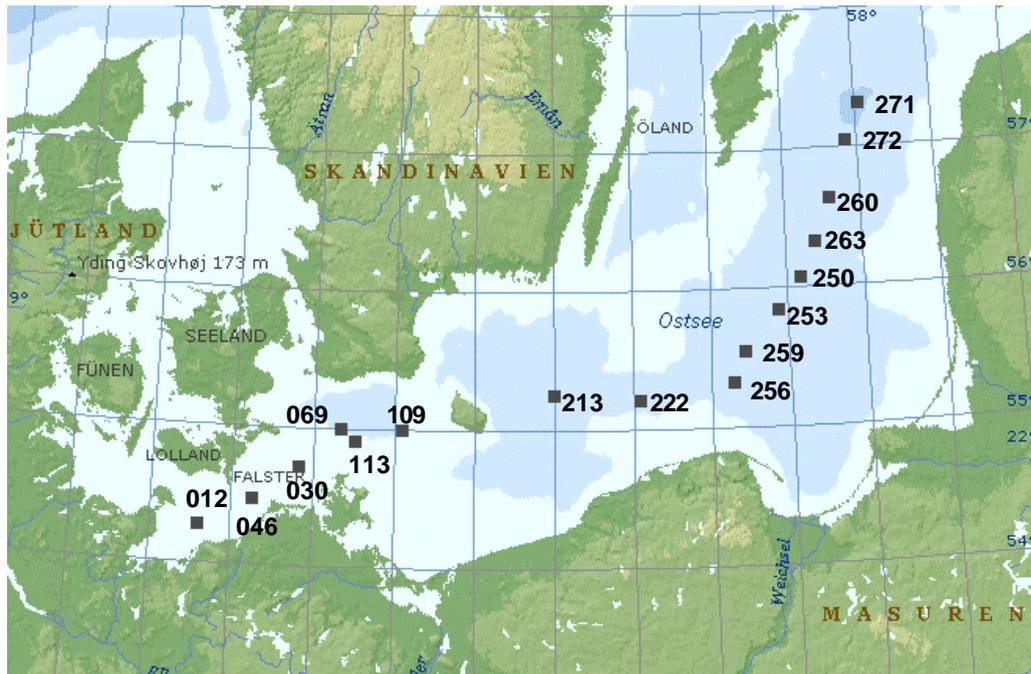


Abb. 1  
Stationskarte

Fig. 1  
Stationmap

## 2.1 Probenaufarbeitung

Bezüglich der Probenvorbereitung, Analytik und Messung kamen die gleichen Methoden und Messgeräte wie in den letzten Berichtsjahren zum Einsatz. Detaillierte Beschreibungen dazu finden sich bei Pohl 1994, 1997 sowie Pohl et al.2001.

## 2.2 Qualitätssicherung

Zusätzlich zur internen Methodenabsicherung nahm unser Labor an der QUASIMEME Performance Study 2003 (Round 35); Exercise 589 für Metalle im Meerwasser teil. Als zertifiziertes Referenzmaterial wurde NASS-5 eingesetzt (Tab.:2).

Um Kosten zu sparen, wurde die interne analytische Qualitätssicherung für die gelösten Metallkonzentrationen zusätzlich mit Hilfe eines Substandards (unfiltriert) von der Station 213/30m durchgeführt (Tab.:3). Die Qualitätssicherung in suspendiertem partikulären Material (SPM) wurde mit Hilfe des zertifizierten Referenzstandards MESS-2 und Quecksilber mit Hilfe von CRM 579 parallel zur Probenaufarbeitung durchgeführt (Tab.:4 & Tab.:5). Als Ergänzung sind auch in diesem Jahr in Tabelle 6 Filterblanks aufgeführt, die parallel zu den Probenaufarbeitungen des suspendierten Materials bearbeitet wurden.

Tab. 2

Qualitätssicherung von Metallen in der gelösten Phase mit Hilfe von zertifiziertem Referenzmaterial -NASS 5-

Table 2

Quality assurance of metals in the dissolved phases with CRM-NASS 5

<b>NASS-5</b>	<b>Cd (ng/kg)</b>	<b>Cu (ng/kg)</b>	<b>Pb (ng/kg)</b>	<b>Zn (ng/kg)</b>	<b>CASS 3</b>	<b>Mn (ng/kg)</b>
<b>Soll</b>	<b>23+-3</b>	<b>297+-46</b>	<b>8+-5</b>	<b>102+-39</b>	<b>Soll</b>	<b>2510+-360</b>
<b>Aug.-Nov.2003</b>	<b>n=3</b>	<b>n=3</b>	<b>n=3</b>	<b>n=3</b>	<b>Aug.-Nov.2003</b>	<b>n=8</b>
<b>Mean</b>	<b>19,2</b>	<b>319</b>	<b>3,40</b>	<b>95,3</b>	<b>Mean</b>	<b>2881</b>
<b>STDEV</b>	<b>0,76</b>	<b>24,9</b>	<b>2,11</b>	<b>15,9</b>	<b>STDEV</b>	<b>301</b>
<b>%</b>	<b>3,94</b>	<b>7,81</b>	<b>62,0</b>	<b>16,7</b>	<b>%</b>	<b>10,45</b>

Tab. 3

Qualitätssicherung von Metallen in der gelösten Phase mit Hilfe von Substandard; Station 213, 30m Tiefe

Table 3

Quality assurance of metals in the dissolved phases with substandard (Station 213, 30m depth)

<b>Substandard</b>	<b>Cd (ng/kg)</b>	<b>Cu (ng/kg)</b>	<b>Pb (ng/kg)</b>	<b>Zn (ng/kg)</b>
<b>Aug.-Dez.2003</b>	<b>n=11</b>	<b>n=11</b>	<b>n=11</b>	<b>n=11</b>
<b>Mean</b>	<b>10,4</b>	<b>563</b>	<b>22</b>	<b>602</b>
<b>STDEV</b>	<b>0,407</b>	<b>28</b>	<b>8,4</b>	<b>71,0</b>
<b>%</b>	<b>3,92</b>	<b>4,98</b>	<b>38,8</b>	<b>11,8</b>

Tab. 4

Qualitätssicherung von Quecksilber im Meerwasser mit Hilfe von zertifiziertem Referenzmaterial -CRM 579-

Table 4

Quality assurance of mercury in seawater with CRM-579

	<b>Hg</b>
<b>CRM 579</b>	<b>(ng/dm<sup>3</sup>)</b>
<b>Soll</b>	<b>1,85+-0,2</b>
<b>Mar.-Mai 2003</b>	<b>n=7</b>
<b>Mean</b>	<b>2,25</b>
<b>STDEV</b>	<b>0,065</b>
<b>%</b>	<b>0,029</b>

Tab. 5

Qualitätssicherung von Metallen in der partikulären Phase mit Hilfe von zertifiziertem Referenzmaterial -MESS-2

Table 5

Quality assurance of metals in the particulate phases with CRM-MESS 2

MESS-2	Cd (µg/g)	Cu(µg/g)	Pb (µg/g)	Zn(µg/g)	Mn (µg/g)	As (µg/g)
<b>Soll</b>	<b>0,24+-0,01</b>	<b>39,3+-2,0</b>	<b>21,9+-1,2</b>	<b>172+-16</b>	<b>365+-21</b>	<b>20,7+-0,8</b>
<b>Nov.2003- Feb.2004</b>	<b>n=11</b>	<b>n=11</b>	<b>n=11</b>	<b>n=11</b>	<b>n=11</b>	<b>n=11</b>
<b>Mean</b>	<b>0,25</b>	<b>36,1</b>	<b>24,0</b>	<b>173</b>	<b>353</b>	<b>27,2</b>
<b>STDEV</b>	<b>0,01</b>	<b>1,9</b>	<b>1,2</b>	<b>18,6</b>	<b>19,3</b>	<b>2,3</b>
<b>%</b>	<b>5,12</b>	<b>5,2</b>	<b>5,1</b>	<b>10,8</b>	<b>5,5</b>	<b>8,6</b>

Tab. 6

Überprüfung der Filterblanks nach Reinigung (Nuclepore; 47mm, 0,4µm). Im Verhältnis zur Probe, gehen die Filterblanks je nach Beladung der Filter mit 0,5-4% als Fehlerkorrektur ein.

Table 6

Check up of filterblanks (Nuclepore; 47mm, 0,4µm). In relation to the sample, the error correction is considering with 0,5-4%.

Datum	Pb ng/Filter	Cd ng/Filter	Cu ng/Filter	Zn ng/Filter	Mn ng/Filter	As ng/Filter
<b>Dez.03- Feb.04</b>	<b>n=7</b>	<b>n=7</b>	<b>n=7</b>	<b>n=7</b>	<b>n=7</b>	<b>n=7</b>
<b>MEAN</b>	<b>0,45</b>	<b>0,02</b>	<b>0,76</b>	<b>2,25</b>	<b>0,33</b>	<b>0,49</b>

### 3. Ergebnisse und Diskussion

Für die graphischen Darstellungen der Verteilungsmuster (Abb.2) wurde die Konzentrationsangabe ng/kg für gelöste Metalle beibehalten. Für die graphische Auswertung der Tiefenprofile und der Trends wurde die in der internationalen Literatur geforderte Konzentrationsangabe nmol/kg für die gelöste Phase gewählt. Bei den Konzentrationsangaben in SPM (suspendiertem partikulärem Material) muss zwischen der massenbezogenen Konzentrationsangabe (µg/g), und der volumenbezogenen Konzentrationsangabe (ng/dm<sup>3</sup> bzw. nmol/dm<sup>3</sup>) differenziert werden. Während die massenbezogene Konzentrationsangabe die Beladung des SPM mit Metallen beschreibt, und somit einen direkten Vergleich zu den Konzentrationen im Sediment darstellt, ist die volumenbezogene Konzentrationsangabe abhängig vom Anteil des Schwebstoffs in einem Liter Meerwasser. Somit kann diese Konzentrationsangabe zum direkten Vergleich mit den gelösten Metallkonzentrationen im Wasser herangezogen werden. Es ist darauf zu achten, daß bei den Grafiken in diesem Bericht alle drei Konzentrationsangaben vorkommen können. Die zusammenfassenden Datentabellen im Anhang enthalten neben den massenbezogenen Ergebnissen für Schwermetalle in SPM (µg/g) auch die volumenbezogenen Ergebnisse in (ng/dm<sup>3</sup>).

### 3.1 Verteilungsmuster der Metallkonzentrationen in der gelösten und partikulären Phase an den im Jahre 2003 beprobten Stationen und Tiefen

Wie in den vorangegangenen Jahren konzentrierten sich auch 2003 die Untersuchungen auf die gelösten und partikulären Anteile der Metalle Cadmium, Kupfer, Blei und Zink, auf die Quecksilberkonzentrationen (gesamt) sowie auf das Mangan als redoxsensitives Metall zur Charakterisierung von Prozessen in den tieferen Ostseebecken. Der gegenwärtige Kenntnisstand zur Geochemie dieser Metalle in der Ostsee, sowie Interpretationen zu bestimmten Ausnahmesituationen und vertikalen Verteilungen wurden in den vorangegangenen Berichten (Pohl et al. 1995, 1997, 1998, 1999, 2000, 2001, 2002, 2003) zum Schwermetallmonitoring sowie in verschiedenen Publikationen (Pohl & Hennings 1999; Pohl et al. 2002; Neretin et al. 2003; Pohl et al. 2004; Dippner & Pohl 2004) beschrieben. Im Jahr 2003 variiert der Schwebstoffanteil in der westlichen und zentralen Ostsee zwischen 0,2-0,4 mg/dm<sup>3</sup> (Abb. 3). In der westlichen Ostsee sind die Werte damit um den Faktor 3 niedriger als im Vorjahr, welches auf die sehr ruhige Wetterlage während der Beprobung zurückzuführen ist. Der Schwebstoffanteil in der Wassersäule ist vor allem bei der Berechnung der "volumenbezogenen Schwermetallgehalte in suspendiertem partikulären Material" (SPM) wichtig.

#### Cadmium

Die gelösten Cadmiumkonzentrationen (Cddiss) in der westlichen Ostsee variieren ähnlich wie im Vorjahr zwischen 12-18 ng/kg und gehen in der zentralen Ostsee geringfügig auf Werte zwischen 8-14 ng/kg zurück (Abb. 2). Das Tiefenwasser des Bornholmbeckens (Abb. 9) wurde bereits im Februar 2003 durch den Salzwassereintrich ausgetauscht (Feistel et al. 2003). Hier steigen die Cddiss-Konzentrationen in dem bodennahen Wasserkörper bereits im Februar von 9,5 ng/kg auf 16,1 ng/kg an. Im Februar 2003 werden noch sehr niedrige Cddiss Konzentrationen <8ng/kg im anoxischen Tiefenwasser des Gotland Beckens angetroffen (Abb. 10) welches auf die Ausfällung des Cd als schwerlösliches Sulfid zurückzuführen ist. Gleichzeitig nehmen die Konzentrationen in der partikulären Phase (CdSPM) drastisch auf Werte um 2 ng/dm<sup>3</sup> (0,018nmol/dm<sup>3</sup>) zu. Zu diesem Zeitpunkt hat die Erneuerung des Tiefenwassers im Gotlandbecken noch nicht stattgefunden. Ab Mai 2003 wurde der anoxische Tiefenwasserkörper im Gotlandbecken nach und nach mit sauerstoffreichem Wasser unterschichtet (Feistel et al. 2003) und nach oben gedrückt. Im August befindet sich dieser „alte“ sauerstoffarme Wasserkörper (Abb. 11) in etwa zwischen 80m - 150m. Dieser Tiefenhorizont wird im August durch etwas niedrigere Cddiss und leicht ansteigende CdSPM charakterisiert, während die Konzentrationen im Tiefenwasser für Cddiss auf 14-15 ng/kg ansteigen. Salzwassereintriche haben erhebliche Auswirkungen auf die Schwermetallsituation in den zentralen Becken der Ostsee. Mit dem Ereignis im Januar 2003 wurden ca. 200 km<sup>3</sup> Nordseewasser in die Ostsee eingetragen. Gehen wir von einer durchschnittlichen Cddiss-Konzentration von 15 ng/kg im Nordseewasser aus (P. Freimann pers. comm.), so sind mit diesem „sauerstoffreichen“ Nordseewasser auch ca. **3000 kg!** (3 t) Cd in die Ostsee eingetragen worden. Im Vergleich dazu werden jährlich ca. 51 t Cadmium über die Atmosphäre und die Flüsse eingetragen (HELCOM 1996). Da dieses Cddiss im Tiefenwasserkörper während andauernder anoxischer Stagnationsphasen wieder als schwerlösliches Cd-Sulfid ausgefällt und im Sediment angereichert wird, dürfen für die Ostsee nicht nur anthropogene Einträge über Flüsse und Atmosphäre berücksichtigt werden, sondern auch die Einträge über die Nordsee bilden eine wichtige Eintragsquelle.

## Blei

Im Jahre 2003 variieren die gelösten (Pbdiss) und partikulären (PbSPM) Bleikonzentrationen in der westlichen Ostsee im Vergleich zum Vorjahr auf einem niedrigeren Konzentrationsniveau zwischen 10-30 ng/kg bzw. 10-20 ng/dm<sup>3</sup>. Sie sind damit um den Faktor 5-6 niedriger als im Vorjahr. Am häufigsten wird hier der Pbdiss Konzentrationsbereich zwischen 2-12 ng/kg frequentiert. Der schwebstoffgebundene volumenbezogene Bleianteil entspricht wie im letzten Jahr ca. 50% der Gesamtkonzentrationen in der Wassersäule. Im Gegensatz zu den Cddiss Konzentrationen werden die gelösten Bleikonzentrationen im Tiefenwasser des Gotlandbeckens und des Bornholmbeckens durch den Salzwassereintrich kaum beeinflusst (Abb. 10, Abb. 11). Eine mögliche Erklärung liegt darin, dass Blei aufgrund seiner Geochemie, zu einem sehr hohen Anteil an Schwebstoffpartikeln gebunden vorliegt, deshalb sehr schnell aus der Wassersäule eliminiert und im Sediment angereichert wird. Das ist auch der Grund dafür, dass Pbdiss und PbSPM bei der vertikalen Verteilung im Gotlandbecken während der Stagnationsperioden, keine Gradienten an der Redoxklinen aufweist.

## Kupfer

Im Februar 2003 sind die gelösten und partikulären Kupferkonzentrationen (Cudiss), Cu(SPM) vergleichbar zum Vorjahr am häufigsten im Konzentrationsbereich zwischen 300-600 ng/kg und <15 ng/dm<sup>3</sup> anzutreffen (Abb. 25). Im bodennahen Wasser des Bornholmbeckens (Abb. 9) ist ein Anstieg der Cudiss Konzentrationen von ~300 ng/kg (Februar 2002) auf 400 ng/kg (Februar 2003) zu beobachten, sie spiegeln den Beginn des Salzwassereintrichs wider. Im anoxischen Tiefenwasser des Gotlandbeckens gehen die Cudiss Konzentrationen im Vergleich zum Vorjahr sogar von ~100 ng/kg auf ~50 ng/kg zurück, welches ebenfalls auf die Ausfällung von schwerlöslichen Kupferspezies zurückzuführen ist. Da Kupfer unter oxischen Bedingungen ähnlich wie Cadmium überwiegend als „gelöster Anteil“ im Meerwasser angetroffen wird, werden auch die gelösten Kupferkonzentrationen durch den Salzwassereintrich im Januar 2003 geprägt. Im August 2003 steigen die Cudiss Konzentrationen im Tiefenwasser des Gotlandbeckens (Abb. 10, 11) auf 370 ng/kg an. Bei einer durchschnittlichen Kupferkonzentration von 300 ng/kg im Nordseewasser (P. Freimann pers. comm.), werden somit durch den Salzwassereintrich ca. **60.000 kg!** (60 t) Kupfer von der Nordsee in die Ostsee eingetragen. Im Vergleich dazu beträgt der jährliche Eintrag über Flüsse und Atmosphäre ca. 2800 t (HELCOM 1996). Dieses Cudiss wird während längerer Stagnationsperioden unter anoxischen Bedingungen wieder als schwerlösliche CuS-spezies gefällt und im Sediment angereichert.

## Zink

Die gelösten Zinkkonzentrationen (Zndiss) variieren ähnlich dem Vorjahr zwischen 400-800 ng/kg. Die Konzentrationen in der westlichen und zentralen Ostsee sind im Jahre 2003 vergleichbar. Die volumenbezogenen partikulären Zinkgehalte (ZnSPM) sind im Jahre 2003 am häufigsten im Bereich zwischen 20-60 ng/dm<sup>3</sup> anzutreffen. Beim Vergleich der vertikalen Zndiss Verteilungen von Februar und August 2003 im Gotland Becken fallen die um Faktor 4 höheren Konzentrationen im August 2003 im Tiefenwasser auf. Auch im Tiefenwasser des Bornholmbeckens sind die Konzentrationen um 300-400 ng/kg höher als im Vorjahr. Die gelösten Zinkkonzentrationen in der Nordsee unterliegen starken Schwankungen (~300 ng/kg in der nördlichen Nordsee und ~1500

ng/kg im Küstenbereich). In wie weit die gelösten Zinkkonzentrationen im Nordseewasser bei der Passage durch das Kattegatt und die Beltsee beeinflusst werden ist nicht bekannt, deshalb ist eine Bilanzierung der Zndiss Einträge während eines Salzwassereintruchs schwierig.

## Quecksilber

Wie im Vorjahr wurde für die Quecksilberkonzentrationen (gesamt) der Bereich zwischen 500-2500  $\text{pg/dm}^3$  am häufigsten angetroffen. Allerdings sind in 2003 die Werte im Oberflächenwasser der zentralen Ostsee höher als in der westlichen Ostsee. Besonders auffällig sind auch in diesem Jahr die außergewöhnlich hohen Konzentrationen von bis zu  $\sim 20000 \text{ pg/dm}^3$  an der Station 271 im Gotland Becken. Ähnlich wie im letzten Jahr sind diese höheren Konzentrationen verbunden mit starken Fluktuationen an und zwischen den beiden Grenzschichten Halocline und Redoxcline zu beobachten. Eine Hypothese wurde bereits im letzten Jahr angedacht, und zwar dass, diese „Anreicherung“ des Quecksilbers zwischen den Grenzschichten möglicherweise auf die Speziation des Quecksilbers zurückzuführen ist. Unter anoxischen Bedingungen, bildet Hg ähnlich wie Cd schwerlösliche Sulfide, die sich in den Oberflächensedimenten anreichern. Da diese anorganischen Hg-Verbindungen auf anaerobe Bakterien toxisch wirken, werden diese Verbindungen von den Bakterien zu organischen Methyl-Hg-Verbindungen „entgiftet“. Diese Speziation des Quecksilbers ist wiederum löslich und gelangt aus den Sedimenten in die Wassersäule. Ob diese „Bakterien gesteuerten Prozesse“ bereits in der anoxischen Wassersäule stattfinden können, ist nicht geklärt. Eine weitere Hypothese könnten die Redoxprozesse des Mangans sein. Durch die Oxidation von Mn(II) und die Ausfällung zu Mn(IV) (ebenfalls durch Bakterien gesteuert) könnte Quecksilber an diesen Partikeln angereichert werden.

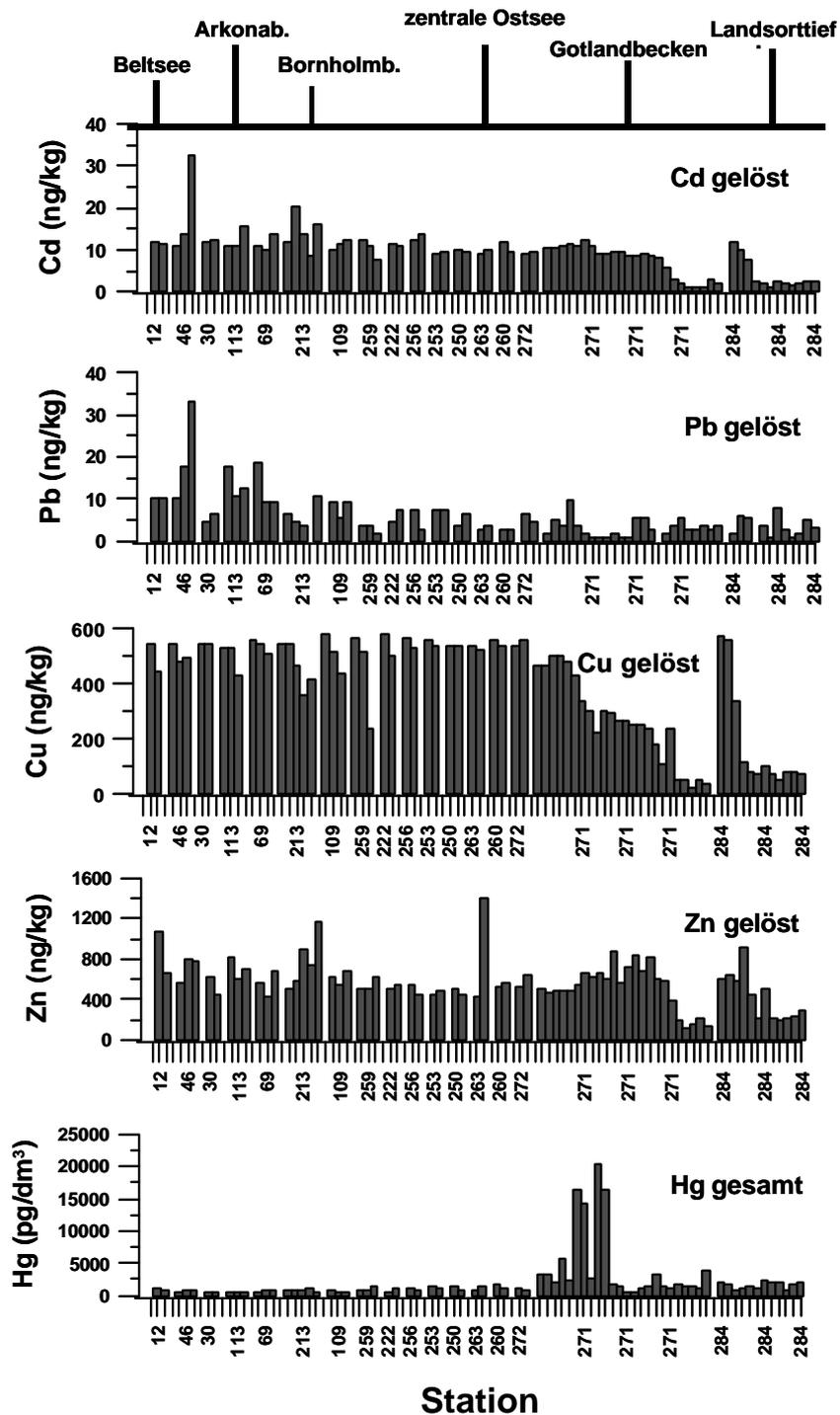


Abb.: 2

Verteilungsmuster der gelösten Metallkonzentrationen an den 2003 beprobten Stationen und Tiefen in der Ostsee (siehe Datenanhang)

Fig. 2

Distribution of metal concentrations in the dissolved phases in 2003, at the different sampling stations and sampling depth in the Baltic

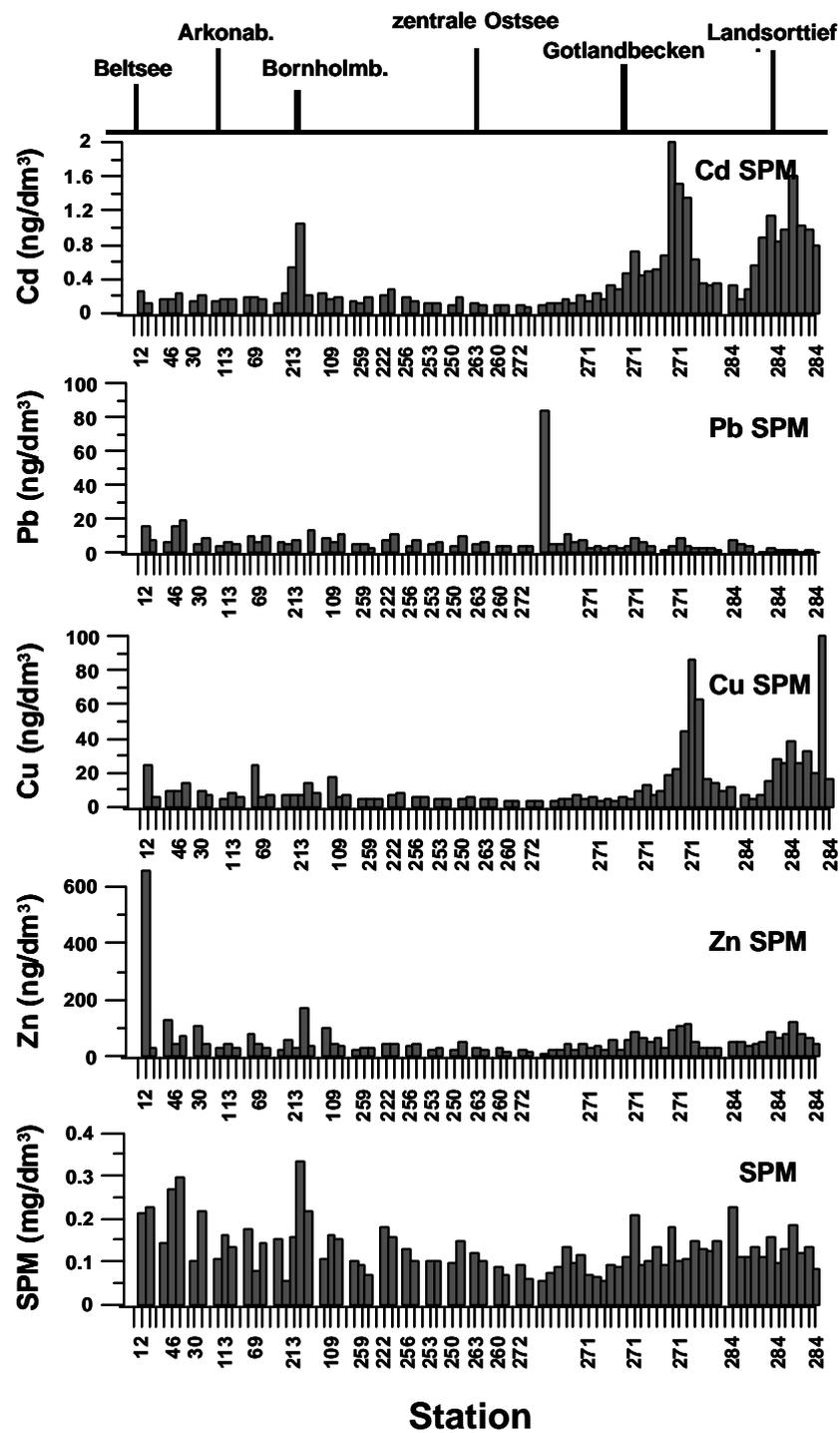


Abb. 3  
Verteilungsmuster der Metallkonzentrationen in SPM (volumenbezogen) an den 2003 beprobten Stationen und Tiefen in der Ostsee (siehe Datenanhang)

Fig. 3  
Distribution of metal concentrations in the particulate phases (related to the volume) in 2003, at the different sampling stations and sampling depth in the Baltic

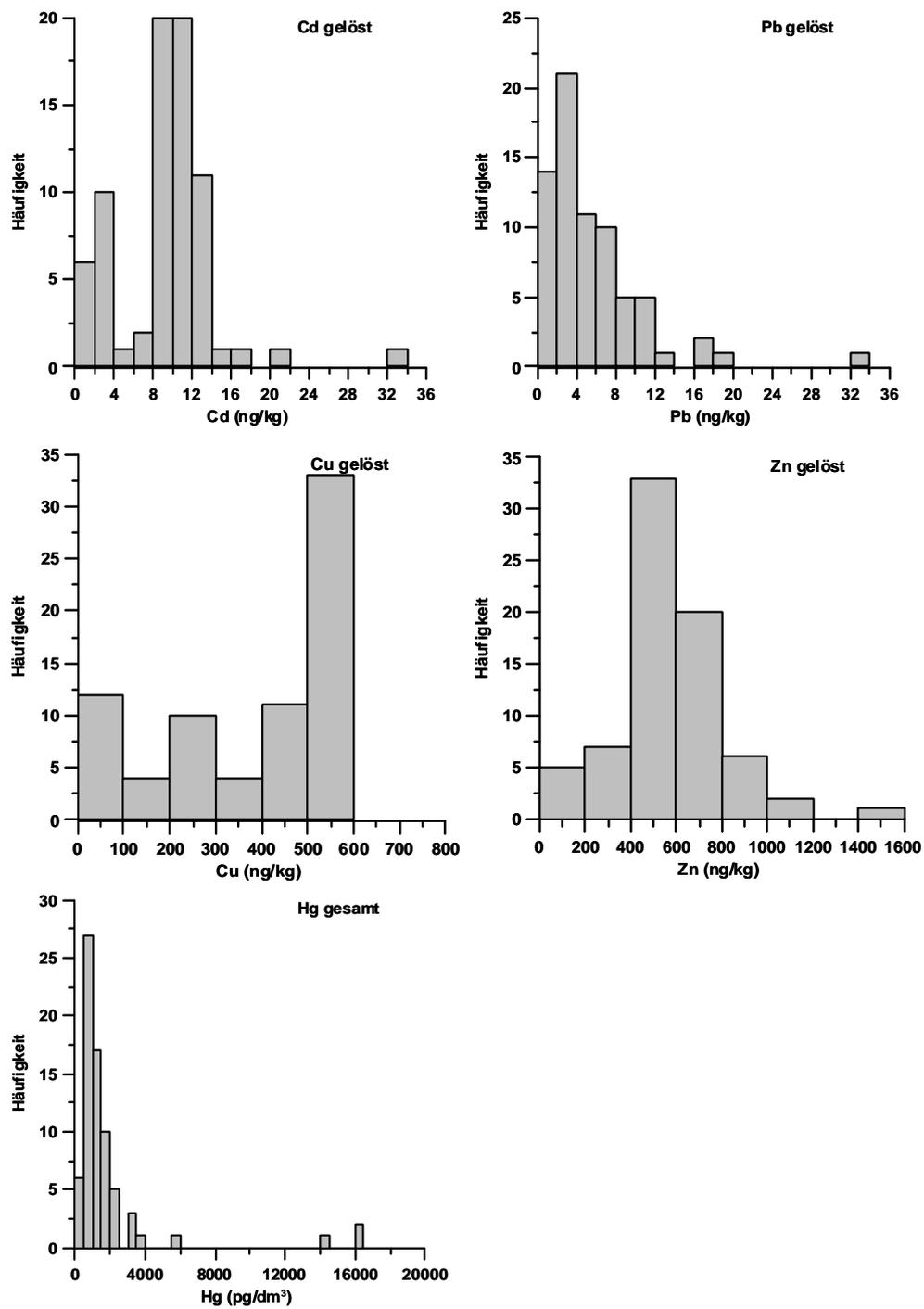


Abb. 4  
Häufigkeitsverteilungen der gelösten Metallkonzentrationen in der Ostsee, im Februar 2003

Fig. 4  
Frequency distribution of metal concentrations in the dissolved phases in the Baltic; February 2003

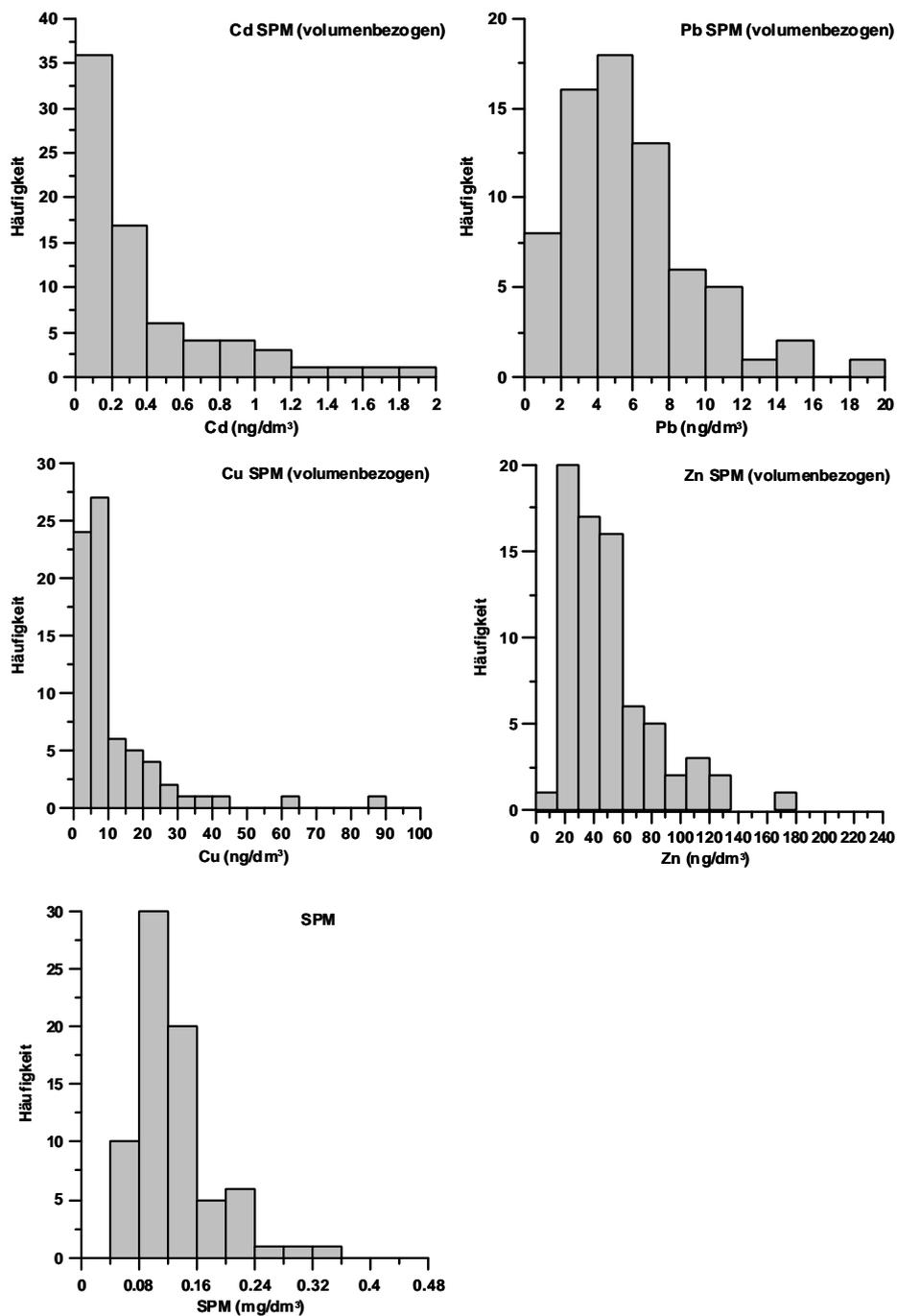


Abb. 5  
Häufigkeitsverteilungen der Metallkonzentrationen in der Schwebstoffphase (volumenbezogen) in der Ostsee, Februar 2003

Fig. 5  
Frequency distribution of metal concentrations in the particulate phases (related to the volume) in the Baltic; February 2003

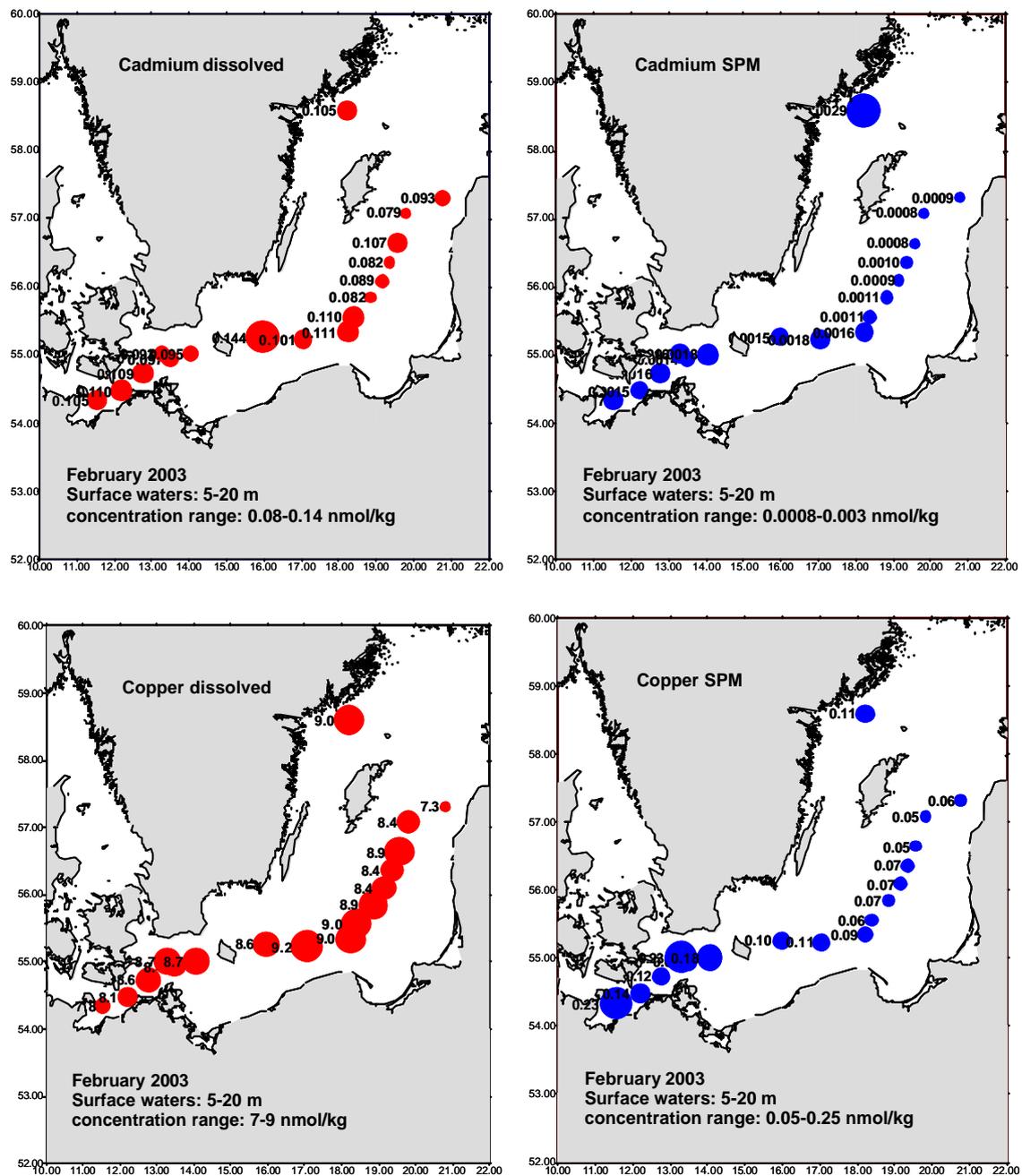


Abb. 6  
Verteilung von Cd und Cu in der gelösten und partikulären Phase im Oberflächenwasser der Ostsee

Fig. 6  
Distribution of Cd and Cu in the dissolved and particulate phases in surface waters of the Baltic

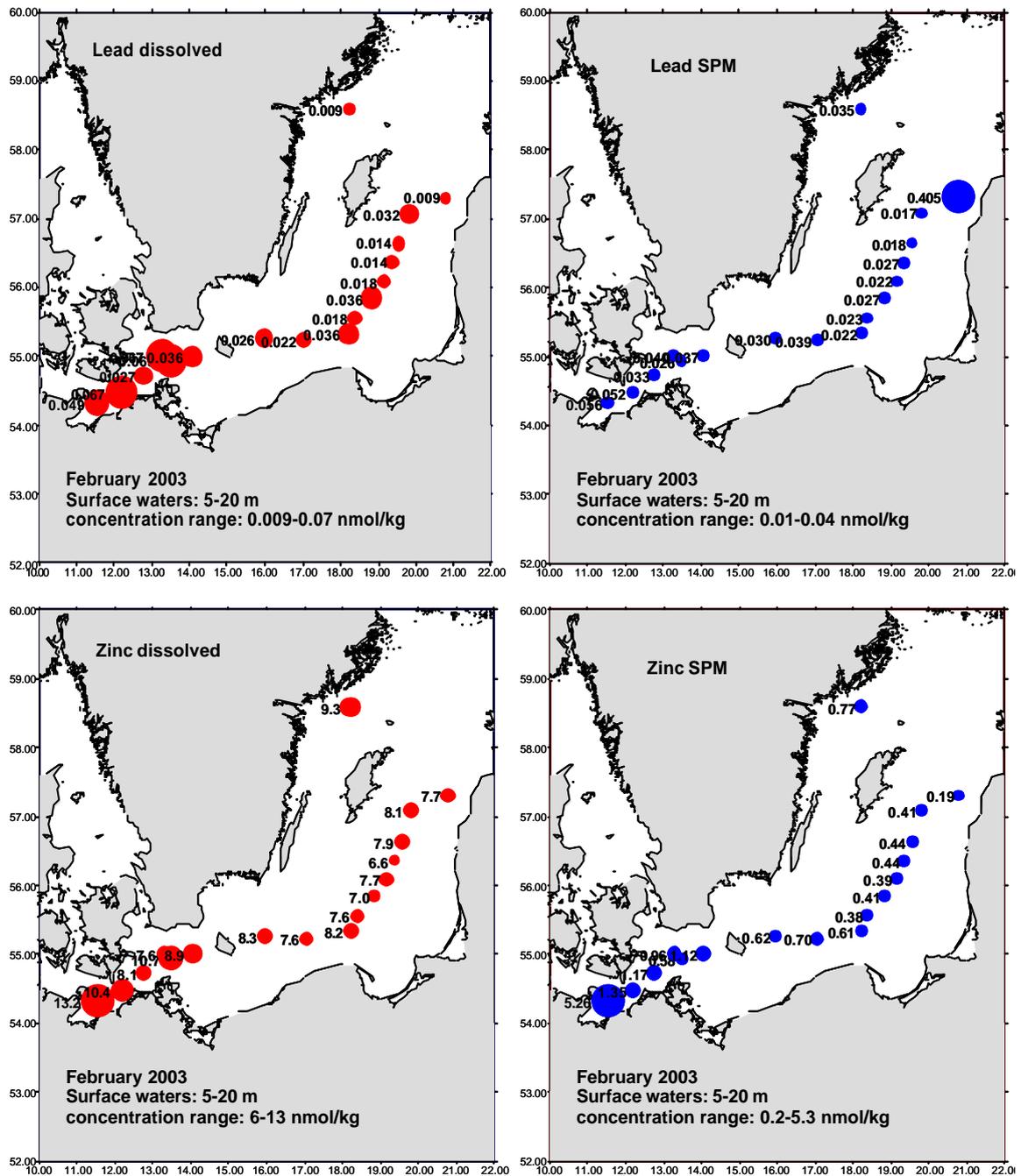


Abb. 7  
Verteilung von Pb und Zn in der gelösten und partikulären Phase im Oberflächenwasser der Ostsee

Fig. 7  
Distribution of Pb and Zn in the dissolved and particulate phases in surface waters of the Baltic

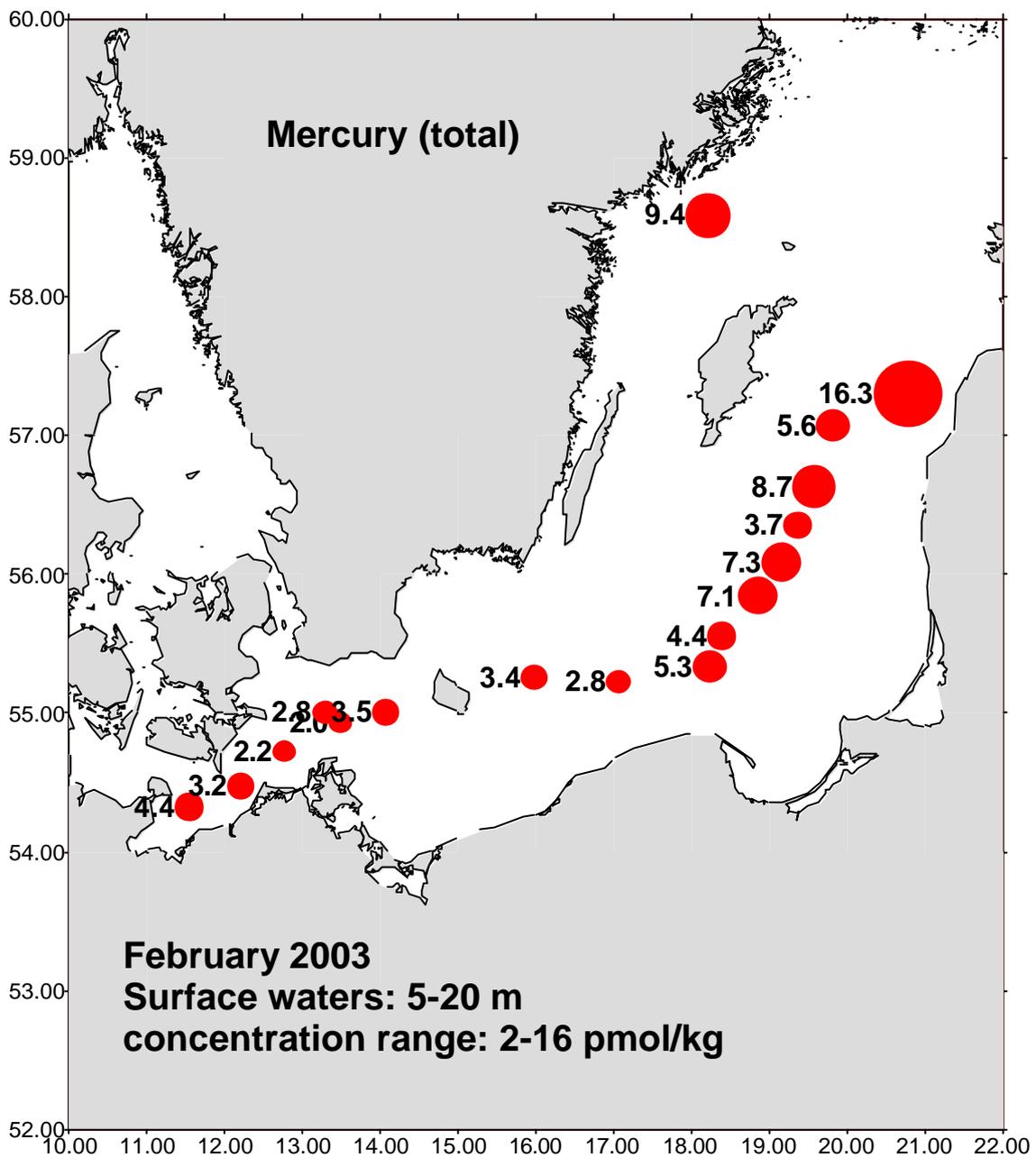


Abb. 8

Verteilung von Quecksilber (gesamt) Hg (tot) im Oberflächenwasser der Ostsee

Fig. 8

Distribution of Hg (total) in surface waters of the Baltic

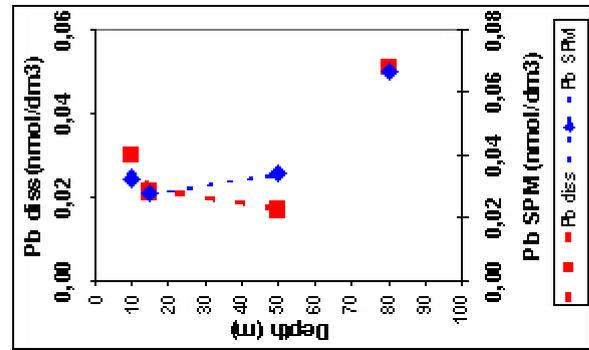
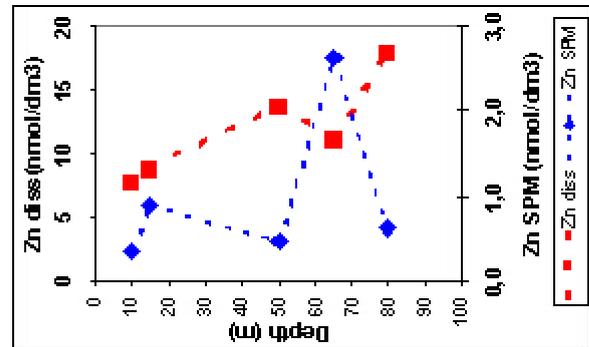
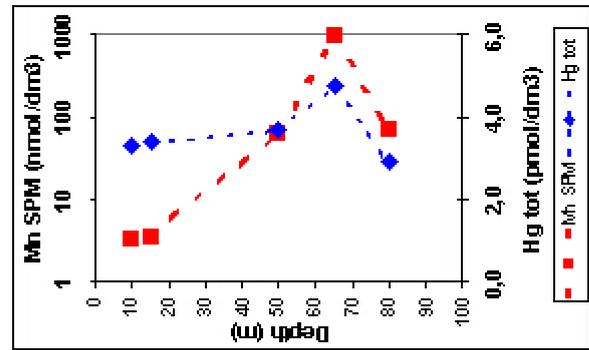
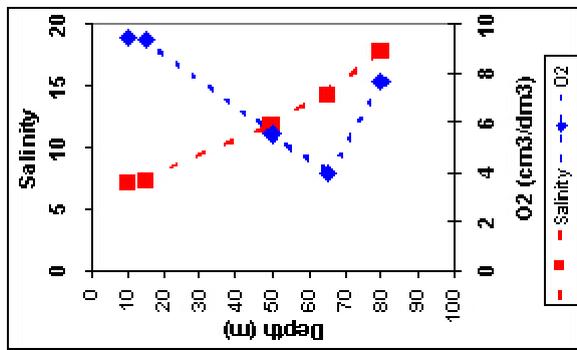
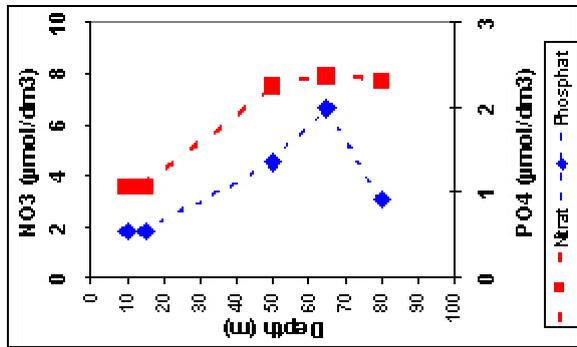
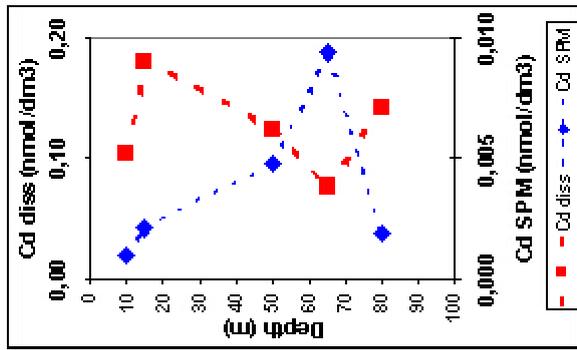
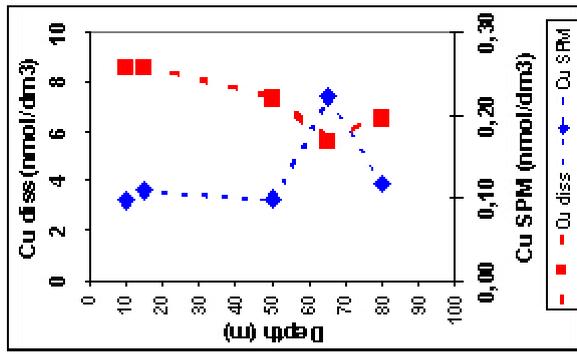


Abb.: 9

Station 213: Vertikale Verteilung von Cd, Pb, Cu und Zn in der gelösten (diss) und partikulären (SPM) Phase, sowie Hg (total) und Mn (SPM) im Bornholm Becken im Februar 2003

Fig. 9

Station 213: Vertical distribution of Cd, Pb, Cu and Zn in the dissolved (diss) and particulate (SPM) phases and Hg (total) and Mn (SPM) in the Bornholm Basin; february 2003

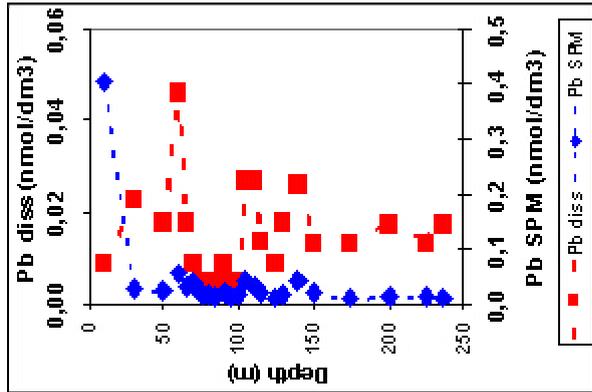
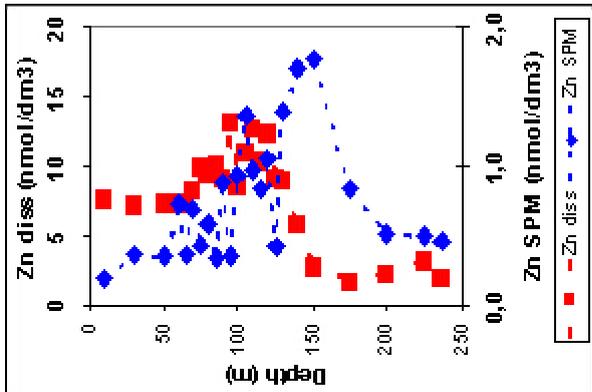
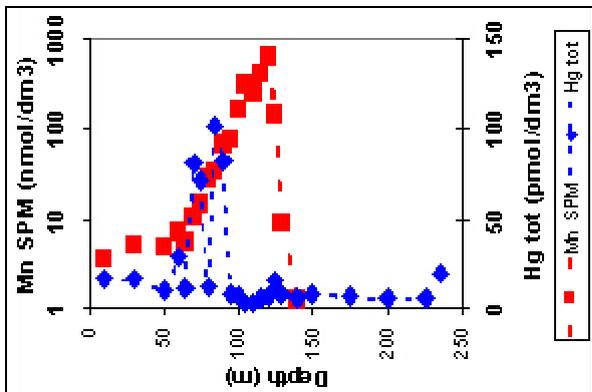
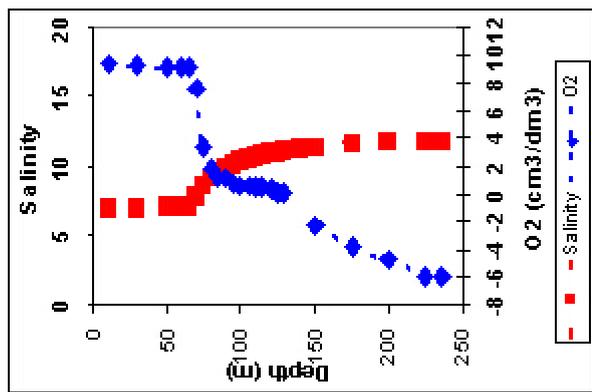
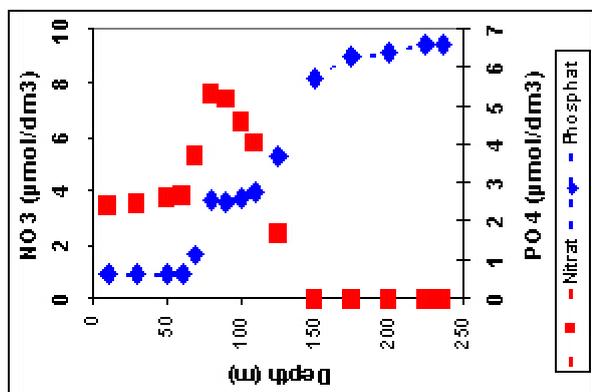
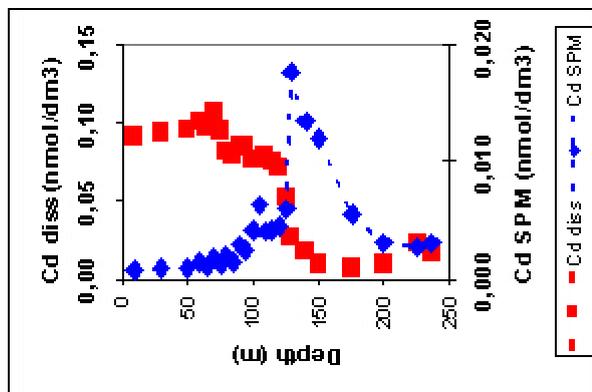
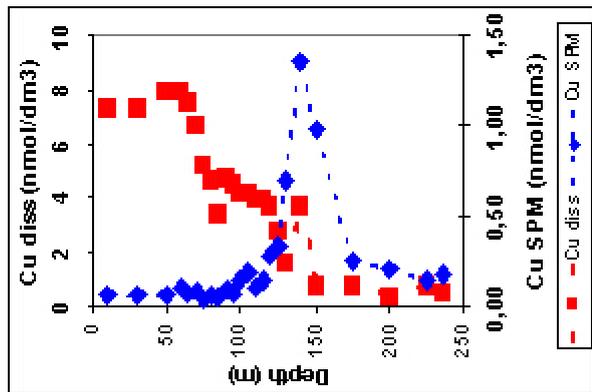


Abb.: 10

Station 271: Vertikale Verteilung von Cd, Pb, Cu und Zn in der gelösten (diss) und partikulären (SPM) Phase, sowie Hg (total) und Mn (SPM) im Gotland Becken im Februar 2003

Fig. 10

Station 271: Vertical distribution of Cd, Pb, Cu and Zn in the dissolved (diss) and particulate (SPM) phases and Hg (total) and Mn (SPM) in the Gotland Basin; february 2003

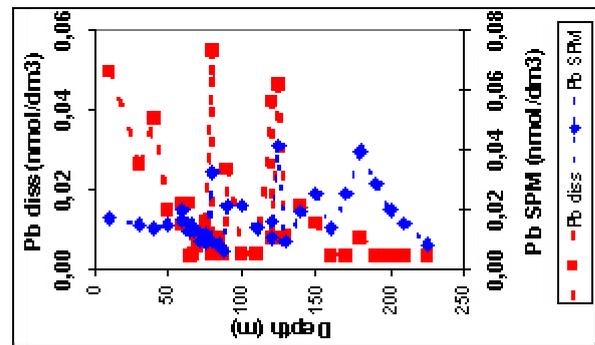
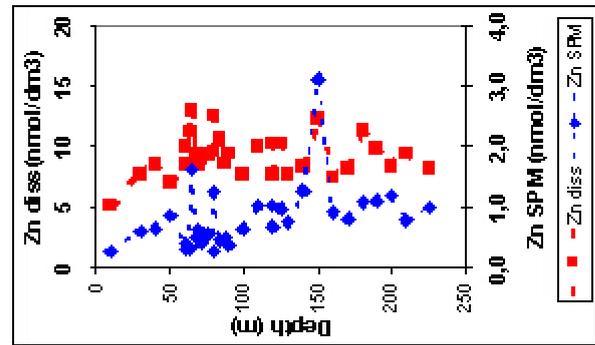
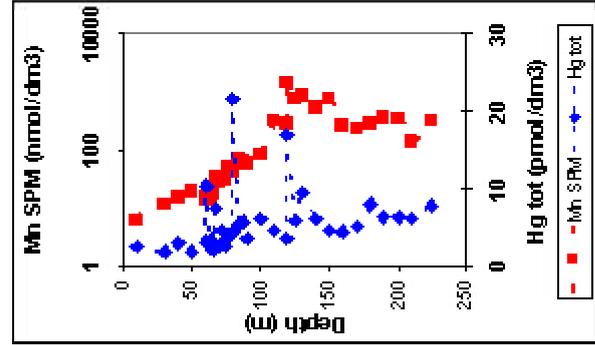
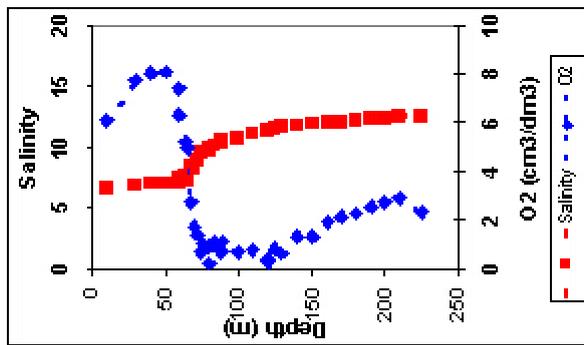
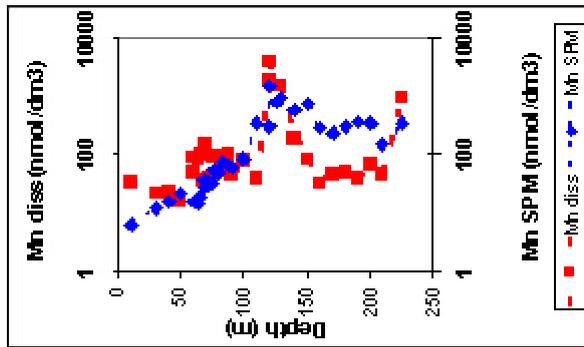
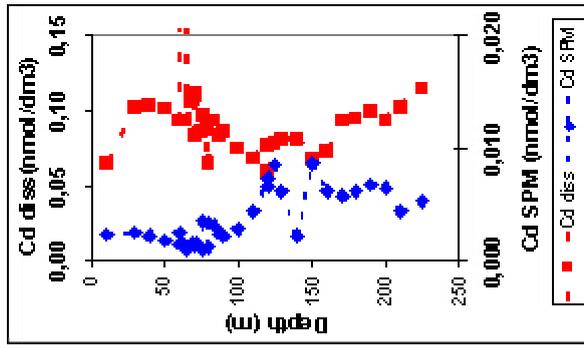
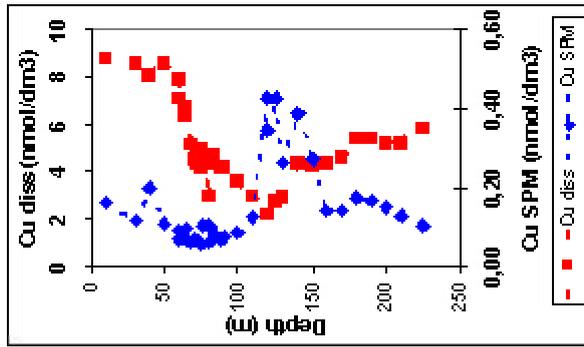


Abb.: 11

Station 271: Vertikale Verteilung von Cd, Pb, Cu und Zn in der gelösten (diss) und partikulären (SPM) Phase, sowie Hg (total) und Mn (SPM) im Gotland Becken im August 2003

Fig. 11

Station 271: Vertical distribution of Cd, Pb, Cu and Zn in the dissolved (diss) and particulate (SPM) phases and Hg (total) and Mn (SPM) in the Gotland Basin; august 2003

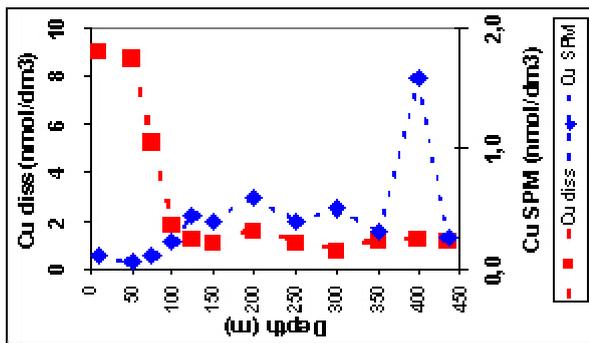
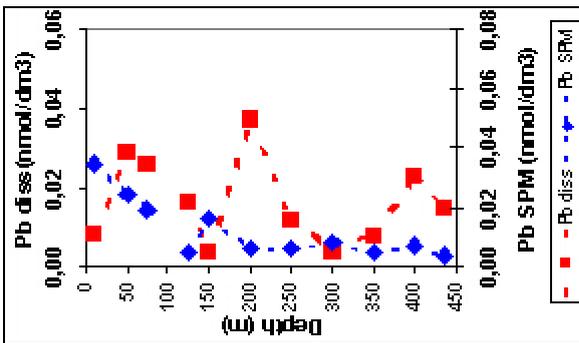
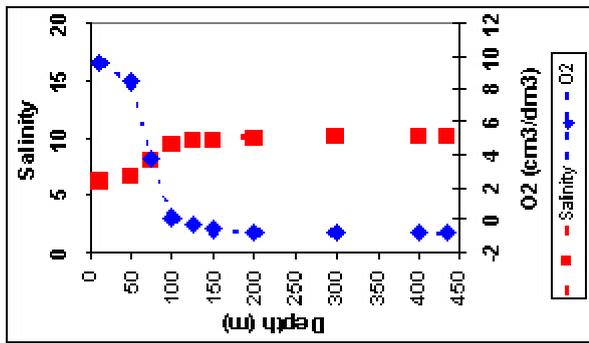
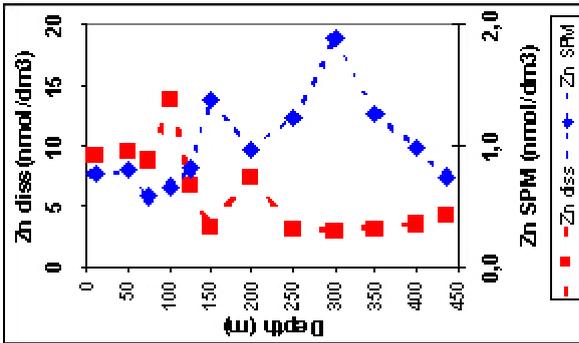
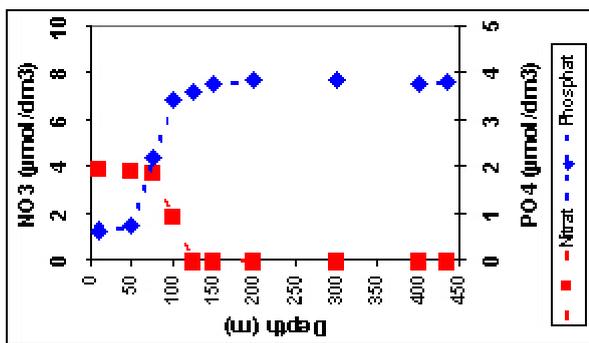
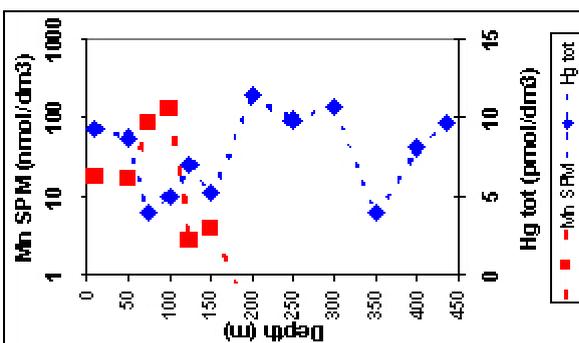
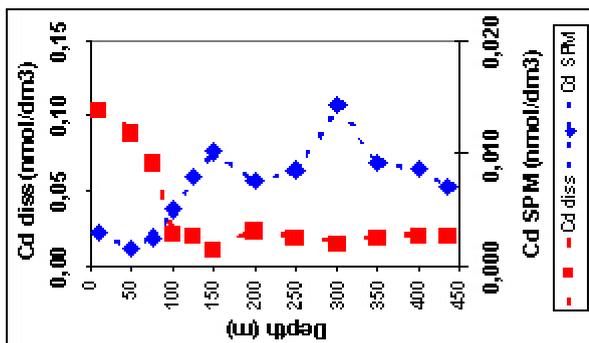


Abb.: 12

Station 284: Vertikale Verteilung von Cd, Pb, Cu und Zn in der gelösten (diss) und partikulären (SPM) Phase, sowie Hg (total) und Mn (SPM) im Landsortief im Februar 2003

Fig. 12

Station 284: Vertical distribution of Cd, Pb, Cu and Zn in the dissolved (diss) and particulate (SPM) phases and Hg (total) and Mn (SPM) in the Landsort Deep; february 2003



### 3.2 Spurenmetall – Trends zwischen den Jahren 1993-2003 an Stationen in der westlichen Ostsee und zentralen Ostsee (Abb.:13-Abb.:17)

#### Westliche Ostsee

In der Mecklenburger Bucht und im Arkonabecken wird in den Wintermonaten im Allgemeinen eine völlig durchmischte Wassersäule angetroffen. Aufgrund der mehr oder weniger starken windbedingten bodennahen Durchmischung ist der Wasserkörper in der westlichen Ostsee häufig mit feinkörnigen Sedimenten angereichert. Für die Trendauswertung in der westlichen Ostsee wurden die Daten aus der Mecklenburger Bucht und dem Arkonabecken berücksichtigt. Dabei sind auch die durch das Orkantief 1999 erhöhten Messwerte in die Auswertung eingegangen. In Anlehnung an das "Third Periodic Assessment" (HELCOM 1996) wurden folgende Stationen für die Auswertung berücksichtigt:

Mecklenburger Bucht: M1 (012), M2 (046)

Arkona Becken: K4 (109), K5 (113), K7 (069), K8 (030)

Weiterhin muss berücksichtigt werden, dass die Probenahme 1993 im November, 1994 im Mai und seit 1995 im Februar stattfand.

Der Vollständigkeit halber wurden die Daten für die **Salzgehalte** an diesen Stationen ebenfalls dargestellt. Sie variieren zwischen 7-25 in der westlichen Ostsee. Diese doch recht großen Streuungen des Salzgehaltes lassen weiterhin erkennen, dass die westliche Ostsee einer hohen Dynamik in Bezug auf den Austausch von brackigem Wasser als auch von salzhaltigerem Kattegattwasser unterliegt. Ein nicht signifikant abnehmender Trend ist seit 1998 zu beobachten.

Für **Quecksilber (gesamt)** konnte seit 1997 eine abnehmende Tendenz beobachtet werden, seit 1998 fluktuieren die Werte auf einem niedrigen Niveau, welches die Dynamik in der westlichen Ostsee widerspiegelt. Die erhöhten Konzentrationen 1999 sind auf das Orkantief, die damit verbundene bodennahe Durchmischung und den Eintrag von Oberflächensedimenten in die Wassersäule zurückzuführen. Da bei der Quecksilber (gesamt) Messung unfiltrierte Wasserproben aufgearbeitet werden, wirkt sich dieses auf die "Gesamtkonzentration" besonders stark aus.

Die Mehrzahl der **Cddiss** Konzentrationen variiert über den gesamten Zeitraum zwischen 0,1-0,2 nmol/kg. Eine tendenzielle Abnahme fällt bis 1996 auf, welches möglicherweise im Zusammenhang mit dem Salzwassereinbruch 1994 und dem Ausstrom von Cd-armem Tiefenwasser aus dem Gotlandbecken zurückzuführen ist. Bis 1998 ist ein leichter Anstieg, und danach bis 2003 wieder eine tendenzielle Abnahme zu beobachten.

Für **CdSPM** sollten die Jahre 1993/1994 aufgrund der unterschiedlichen Jahreszeiten, und der damit verbundenen Beeinflussung der Wassersäule durch biologische Prozesse nur begrenzt berücksichtigt werden, in den folgenden Jahren bewegen sich die Gehalte zwischen 0,005-0,015 nmol/dm<sup>3</sup>. Seit 1997 ist ein ansteigender Trend bis 2000 und dann wiederum eine Abnahme bis 2003 zu erkennen.

Für **Cudiss** wurden 1993 sehr niedrige Konzentrationen in der westlichen Ostsee angetroffen, welches auf den Salzwassereinstrom 1993 und dem damit verbundenen Einstrom von Nordseewasser mit niedrigeren Cudiss um 4,5 nmol/kg zurückgeführt wird. Danach ist bis 1996 wieder eine ansteigende Tendenz zu erkennen, und seit 1997 ist ein abnehmender Trend zu vermerken. Die **CuSPM** Gehalte nehmen einen Anteil von etwa <5% an der gesamten Cu

Konzentration in der Wassersäule ein, sie bewegen sich zwischen 0,1-1 nmol/dm<sup>3</sup>, ein Trend ist nicht zu erkennen.

Für **Pbdiss** ist seit 1995 kein Trend zu erkennen. Die „Ausreißer“ 1999 sind auf das Orkantief in der westlichen Ostsee zurückzuführen. Dieses spiegelt sich auch in den **PbSPM** Gehalten 1999 wider, ein Trend ist nicht zu erkennen.

Die **Zndiss** Werte zeigen in den Jahren 1994 und 1995 nach dem Salzwassereintrich Konzentrationen zwischen 5-20 nmol/kg, welches auch hier auf eine Vermischung mit zinkärmerem Nordseewasser hinweist. Zwischen 1996-1998 bewegen sich die Werte dann auf einem höheren Niveau mit Konzentrationen von bis zu 50 nmol/kg. Seit 1999 ist eine leichte Abnahme zu beobachten.

Die **ZnSPM** Gehalte zeigen bis 1996 keine Tendenz. Ab 1996 nimmt der Streuungsbereich der Einzelwerte zu. Die vereinzelt erhöhten Werte in den Jahren 1999 und 2000, die auch bei den Parametern PbSPM, CuSPM, CdSPM und Hgtot registriert wurden, sind auf die Anreicherung von Bodensedimenten in der Wassersäule zurückzuführen, und müssen deshalb als Ausreißer angesehen werden.

## Zentrale Ostsee

Im Bornholm Becken und im Gotlandbecken wird auch in den Wintermonaten eine stabile Schichtung der Wassersäule angetroffen. Hier in der zentralen Ostsee, wird die Halocline im Allgemeinen unterhalb 50m angetroffen, deshalb wurden für die Trendauswertung die Schwermetalldaten nach Oberfläche (Above Halocline) und Tiefenwasser (Below Halocline) differenziert. In Anlehnung an das "Third Periodic Assessment" (HELCOM 1996) wurden folgende Stationen für die Auswertung in der zentralen Ostsee berücksichtigt: K2 (213); K1 (259); J1 (271); und soweit Daten vorhanden die H3 (284) im Landsortief und I1 (245 in der westlichen Gotlandsee). Die seit 1995 anhaltende Stagnationsperiode, und die damit verbundene Stabilisierung der anoxischen Verhältnisse in den tieferen Ostseebecken spiegelt sich vor allem in den abnehmenden Trends für Cddiss, Cudiss, Pbdiss und Zndiss und den ansteigenden Trends für gelöstes Mangan unterhalb der Haloclinen an den Stationen in der zentralen Ostsee wieder. Inwieweit die Änderung der Redoxverhältnisse im Tiefenwasser des Gotlandbeckens, und die damit verbundene Elimination der Metalle als schwerlösliche Sulfide Einfluß auf die Metallverteilung im Oberflächenwasser nimmt, wurde im Rahmen einer wissenschaftlichen Studie für die Station 271 im Gotlandtief berechnet (Pohl & Hennings submitted). Dieser „Rückkopplungsmechanismus“ mit einem abnehmenden Trend ist im Oberflächenwasser der zentralen Ostsee seit 1996 für Cudiss, Pbdiss und Zndiss zu beobachten, während für Cddiss eine leicht ansteigende Tendenz bis 1999 und seitdem ein abnehmender Trend zu beobachten ist. Mit Hilfe von Datensätzen, die u.a. im Rahmen eines BMBF-Projektes analysiert wurden, wurden die „irreversiblen“ Cadmiumflüsse über die Redox-Grenzschicht unter Einbeziehung des diffusiven Austauschcoeffizienten (Lass et al. 2003) berechnet. Abschätzungen des internen Cd-Exportes über die Redoxkline zeigen, das der diffusive Cddiss-Export (0,764 nmol/m<sup>2</sup>\*d) und der partikuläre CdSPM-Export (0,8nmol/m<sup>2</sup>\*d) vergleichbar sind. Externe atmosphärische Cd-Einträge (1,6 nmol/m<sup>2</sup>\*d, HELCOM 1997) und Cd-Einträge über die Flüsse (1,4nmol/m<sup>2</sup>\*d, HELCOM 1998) sind um den Faktor 2 höher als die internen Export Flüsse.

Zusammenfassend wurde hier die Erkenntnis gewonnen, dass ca. 50% der Cadmiumeinträge in die Ostsee durch interne geochemische Prozesse an der Redox-Grenzschicht eliminiert werden, und im Sediment angereichert werden. (Pohl & Hennings submitted). Bei den partikulär fixierten Metalle **CuSPM**, **Hgtot**, **CdSPM**, **PbSPM** und **ZnSPM** kann weder oberhalb noch unterhalb der Haloclinen ein Trend beobachtet werden, was auf die o.g. Modifikation der Partikel in der Wassersäule, sowie den Transport / Export und der Anreicherung in den Oberflächensedimenten zurückzuführen ist.

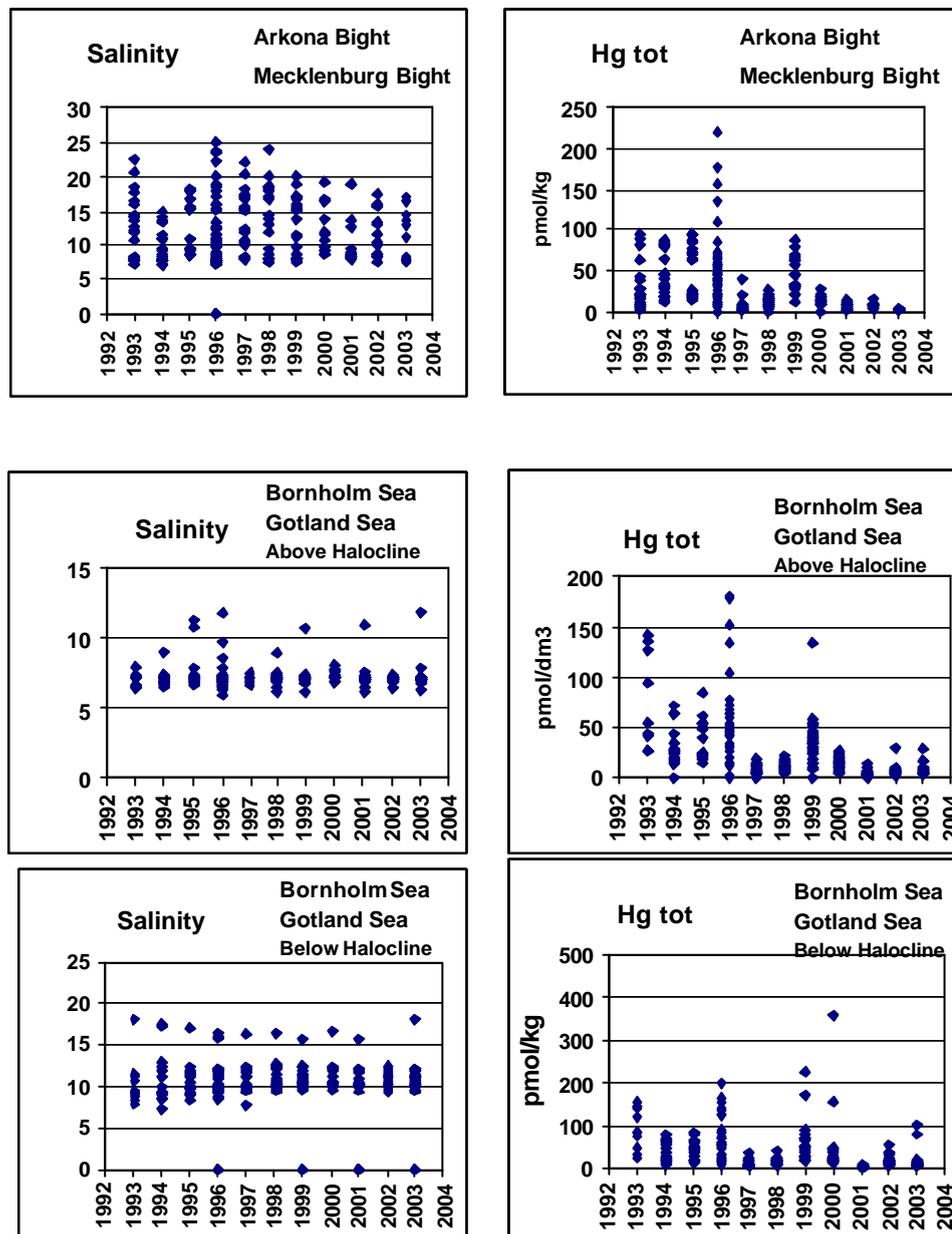


Abb.13

Trends für Salzgehalt und Quecksilber gesamt (Hgtot), in der westlichen Ostsee, sowie oberhalb und unterhalb der Haloclinen in der zentralen Ostsee von 1993-2003

Fig. 13

Analysis of trends for salinity and mercury (Hgtot) in the western Baltic as well as above and below the halocline in the central Baltic between 1993-2003

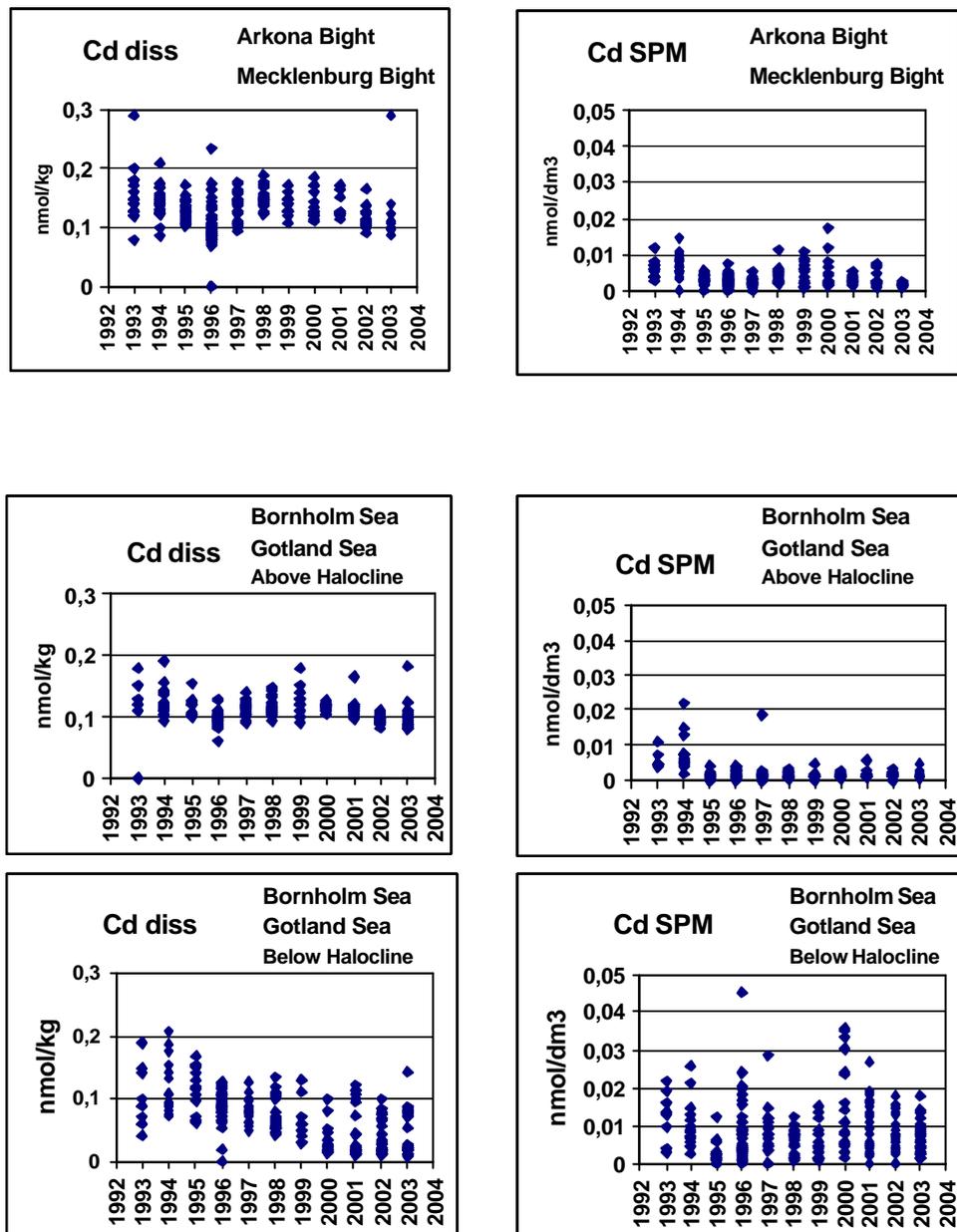


Abb.14

Trends für gelöstes (diss) und partikuläres (SPM) Cadmium, in der westlichen Ostsee, sowie oberhalb und unterhalb der Haloclinen in der zentralen Ostsee von 1993-2003

Fig. 14

Analysis of trends for dissolved (diss) and particulate (SPM) Cd in the western Baltic as well as above and below the halocline in the central Baltic between 1993-2003

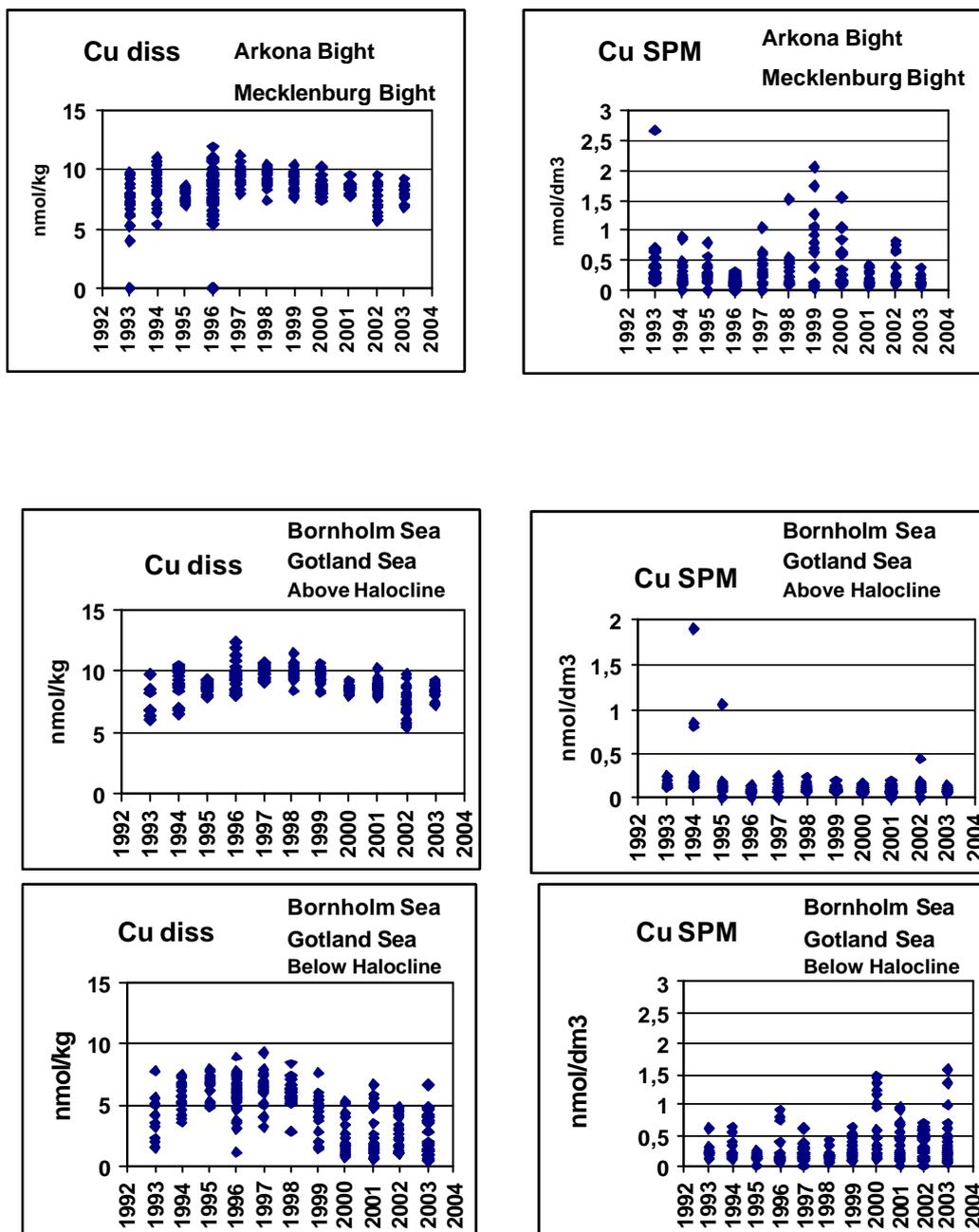


Abb.15

Trends für gelöstes (diss) und partikuläres (SPM) Kupfer, in der westlichen Ostsee, sowie oberhalb und unterhalb der Haloclinen in der zentralen Ostsee von 1993-2003

Fig. 15

Analysis of trends for dissolved (diss) and particulate (SPM) Cu in the western Baltic as well as above and below the halocline in the central Baltic between 1993-2003

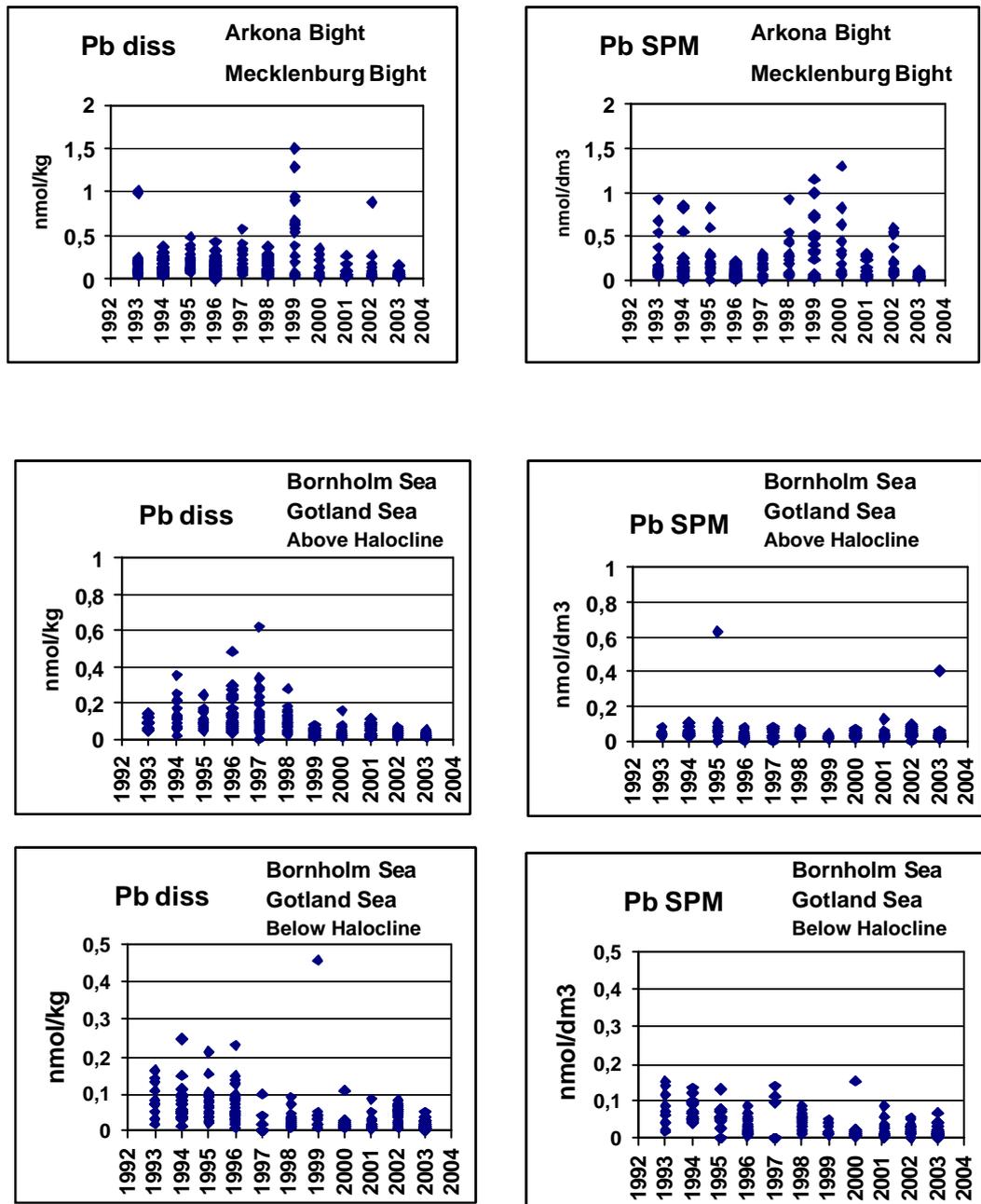


Abb.16

Trends für gelöstes (diss) und partikuläres (SPM) Blei, in der westlichen Ostsee, sowie oberhalb und unterhalb der Haloclinen in der zentralen Ostsee von 1993-2003

Fig. 16

Analysis of trends for dissolved (diss) and particulate (SPM) Pb in the western Baltic as well as above and below the halocline in the central Baltic between 1993-2003

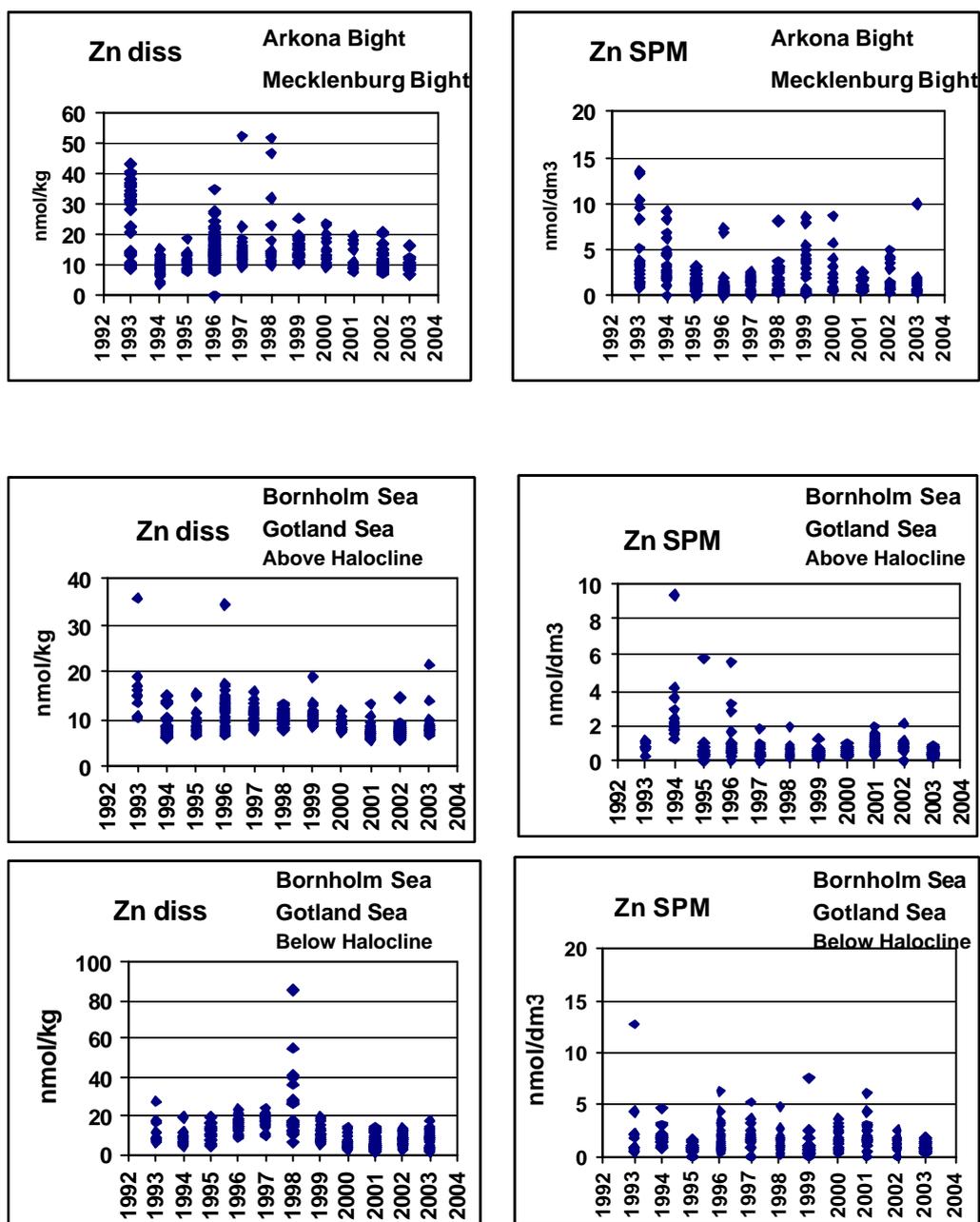


Abb.17

Trends für gelöstes (diss) und partikuläres (SPM) Zink, in der westlichen Ostsee, sowie oberhalb und unterhalb der Haloclinen in der zentralen Ostsee von 1993-2003

Fig. 17

Analysis of trends for dissolved (diss) and particulate (SPM) Zn in the western Baltic as well as above and below the halocline in the central Baltic between 1993-2003

#### 4. Schlussfolgerungen

Wie in den Vorjahren wies die Schwermetallverteilung im Ostseewasser im Jahr 2003 keine deutlichen oder gesundheitsgefährdenden Veränderungen auf. Regionale Konzentrationserhöhungen wie sie z. B. in den letzten Jahren in der westlichen Ostsee zu beobachten sind, werden auf den sehr variablen Schwebstoffanteil in der Wassersäule zurückgeführt.

Eine weitere Erkenntnis liefert der Salzwassereinbruch vom Januar 2003. Nicht nur Flüsse und Atmosphäre dürfen als potentielle Eintragsquellen für Schwermetalle in die Ostsee gewertet werden, sondern auch die höheren Cadmium- und Kupferkonzentrationen die zusammen mit dem sauerstoffreichen Salzwasser von der Nordsee den Tiefenwasseraustausch in der Ostsee bewirken, tragen zu einer Erhöhung der Cddiss und Cudiss Konzentrationen im Tiefenwasser bei. Dieses lässt sich folgendermaßen erklären: Nach langen Stagnationsperioden ändern sich die Sauerstoffbedingungen im Tiefenwasser der Becken, und anoxische Bedingungen resultieren. Das führt zu einer Ausfällung der gelösten Metalle (Cd, Cu, Zn) aus der Tiefenwassersäule, und einer Anreicherung der Metalle im Oberflächensediment. Im Tiefenwasserkörper sind somit die gelösten Metallkonzentrationen aufgrund der geochemischen Prozesse sehr stark reduziert. Durch den Eintrag von Nordseewasser mit höheren Cddiss und Cudiss Konzentrationen, wird dieses „Reservoir“ wieder aufgefüllt. Während der nächsten Stagnationsperiode werden diese Metalle wie o.g. wieder ausgefällt und im Sediment angereichert. Mit den 200 km<sup>3</sup> Nordseewasser, die im Januar 2003 in die Ostsee einströmten wurden 3000 kg (3t) Cadmium und 60000 kg (60t) Kupfer in die Ostsee eingetragen.

Bei einer quantitativen Abschätzung sollte der Frage nachgegangen werden, ob die Langzeit-Änderungen der Schwermetall-Trends im Oberflächen- und Tiefenwasser der zentralen Ostsee das Ergebnis von fluktuierenden anthropogenen Einträgen aus der Atmosphäre und den Flüssen sind, oder ob diese Ergebnisse auf einen „Rückkopplungsmechanismus“ zurückzuführen sind, der die Stabilisierung des anoxischen Tiefenwasserkörpers sowie die irreversiblen diffusiven Schwermetallflüsse über die Redoxgrenzschicht einschließt. Der einmalige qualitätsgesicherte Datensatz der während der 10 jährigen Stagnationsperiode zwischen den beiden Salzwassereinbrüchen 1993 / 1994 und 2003 im Rahmen des Ostseemonitorings ausgewertet wurde, bildet hier zusammen mit den Daten aus einem wissenschaftlichen Projekt (BMBF) eine erste Basis zur quantitativen Abschätzung des partikulären Schwermetalltransportes über die Halokline und des diffusiven irreversiblen Schwermetallexportes über die Redoxgrenzschicht. Am Beispiel des Cadmiums konnte gezeigt werden, dass der interne diffusive Cd-Exporte (0,764 nmol/m<sup>2</sup>\*d) über die Redoxkline und der partikuläre Cd-Export (0,8nmol/m<sup>2</sup>\*d) vergleichbar sind.

Externe atmosphärische Cd-Einträge (1,6 nmol/m<sup>2</sup>\*d, HELCOM 1997) und Cd-Einträge über die Flüsse (1,4nmol/m<sup>2</sup>\*d, HELCOM 1998) sind um den Faktor 2 höher als die internen Export Flüsse.

Zusammenfassend wurde hier die Erkenntnis gewonnen, dass ca. 50% der Cadmiumeinträge in die Ostsee durch interne geochemische Prozesse an der Redox-Grenzschicht eliminiert werden, und im Sediment angereichert werden.

Somit ist die Verringerung der Cadmiumkonzentrationen nicht das Resultat von möglicherweise verminderten Einträgen in die Ostsee, sondern eindeutig auch ein Ergebnis der internen geochemischen Kreisläufe, die sich aus der Stabilisierung des anoxischen Tiefenwassers ergeben.

## Zusammenfassung

Wie in den Vorjahren wies die Schwermetallverteilung im Ostseewasser im Jahr 2003 keine deutlichen oder gesundheitsgefährdenden Veränderungen auf. Regionale Konzentrationserhöhungen wie sie z. B. in den letzten Jahren in der westlichen Ostsee zu beobachten sind, werden auf den sehr variablen Schwebstoffanteil in der Wassersäule zurückgeführt.

Eine weitere Erkenntnis liefert der Salzwassereinbruch vom Januar 2003. Nicht nur Flüsse und Atmosphäre dürfen als potentielle Eintragsquellen für Schwermetalle in die Ostsee gewertet werden, sondern auch die höheren Cadmium- und Kupferkonzentrationen die zusammen mit dem sauerstoffreichen Salzwasser von der Nordsee den Tiefenwasseraustausch in der Ostsee bewirken, tragen zu einer Erhöhung der Cddiss und Cudiss Konzentrationen im Tiefenwasser bei. Mit den 200 km<sup>3</sup> Nordseewasser, die im Januar 2003 in die Ostsee einströmten wurden 3000 kg (3t) Cadmium und 60000 kg (60t) Kupfer in die Ostsee eingetragen.

Bei einer weiterführenden quantitativen Abschätzung wurde der Frage nachgegangen, ob die Langzeit-Änderungen der Schwermetall-Trends im Oberflächen- und Tiefenwasser der zentralen Ostsee das Ergebnis von fluktuierenden anthropogenen Einträgen aus der Atmosphäre und den Flüssen sind, oder ob diese Ergebnisse auf einen „Rückkopplungsmechanismus“ zurückzuführen sind, der die Stabilisierung des anoxischen Tiefenwasserkörpers sowie die irreversiblen diffusiven Schwermetallflüsse über die Redoxgrenzschicht einschließt. Am Beispiel des Cadmiums konnte gezeigt werden, dass der interne diffusive Cd-Exporte (0,764 nmol/m<sup>2</sup>\*d) über die Redoxkline und der partikuläre Cd-Export (0,8nmol/m<sup>2</sup>\*d) vergleichbar sind. Externe atmosphärische Cd-Einträge (1,6 nmol/m<sup>2</sup>\*d, HELCOM 1997) und Cd-Einträge über die Flüsse (1,4nmol/m<sup>2</sup>\*d, HELCOM 1998) sind um den Faktor 2 höher als die internen Export Flüsse.

Zusammenfassend wurde hier die Erkenntnis gewonnen, dass ca. 50% der Cadmiumeinträge in die Ostsee durch interne geochemische Prozesse an der Redox-Grenzschicht eliminiert werden, und im Sediment angereichert werden.

Somit ist die Verringerung der Cadmiumkonzentrationen **nicht!** alleine das Resultat von möglicherweise verminderten Einträgen in die Ostsee, sondern eindeutig auch ein Ergebnis der internen geochemischen Kreisläufe, die sich aus der Stabilisierung des anoxischen Tiefenwassers ergeben.

## Summary

In general the 2003 results of heavy metal concentrations in the Baltic Sea revealed no pronounced changes compared to previous years. Regional and temporal limited variations of trace metal concentrations, which have been observed periodically in the western Baltic, have been attributed to the changing enrichment of suspended matter in the watercolumn.

A new awareness has been observed in connection with the saltwater inflow event in January 2003. Not only the rivers and the atmosphere are potential input sources for trace metals into the Baltic Sea. Also the higher Cadmium and Copper concentration of the inflowing North Sea water contributes to an increase of the concentrations in the deepwater. It was calculated, that with the

inflow of 200 km<sup>3</sup> of North Sea water, which happened in January 2003, an additional input of 3000 kg (3t) of Cadmium and 60000 kg (60t) of Copper entered the Baltic Sea.

In a further step, the question has been discussed, if long-term trace metal trends in surface- and deep waters of the Gotland Basin (Central Baltic) are a result of enhanced / reduced input to the Baltic Sea or if they are related to a "feedback mechanism" including the stabilisation of the anoxic deep water regime and the irreversible trace metal export by diffusive exchange across the oxic-anoxic interface. A first example was calculated for Cadmium. Estimations of the internal export Cd-fluxes show, that diffusive Cd<sub>diss</sub> fluxes (0.764 nmol/m<sup>2</sup>\*d) across the oxic – anoxic interface and particulate Cd-fluxes (0.8 nmol/m<sup>2</sup>\*d; Pohl et al.2003) are in the same range.

External atmospheric (1.6 nmol/m<sup>2</sup>\*d; HELCOM 1998) and riverine input fluxes (1.4 nmol/m<sup>2</sup>\*d; HELCOM 1998) are also in the same range, but by a factor of 2 higher, than the internal export fluxes. About 50 % of the Cd which has been supplied by rivers and by the atmosphere is eliminated by diffusive and particulate export across the oxic-anoxic interface, and accumulated in the sediments.

This result demonstrates, that the decrease of cadmium concentrations in surface and deep waters is not a result of decreasing anthropogen input, but also a result of internal geochemical cycling associated with a change of metal speciation, which has been induced by long-term stagnation and the change to anoxic conditions in deep waters.

## Danksagung

Unser Dank geht an die Arbeitsgruppe "Allgemeine Chemie", die uns die Nährstoffdaten zur Verfügung stellte, sowie an den Kapitän und die Besatzung der FS "GAUSS".

## 5. Literatur

DIPPNER, J. W.; POHL, C. (2004): Trends in heavy metal concentrations in the western and central Baltic Sea waters, detected by using empirical orthogonal functions analysis (EOF's). *J. Mar. Sys.*, 46, 69-83

FEISTEL, R.; NAUSCH, G.; MATTHÄUS, W.; HAGEN, E. (2003b): Temporal and spatial evolution of the Baltic deep water renewal in spring 2003. *Oceanologia*, 45/4, 623-642.

HELCOM (1996): Third periodic assessment of the state of the marine environment of the Baltic Sea, 1989-1993, No. 64B, Background document, pp. 252.

NAUSCH, G.; MATTHÄUS, W.; FEISTEL, R. (2003): Hydrographic and hydrochemical conditions in the Gotland Deep area between 1992 and 2003. *Oceanologia*, 45/4, 557-569.

NERETIN, L.; POHL, C.; JOST, G. LEIPE, T.; POLLEHNE, F. (2003): Manganese cycling in the Gotland Deep, Baltic Sea. *Mar. Chem.* 82/3-4; 125-143.

POHL, C. (1994): Meerwasser-Probennahme, Anreicherung und Analytik. In: M. Stoeppler (ed.); *Probenahme und Aufschluß; Springer-Labormanual, Heidelberg, 181pp.*

POHL, C. (1997): Trace Metals (Cu, Pb, Zn, Cd, Al, Li, Fe, Mn, Ni, Co) in Marine Suspended Particulate Matter: An International ICES Intercomparison Exercise. Accred. Qual. Assur.; 2 / 1; 2-10.

POHL, C.; HENNINGS, U.; KOßUROK, B.; RICHTER, R. (1998): Ostsee-Monitoring; Die Schwermetall-Situation in der Ostsee im Jahre 1997 inclusive Oderflut. Institut für Ostseeforschung Warnemünde, an der Universität Rostock; 32pp.

POHL, C.; HENNINGS, U.; KOßUROK, B. (1999): Ostsee-Monitoring; Die Schwermetall-Situation in der Ostsee im Jahre 1998. Institut für Ostseeforschung Warnemünde, an der Universität Rostock; 25pp.

POHL, C.; HENNINGS, U. (1999): The effect of redox processes on the partitioning of Cd, Pb, Cu, and Mn between dissolved and particulate phases in the Baltic Sea. Mar. Chem., 65, 41-53.

POHL, C.; HENNINGS, U. (2000): Ostsee-Monitoring; Die Schwermetall-Situation in der Ostsee im Jahre 1999. Institut für Ostseeforschung Warnemünde, an der Universität Rostock; 32pp.

POHL, C.; HENNINGS, U. (2001): Ostsee-Monitoring; Die Schwermetall-Situation in der Ostsee im Jahre 2000. Institut für Ostseeforschung Warnemünde, an der Universität Rostock; 32pp.

POHL, C.; SCHMIDT, D.; NAGEL, K.; FREIMANN, P.; HENNINGS, U.; JACOBSEN, A.; MICHEL, U.; NEUBAUER-ZIEBARTH, A.; SCHULZ, A. (2001): An intercomparison exercise for trace metal monitoring in oxic and anoxic Baltic waters. Accreditation and Quality Assurance; 6; 459-465.

POHL, C.; HENNINGS, U. (2002) Die Schwermetallsituation in der Ostsee im Jahre 2001. Marine Science Reports, No. 49; Baltic Sea Research Institute, Warnemünde, Germany; pp. 102.

POHL, C.; HENNINGS, U.; SIEGEL, H.; BACHOR, A. (2002): Trace metal impact into the Baltic Sea during the exceptional Oder flood in summer 1997. Mar. Chem., 79, 101-111.

POHL, C.; LÖFFLER, A.; HENNINGS, U. (2004): A sediment trap flux-study for trace metals under seasonal aspects in the stratified Baltic Sea (Gotland Basin; 57°19,20'N; 20°03,00'E). Mar. Chem. 84/3-4, 143-160.

POHL, C.; HENNINGS, U. (...): The coupling of long-term trace metal trends to seasonal diffusive trace metal fluxes at the oxic-anoxic interface in the Gotland Basin; (57°19,20'N; 20°03,00'E) Baltic Sea. Submitted to Mar. Chem.