



Bestimmung des Feststoffanteils in Brackwassersuspensionen

Volker Karius & Cindy Machunze

Universität Göttingen, Geowissenschaftliches Zentrum, Deutschland

Abstract

To quantify sediment accumulation rates on marsh islands in Northern Germany (so called "Halligen") PE-Bottles are widely used as sediment traps. These traps supply a brackish suspension consisting of mainly siliciclastic sediment, organic substance, salt, and water. In the long term only siliciclastic material contributes to the increase of the Hallig surface. Three methods to determine the siliciclastic fraction of the sediment trap content were developed, validated with standard materials and applied to real samples of Hallig Langeness and Hallig Hooge from the winter season 2009/2010. Two methods are based on fractionation of the suspension contents and subsequent weighing. As most precise and best suited method for field conditions the so-called pycnometer method could be identified. This method is based on density measurements of saltwater and suspension. To calculate the siliciclastic content mean values for the density of siliciclastic material and organic substance as well as the content of organic substance were measured and subsequently used.

1 Einleitung

Zur Quantifizierung der jährlichen Sedimentakkumulation auf den nordfriesischen Halligen werden derzeit unter anderem PE-Flaschen als Sedimentfallen eingesetzt. Diese werden im Herbst ausgelegt und im Frühling wieder eingeholt. Am Ende des Winters befindet sich darin eine Mischung aus Brackwasser und Sediment. Aus dem in den Flaschen befindlichen Feststoff lässt sich dann eine Sedimentakkumulationsrate für die einzelnen Halligen bestimmen.

Im Zuge des Projektes Sediment Akkumulation Halligen (SAHALL) wird vor dem Hintergrund eines steigenden Meeresspiegels über mehrere Jahre diese natürliche Sedimentakkumulation auf vier ausgewählten Halligen des Nordfriesischen Wattenmeeres dokumentiert. Ziel ist es dabei, festzustellen, ob dieser natürliche Prozess ausreicht, um dem steigenden Meeresspiegel entgegenzusteuern und somit den Erhalt der Halligen zu gewährleisten (Deicke et al. 2007, Deicke et al. 2009).

Der Feststoffgehalt der PE-Flaschen muss nach Einholen der Sedimentfalle quantifiziert werden. Da der Feststoff neben einem siliziklastischen Anteil noch organische Substanz enthält, die zum langfristigen Aufwachsen der Halligen nicht beiträgt, muss diese ebenfalls quantifiziert werden.

2 Ziele

Ziel dieser Arbeit war es, im Rahmen einer neunwöchigen Bachelor-Arbeit (Machunze 2010), eine Methode zu entwickeln, den siliziklastischen Anteil des Feststoffes in Sedimentfallen des Typs PE-Flasche zu bestimmen. Diese sollte mit geringem Zeitaufwand und mit Geräten durchführbar sein, die vor Ort vorgehalten oder mitgenommen werden können.

Untersuchungsgebiet und Methoden

Um die Richtigkeit und Präzision unterschiedlicher Methoden zu vergleichen, wurden mehrere Standard Brackwassersuspensionen hergestellt, deren Feststoff- und Salzgehalte bekannt waren. Diese wurden anschließend mit drei verschiedenen Methoden gemessen. Zusätzlich wurden alle Methoden auf reale Halligproben angewendet. Die bearbeiteten Proben stammen von Hallig Hooge (Sander 2010) und Hallig Langeness (Vogt 2010). Bei den Standardproben handelt es sich zum einen um siltig-tonige Hafensedimente der Hallig Hooge (Hoo-Probenreihe) und zum anderen um siltig-sandige Sedimente eines Lössprofils bei Hammenstedt (Ham-Probenreihe), Südniedersachsen.

Von jeder der zwei Probenreihen wurden je dreimal drei unterschiedliche Mengen eingewogen (Tab. 1). Die ausgewählten Mengen entsprechen den bei einem "Land unter" typischerweise auftretenden Sedimentmengen. Als Äquivalent für das Brackwasser wurde eine Salzlösung mit einer Konzentration von 15 g/l handelsüblichen jodierten Speisesalzes angesetzt.

Tab. 1: Einwaagen der Standardprobenreihen Ham und Hoo mit entsprechendem Sedimentaufwachs.

Einwaage [g]	Ham	Hoo	Sedimentaufwachs [mm]
0,294	3x	3x	0,1
0,589	3x	3x	0,2
2,94	3x	3x	1

Um die drei im Folgenden detailliert beschriebenen Methoden möglichst effektiv anzuwenden, wurden sie hintereinander für jeweils dieselbe Einwaage durchgeführt.

Vorgehensweise bei den Standardproben

Die Probe wurde direkt in die Pyknometerflasche eingewogen und mit Salzlösung aufgefüllt. Das gefüllte Flaschenpyknometer wurde gewogen. Die Suspension wurde anschließend mit Salzlösung in ein Becherglas überführt und bis zum Absetzen des Feststoffes stehen gelassen. Anschließend wurde die Salzlösung dekantiert, die Masse der verbleibenden Suspension bestimmt und anschließend bei 105 °C im Trockenschrank getrocknet. Die Pyknometerflasche wurde erneut gefüllt, diesmal mit reiner Salzlösung. Nach Wiegen des Flaschenpyknometers und Leitfähigkeitsmessung in der Salzlösung wurde die Pyknometerflasche geleert und für die nächste Probe verwendet.

Die getrocknete Probe wurde im Exsikkator abgekühlt, ausgewogen und anschließend mit deionisiertem Wasser wieder in Suspension gebracht und anschließend bis zur Salzfreiheit filtriert und wieder getrocknet und ausgewogen.

Vorgehensweise bei den Halligproben

Zunächst wurde das Salzwasser aus der PE-Flasche dekantiert, darin die elektrische Leitfähigkeit bestimmt und seine Dichte mit Hilfe des Flaschenpyknometers bestimmt. Anschließend wurde die verbleibende Suspension mit Salzwasser in das Flaschenpyknometer überführt, aufgefüllt und ausgewogen. Das weitere Vorgehen verlief analog zu den Standardproben.

Leitfähigkeitsmethode

Die Leitfähigkeitsmethode dient der Bestimmung des Salzgehaltes über die elektrische Leitfähigkeit (Lf) im Brackwasser. Dafür wurde eine Kalibrationsreihe für künstliches Meerwasser (nach Sverdrup et al. 1942) angesetzt, um die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Salzkonzentration (c) zu ermitteln. Die angesetzte Stammlösung (Tab. 2) wurde auf verschiedene Konzentrationen verdünnt und dann die Leitfähigkeiten dieser Verdünnungen bestimmt.

Tab. 2: Salzmischung für die Herstellung von künstlichem Meerwasser.

verwendetes Salz	Konzentration (wasserfrei) [g/l]
MgCl ₂ * 6 H ₂ O	2,44
NaCl	27,5
MgSO ₄ * 7 H ₂ O	3,42
CaCl ₂ * 2 H ₂ O	1,5

Für die Umrechnung der Leitfähigkeit in eine Konzentration wurde zunächst eine Stammlösung mit einem Salzgehalt von 34,86 g/l angesetzt und mehrfach verdünnt. Für die Stammlösung und die verdünnten Lösungen wurden dann die Leitfähigkeiten bestimmt (Tab. 3).

Tab. 3: Leitfähigkeit, Temperatur und Salzkonzentration der Kalibrationsreihe für die Bestimmung der Salzkonzentration über die elektrische Leitfähigkeit.

Verdünnung	Leitfähigkeit [mS/cm] Tref 20°C	c[g/l]
1/1	45,8	34,86
2/3	32,3	23,24
2/5	20,5	13,944
3/10	15,77	10,458
1/4	13,31	8,715
1/10	5,66	3,486

Aus den Daten wurde eine Kalibrationsfunktion durch Regression ermittelt (Formel 1):

$$c(L_f) = 0,00302 * L_f^2 + 0,62660 * L_f - 0,16319 \quad (1)$$

Mit Hilfe dieser Funktion wurde die Salzkonzentration aller Salzlösungen bzw. Brackwässer aus den jeweils gemessenen Leitfähigkeitswerten berechnet. Die Probensuspensionen wurden nach anschließender ca. 6-stündiger Sedimentation dekantiert und bei 105 °C etwa 24 Stunden getrocknet und im Exsikkator abgekühlt und gewogen.

Über die Konzentration (c) und das Volumen des Salzwassers (V_{sw}) wurde der Salzgehalt (m_{Salz}) in der Probe berechnet (Formel 2):

$$m_{Salz} = c * V_{sw} \quad (2)$$

Um das Volumen des beim Trocknungsvorgang evaporierten Salzwassers zu bestimmen, wurde die Suspension zunächst gewogen. Aus der Massendifferenz der Suspension (m_s) und der getrockneten, salzhaltigen Probe (m_{unfilt}) wurde dann die Masse des evaporierten Wassers (m_{ev}) berechnet (Formel 3):

$$m_{ev} = m_s - m_{unfilt} \quad (3)$$

Über die so errechnete Masse und die Dichte des Wassers (D_{ev}), wurde das Volumen des Salzwassers berechnet (Formel 4):

$$V_{sw} = \frac{m_{ev}}{D_{ev}} \quad (4)$$

Als Dichte wurde hier die Dichte von reinem Wasser bei 20 °C (0,9982 g/cm³) angenommen.

Filtrationsmethode

Die bei 105 °C getrockneten, salzhaltigen Proben wurden mit destilliertem Wasser wieder in Suspension gebracht und anschließend über eine Unterdruckfiltrationsanlage durch einen Papierfilter (8-12 µm) filtriert. Dabei wurde mehrmals deionisiertes Wasser nachgegeben, um die Salze im Porenraum des Sedimentes auszuwaschen. Das Filtrat war in der Regel gefärbt aber partikelfrei. Bevor der Filter eingesetzt wurde, wurde er ebenfalls bei 105 °C etwa 24 Stunden getrocknet und anschließend ausgewogen.

Bei einer Leitfähigkeit von < 150 µS/cm im Filtrat wurde die Probe als salzfrei angesehen. Im Mittel waren etwa drei Filtrationsvorgänge mit ca. 200-300 ml deionisiertem Wasser nötig, um das Salz aus der Probe zu waschen. Der gesamte Filtrationsvorgang dauerte zwischen 30 min und 3 h pro Probe.

Nach der Filtration wurden die Proben zusammen mit dem Filter erneut bei 105 °C etwa 24 Stunden getrocknet und anschließend im Exsikkator auf Raumtemperatur abgekühlt. Dann wurden die Proben mit dem Filter gewogen. Die Masse des Filters wurde anschließend abgezogen, um die Masse des salzfreien Feststoffes zu erhalten.

Flaschenpyknometermethode

Bei dieser Methode wurden zunächst die Dichte des partikelfreien Salzwassers und anschließend die Dichte der feststoffhaltigen Salzwassersuspension mit einem 500 ml-Flaschenpyknometer (Abb. 1) bestimmt.



Abb. 1: Flaschenpyknometer 500 ml.

Um die Dichte des Salzwassers sowie der Suspension mit dem Flaschenpyknometer zu ermitteln, wurde zunächst das Volumen des Pyknometers genau bestimmt. Dafür wurde das Gewicht des leeren Pyknometers dreimal auf 0,01 g gewogen. Dann wurde es mit deionisiertem Wasser bis zur Markierung aufgefüllt. Als Hilfsmittel wurde dabei eine Kolbenhubpipette verwendet. Hierbei war streng darauf zu achten, dass das Pyknometer äußerlich und innerhalb über der Markierung frei von Wassertropfen war, bevor es gewogen wurde. Im Anschluss wurde dann die Temperatur des Wassers bestimmt.

Über die Masse und die Dichte des Wassers bei der ermittelten Temperatur konnte dann das Volumen berechnet werden. Dieser Vorgang wurde insgesamt fünfmal durchgeführt und die resultierenden Volumina gemittelt. Dabei konnte ein Volumen von 659,05 cm³ ermittelt werden.

Die Dichtebestimmung mit dem Flaschenpyknometer wurde für die Proben von Hooge und Langeness, sowie die Standardprobenreihen vorgenommen. Dazu wurde das Pyknometer mit dem Salzwasser bzw. der Suspension befüllt, die Masse bestimmt und mit dem durch die Kalibration ermittelten Volumen die Dichte berechnet.

Zur Berechnung des siliziklastischen Sedimentanteils werden die Parameter Volumen (V_s) und Masse (m_s) der Suspension, Dichte (D_{sw}) und Masse (m_{sw}) des Salzwassers in der Suspension, Dichte (D_f) des Feststoffes, sowie der Anteil organischer Substanz am Gesamtfeststoff (S_{org}) benötigt. Die Masse des Salzwassers wird nach Formel (5) berechnet:

$$m_{sw} = \frac{D_f * V_s - m_s}{\frac{D_f}{D_{sw}} - 1} \quad (5)$$

Die benötigte Feststoffdichte wird mit dem Kapillarpknometer bestimmt und soll künftig als halligspezifischer Mittelwert in die Berechnungen eingehen, sodass diese zeit- und technikintensive Methode nicht mehr angewendet werden muss (Mittelwertverfahren). Die Feststoffmasse (m_f) berechnet sich aus der Differenz von Suspensionsmasse und Salzwassermasse.

Da der Feststoff aus einem siliziklastischen Sedimentanteil (m_{si}) und dem Anteil an organischer Substanz besteht, muss der Feststoff um den Anteil an organischer Substanz nach Formel (6) bereinigt werden, um die Masse an siliziklastischem Feststoff zu erhalten:

$$m_{Si} = m_f * (1 - S_{org}) \quad (6)$$

Der Anteil an organischer Substanz wird dabei über den Glühverlust bestimmt und soll künftig ebenfalls als halligspezifischer Mittelwert in die Berechnung eingehen (Mittelwertverfahren).

Bestimmung der organischen Substanz durch Glühverlust

Vogt (2010) konnte zeigen, dass bei Halligproben der Glühverlust bei 535 °C ungefähr dem Anteil an organischer Substanz entspricht. Die getrockneten Proben wurden für 2 h bei 535 °C im Muffelofen geglüht. Es wurden insgesamt 41 Proben von unterschiedlichen Halligen analysiert. Diese Daten wurden mit dem Programm Outlier (Dunkl 2011) um Ausreißer bereinigt. Anschließend wurde ein halligtypischer Mittelwert für S_{org} berechnet.

Dichtebestimmung des Feststoffes mit dem Kapillarpknometer

Die Dichte des Feststoffes wurde mit Hilfe eines Kapillarpknometers (25 ml) in Anlehnung an DIN 18124 ermittelt. Zusätzlich wurde auch die Dichte des Feststoffes nach vorhergehendem Glühen bei 535 °C bestimmt, dies entspricht der Dichte (D_{Si}) des siliziklastischen Materials. Aus diesen beiden Größen und dem Anteil organischer Substanz wurde die Dichte (D_{org}) organischer Substanz nach Formel (7) berechnet.

$$D_{org} = \frac{D_f \cdot S_{org}}{1 - \frac{D_f - D_{Si} \cdot S_{org}}{D_{Si}}} \quad (7)$$

Die Einwaagemengen lagen zwischen 1 und 5 g. Für die Ermittlung der Dichte des Feststoffes wurde die gesamte filtrierte Probe verwendet. Es wurden insgesamt 41 Proben von unterschiedlichen Halligen analysiert. Diese Daten wurden mit dem Programm Outlier (Dunkl 2011) um Ausreißer bereinigt. Anschließend wurde ein halligtypischer Mittelwert für D_f , D_{Si} und D_{org} berechnet.

3 Ergebnisse

Die ermittelten Feststoffgehalte für die Standardprobenreihen für die Methoden Filtration, Leitfähigkeit und Flaschenpyknometer sind in Tab. 4-6 dargestellt.

Tab. 4: Feststoff der Standardproben ermittelt über die Filtration mit Angabe der Abweichung vom Sollwert.

Probe	Nr	Soll [g]	Ist [g]	Abweichung [%]
Ham	1	0,294	0,285	-2,9
	2	0,294	0,283	-3,8
	3	0,294	0,275	-6,4
	4	0,589	0,568	-3,5
	5	0,589	0,573	-2,8
	6	0,589	0,580	-1,6
	7	2,94	2,690	-8,5
	8	2,94	2,690	-8,5
	9	2,94	2,738	-6,9
Hoo	1	0,294	0,272	-7,6
	2	0,294	0,285	-3,0
	3	0,294	0,256	-12,8
	4	0,589	0,580	-1,5
	5	0,589	0,562	-4,7
	6	0,589	0,583	-1,0
	7	2,94	2,68	-8,9
	8	2,94	2,71	-7,8
	9	2,94	2,70	-8,0

Tab. 5: Feststoff der Standardproben ermittelt über die Leitfähigkeitsmethode mit Angabe der Abweichung vom Sollwert.

Probe	Nr	Soll [g]	Ist [g]	Abweichung [%]
Ham	1	0,294	0,234	-20,6
	2	0,294	0,259	-12,1
	3	0,294	0,273	-7,1
	4	0,589	0,540	-8,3
	5	0,589	0,518	-12,0
	6	0,589	0,534	-9,4
	7	2,94	2,782	-5,4
	8	2,94	2,587	-12,0
	9	2,94	2,651	-9,8
Hoo	1	0,294	0,265	-9,9
	2	0,294	0,258	-12,3
	3	0,294	0,281	-4,3
	4	0,589	0,541	-8,1
	5	0,589	0,529	-10,3
	6	0,589	0,563	-4,3
	7	2,94	2,64	-10,2
	8	2,94	2,82	-4,2
	9	2,94	2,86	-2,6

Tab. 6: Feststoff der Standardproben ermittelt mit Hilfe dem Flaschenpyknometer mit Angabe der Abweichung vom Sollwert.

Probe	Nr	Soll [g]	Ist [g]	Abweichung [%]
Ham	1	0,294	0,301	2,3
	2	0,294	0,267	-9,3
	3	0,294	0,301	2,3
	4	0,589	0,590	0,2
	5	0,589	0,607	3,1
	6	0,589	0,607	3,1
	7	2,94	2,957	0,6
	8	2,94	2,940	0,0
	9	2,94	2,974	1,1
Hoo	1	0,294	0,285	-3,2
	2	0,294	0,250	-14,8
	3	0,294	0,302	2,6
	4	0,589	0,592	0,5
	5	0,589	0,609	3,4
	6	0,589	0,609	3,4
	7	2,94	2,97	0,9
	8	2,94	2,97	0,9
	9	2,94	2,98	1,4

In Tab. 7 sind zusammenfassend die Mittelwerte der ermittelten Feststoffgehalte der Standardproben für alle Methoden und untersuchten Sollwerte dargestellt.

Tab. 7: Feststoffmittelwerte von Standardproben (n=3) mit Angabe von relativer Standardabweichung (RSD) und Abweichung vom Sollwert (ABW). Die mittlere Abweichung bezieht sich auf die Abweichung der über alle Einwaagen gemittelten Istwerte von den über alle Einwaagen gemittelten Sollwerten.

Probe	Soll	Filtration			Leitfähigkeit			Flaschenpyknometer		
		Ist	RSD	ABW	Ist	RSD	ABW	Ist	RSD	ABW
	[g]	[g]	[%]	[%]	[g]	[%]	[%]	[g]	[%]	[%]
Ham	0,294	0,281	1,9	-4,4	0,255	7,9	-13,2	0,289	6,8	-1,6
Ham	0,589	0,574	1,0	-2,6	0,531	2,1	-9,9	0,602	1,6	2,1
Ham	2,94	2,71	1,0	-8,0	2,67	3,7	-9,1	2,96	0,6	0,6
Hoo	0,294	0,271	5,4	-7,8	0,268	4,5	-8,9	0,279	9,4	-5,1
Hoo	0,589	0,575	2,0	-2,4	0,544	3,2	-7,6	0,603	1,6	2,4
Hoo	2,94	2,70	0,7	-8,2	2,77	4,2	-5,7	2,97	0,3	1,1
Mittel	1,27	1,18	2,0	-7,1	1,17	4,3	-7,9	1,28	3,4	-0,71

In Tab. 8 sind die siliziklastischen Sedimentanteile für die Hallig Proben für die Methoden Filtration, Leitfähigkeit und Flaschenpyknometer dargestellt. Der siliziklastische Sedimentanteil wurde jeweils aus dem Gesamtfeststoff berechnet. Dabei gehen im Standardverfahren für jede Probe individuell gemessene Werte der Feststoffdichte und des organischen Anteils in die Berechnung ein. Bei der Methode Flaschenpyknometer wurde zusätzlich das Mittelwertverfahren getestet. Dabei werden die

siliziklastischen Sedimentanteile jeweils mit einer gemittelten Feststoffdichte und einem mittleren Anteil an organischer Substanz berechnet. Die individuellen Dichtewerte und Anteile organischer Substanz sind in Tab. 9 aufgeführt. Tab. 10 zeigt die ausreißerbereinigten Mittelwerte aus 41 Proben, die auf vier Halligen genommen wurden (Süderoog, Nordstrandischmoor, Hooge und Langeness)

Tab. 8: Siliziklastischer Sedimentanteil (M_{Si}) für die Hallig-Proben ermittelt für drei verschiedene Methoden. Bei der Pyknometermethode wurden die individuell gemessenen Werte für organische Substanz und Feststoffdichte (Standardverfahren) und die gemittelten Werte aus $n=41$ Proben (Mittelwertverfahren) angewendet.

Methode	Filtration	Leitfähigkeit	Flaschenpyknometer	Flaschenpyknometer
	Standardverfahren	Standardverfahren	Standardverfahren	Mittelwertverfahren
Probe	M_{Si}	M_{Si}	M_{Si}	M_{Si}
	[g]	[g]	[g]	[g]
Ho 02	0,85	0,88	0,90	0,98
Ho 08	1,82	1,85	1,32	1,38
Ho 15	1,08	1,31	0,74	0,93
Ho 18	1,31	1,56	0,74	0,81
Ho 20	0,38	0,40	-0,09	0,13
Ho 27	0,53	0,55	0,42	0,53
Ho 35	1,04	1,07	1,06	1,10
Ho 37	1,21	1,36	1,25	1,28
Ho 38	1,40	1,42	1,13	1,14
La 29	1,36	1,38	2,00	1,92
La 31	7,10	7,13	7,65	7,19
La 32	2,21	2,40	9,87	9,68
La 35	8,12	8,36	0,51	0,48
La 41	2,78	2,78	3,22	3,19
La 45	2,47	2,51	2,63	2,60
La 48	1,54	1,65	1,84	1,94
La 52	4,68	4,69	4,61	4,48
La 54	2,83	2,91	2,86	2,95
La 55	1,41	1,46	1,42	1,41
La 56	1,12	1,25	1,02	0,98
Mittelwert Ho	1,07	1,16	0,83	0,92
Mittelwert La	3,24	3,32	3,42	3,35
Mittelwert alle	2,26	2,35	2,26	2,26

Tab. 9: Werte für Feststoffdichte (D_f), Dichte des siliziklastischen Materials (D_{Si}), Dichte organischer Substanz (D_{org}) und organische Substanz (S_{org}) für Halligproben von Hooge und Langeness. (Ausreißer sind kursiv dargestellt).

Probe	D_f [g/cm ³]	D_{Si} [g/cm ³]	D_{co} [g/cm ³]	S_{org} [%]
Ho 02	2,25	2,35	1,98	24,4
Ho 08	2,40	2,58	1,81	17,5
Ho 15	1,74	2,82	1,26	50,1
Ho 18	1,93	2,67	1,26	34,5
Ho 20	0,67	2,35	0,38	49,3
Ho 27	1,91	2,74	1,38	44,1
Ho 35	2,51	2,66	1,87	14,0
Ho 37	2,39	2,73	1,45	15,9
Ho 38	2,46	2,76	1,42	12,7
La 29	2,44	2,73	1,15	8,8
La 31	2,60	2,66	1,49	3,0
Ho 02	2,25	2,35	1,98	24,4
La 35	2,42	2,71	1,01	7,2
La 41	2,51	2,68	1,62	9,9
La 45	2,44	2,68	1,45	11,5
La 48	2,60	2,79	1,77	13,3
La 52	2,62	2,66	2,04	5,7
La 54	2,45	2,73	1,52	14,8
La 55	2,48	2,59	1,82	11,2
La 56	2,38	2,65	1,31	11,0

Tab. 10: Mittelwerte für Feststoffdichte (D_f), Dichte siliziklastisches Material (D_{Si}), Dichte organischer Substanz (D_{org}) und organische Substanz (S_{org}) für Halligproben. 41 Proben von Hallig Süderoog, Nordstrandischmoor, Hooge und Langeness wurden gemessen und ausreißerbereinigt gemittelt.

n=41	D_f [g/cm ³]	D_{Si} [g/cm ³]	D_{org} [g/cm ³]	S_{org} [%]
Mittelwert	2,46	2,69	1,51	11,61
Standardabweichung	0,08	0,05	0,24	3,92
Standardfehler	0,01	0,01	0,04	0,68

4 Diskussion

Standardproben

Alle drei untersuchten Methoden zur Feststoffbestimmung liefern im betrachteten Wertebereich von 0,3-3 g akzeptable Ergebnisse mit absoluten Fehlern von < 21 %.

Vergleicht man die drei untersuchten Methoden so wird deutlich, dass das Flaschenpyknometer insgesamt die Ergebnisse mit der höchsten Richtigkeit bei den Standardproben liefert (Abb. 2). Über alle Einwaagen gemittelte Istwerte zeigen bei dem Flaschenpyknometer eine Abweichung von -0,71 % vom Sollwert, während die Methoden Filtration und Leitfähigkeit bei einer mittleren Abweichung von -7,1 % bzw. -7,9 % untereinander ähnliche aber von dem Flaschenpyknometer signifikant abweichende Ergebnisse liefern. Betrachtet man die Einzelmessungen (Tab. 4-6) so ist festzuhalten, dass Filtration und Leitfähigkeitsmethode die Feststoffmenge systematisch unterschätzen, während bei

dem Flaschenpyknometer in der Mehrheit leicht erhöhte Werte auftreten. Für die Filtration liegt dieser Trend vermutlich in dem unvermeidlichen Materialverlust begründet, der sich beim Transfer des filtrierten Feststoffes aus der Filtrationsanlage in den Trockenschrank ergibt. Bei der Leitfähigkeitsmethode wird wahrscheinlich der Salzgehalt des getrockneten Sediments überschätzt, dies könnte an Unterschieden in der Zusammensetzung von dem Kalibrationsstandard für die Salzgehaltsmessung und tatsächlicher Zusammensetzung des Brackwassers liegen. Bei dem Flaschenpyknometer ist streng darauf zu achten, dass stets exakt bis zum oberen Rand des Eichstrichs des Pyknometeraufsatzes aufgefüllt wird und dass die Flasche außen völlig trocken ist. Hierbei kommt es dann zu erhöhten Ergebnissen, wenn das Pyknometer überfüllt wird oder außen Wassertropfen anhaften. Zu einer Unterschätzung des Feststoffgehaltes kann es dagegen nur kommen, wenn das Pyknometer unterfüllt wird, das aber ist weniger wahrscheinlich. Insofern sind die in der Mehrheit leicht erhöhten Werte dieser Methode gut zu erklären.

Beim Vergleich der Präzision der drei Methoden wird deutlich, dass es kaum signifikante Unterschiede gibt. Die gemittelten relativen Standardabweichungen (RSD) für alle Methoden und Einwaagen liegen zwischen 2,0-4,3 %. Generell nehmen sowohl der absolute Fehler als auch die RSD bei allen Methoden mit abnehmender Feststoffkonzentration zu (Abb. 2 und 3). Dies ist erwartbar. Eine Nachweisgrenze konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht ermittelt werden. Diese dürfte aber für alle Methoden deutlich unter 0,3 g Feststoff liegen.

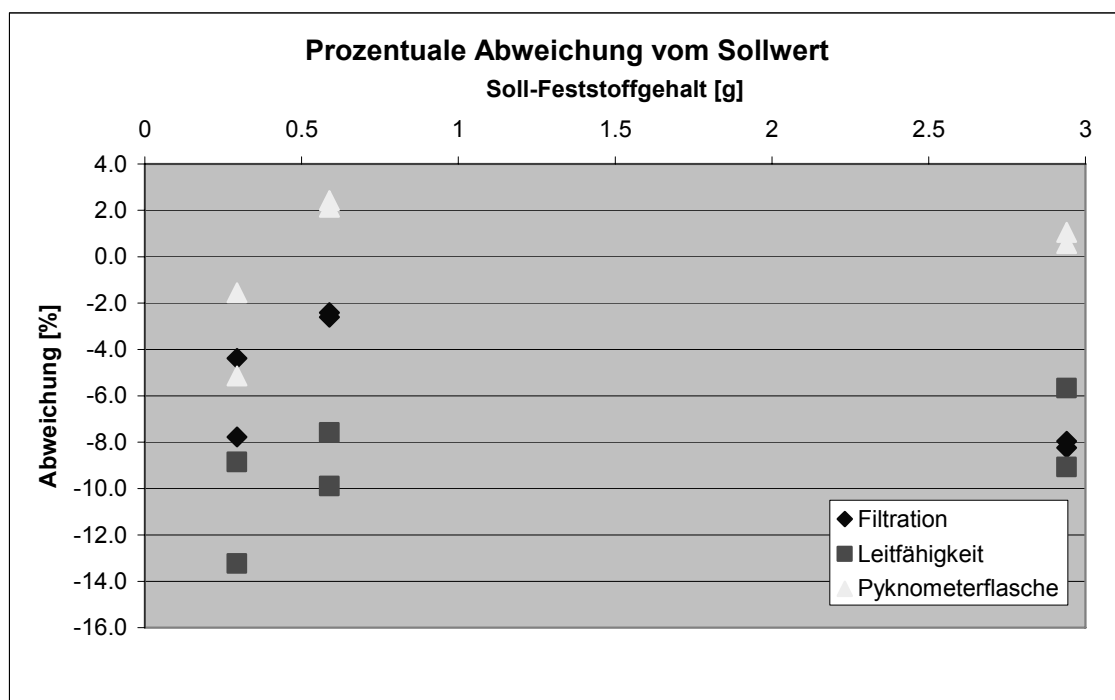


Abb. 2: Abhängigkeit der relativen Abweichung verschiedener Methoden der Feststoffbestimmung von dem richtigen Feststoffgehalt.

Halligproben

Bei allen drei Methoden muss zur Berechnung des langfristig erhaltungsfähigen siliziklastischen Sedimentanteils eine Bestimmung des Anteils an organischem Material und bei der Pyknometermethode zusätzlich eine Bestimmung der Dichte des gesamten Feststoffes erfolgen (Standardverfahren). Sofern eine mittlere Sedimentakkumulation auf einer Fläche bestimmt werden soll, wird immer eine größere Anzahl an Sedimentfallen ausgewertet. Daher bietet sich hier das Mittelwertverfahren an, welches exemplarisch für das Flaschenpyknometer am Beispiel von

Halligproben durchgeführt wurde. Dabei wurde ein Mittelwert für Feststoffdichte und organischen Anteil in der Berechnung verwendet, der aus einer ausreichend großen Anzahl von Proben ($n=41$) verschiedener Halligen aus dem Winter 2009/2010 ermittelt wurde. Die Abweichung der Ergebnisse des Standardverfahrens vom Mittelwertverfahren zeigt Abb. 4.

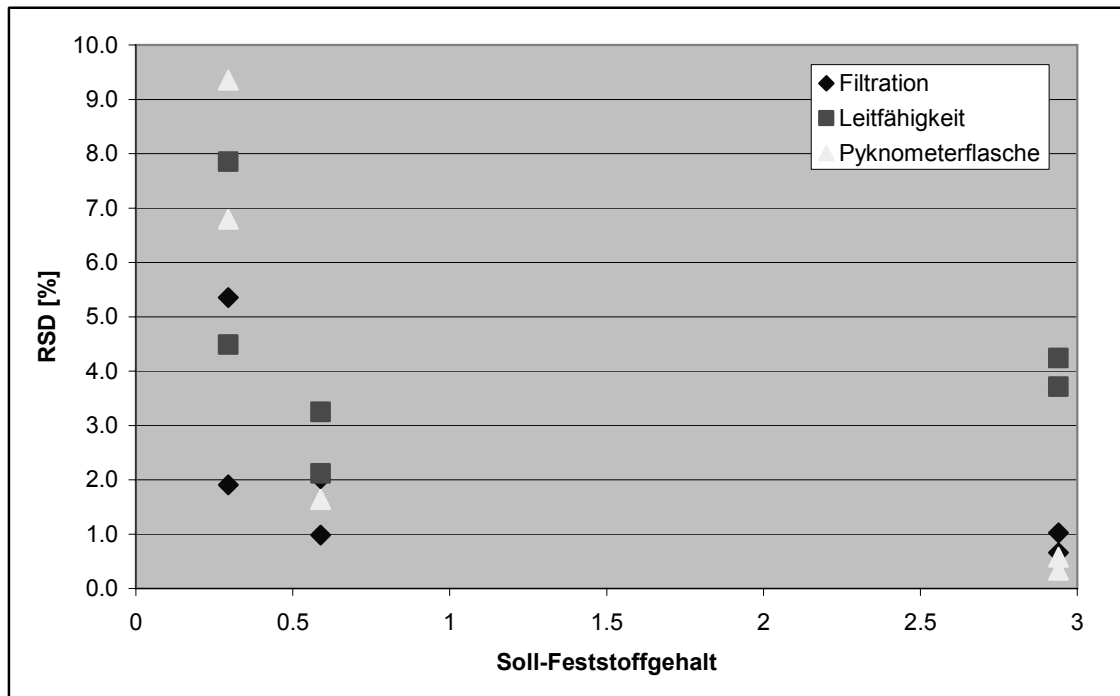


Abb. 3: Abhängigkeit der relativen Standardabweichung von drei Einzelmessungen für verschiedene Methoden der Feststoffbestimmung von dem Feststoffgehalt.

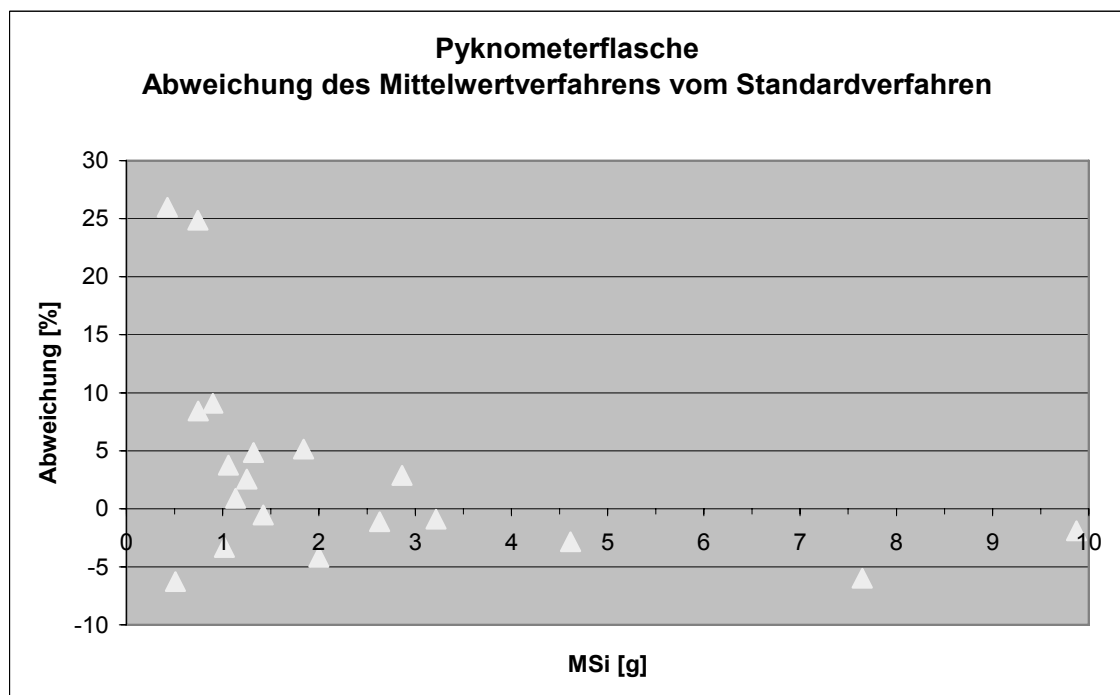


Abb. 4: Vergleich der Gehalte an siliziklastischem Material (M_{Si}) ermittelt mit dem Mittelwertverfahren des Flaschenpyknometers und dem Standardverfahren des Flaschenpyknometers.

Der relative Fehler des Mittelwertverfahrens für die einzelne Probe liegt für Feststoffgehalte > 1 g bei unter 5 %. Für Gehalte zwischen 0,5-1,0 g steigt der Fehler auf max. 26 %. Bei einer ausreichend großen Anzahl von Proben (hier 10) bleibt die Abweichung der mittleren Feststoffgehalte für Mittelwert- und Standardverfahren mit < 11 % im akzeptablen Rahmen. Die Abweichungen können deutlich minimiert werden, wenn alle Datensätze vor der Mittelwertbildung ausreißerbereinigt werden.

Der Zeit- und Gerätebedarf der untersuchten Methoden ist sehr unterschiedlich. Bei Filtration und Leitfähigkeit muss immer ein Trocknungsschritt erfolgen, der einen Heizschrank sowie Exsikkatoren erfordert. Damit sind diese Methoden nur im gut ausgerüsteten Labor anzuwenden, wohingegen das Flaschenpyknometer durchaus unter Feldbedingungen eingesetzt werden kann.

Geht man von bereits sedimentierten Suspensionen und der Verwendung des Mittelwertverfahrens aus, so hat die Bestimmung mit der Leitfähigkeitsmethode einen Zeitbedarf von ca. 10-15 min pro Probe zuzüglich ca. 24 h für den Trocknungsschritt. Das Flaschenpyknometer braucht ca. 15 min pro Probe, während die Filtration mit bis zu 3 h pro Probe zuzüglich 24 h für den Trocknungsschritt den größten Zeitbedarf benötigt.

5 Schlussfolgerung

Grundsätzlich sind alle drei untersuchten Methoden geeignet, den Feststoffgehalt in Brackwassersuspensionen zu bestimmen. Wegen der besten Ergebnisse im Bereich der Richtigkeit und des geringsten Zeit- und Gerätebedarfs schneidet die Pyknometermethode im Vergleich am besten ab. Die deutlichen Vorteile dieser Methode kommen besonders bei der Verwendung des Mittelwertverfahrens zur Geltung. Hier eröffnet sich die Möglichkeit direkt vor Ort die Feststoffbestimmung durchzuführen. Allerdings sind die Anforderungen an präzises Arbeiten und damit die Gefahr von zufälligen Fehlern bei dieser Methode etwas höher als bei der Filtration und Leitfähigkeitsmethode, die insgesamt robuster aber mit größeren systematischen Fehlern behaftet sind.

Literatur

- Deicke, M., V. Karius & H. von Eynatten (2009): Bestimmung der Sedimentaufwachsdaten auf den Halligen Hooge, Langeness, Nordstrandischmoor und Süderoog. Sedimentakkumulation Halligen (SAHALL). Endbericht (unveröffentlicht).
- Deicke, M., V. Karius, W. Jahnke, W. Kallweit, M. Rebens & D. Reyer (2007): Charakterisierung von Sturmflutablagerungen auf Hallig Hooge – Quantifizierung des Sedimentswachstums seit 1914. In: Gönnert, G., B. Pflüger & J.-A. Bremer (Hrsg.): Von der Geoarchäologie über die Küstendynamik zum Küstenzonenmanagement. *Coastline Reports* 9: 93-102.
- Dunkl, I. (2011): Outlier. Windows program for outlier tests of data sets having normal or "close-to-normal" distribution and low number of observations. (<http://www.sediment.uni-goettingen.de/staff/dunkl/index.html>, 4. Februar 2011) (unveröffentlicht).
- Machunze, C. (2010): Entwicklung einer Feldmethode zur Bestimmung des Feststoffgehaltes von Brackwassersuspensionen. BSc-Arbeit, Universität Göttingen, GZG-Sedimentologie/Umweltgeologie (unveröffentlicht).
- Sander, A. (2010): Sedimentologische Untersuchungen der Sturmflutablagerungen auf der Hallig Hooge im Winter 2009/10. BSc-Arbeit, Universität Göttingen, GZG-Sedimentologie/Umweltgeologie (unveröffentlicht).
- Sverdrup, H.V., M.W. Johnson & R.H. Fleming (1942): *The Oceans*. Prentice Hall, Englewood Cliffs, N. J.
- Vogt, M. (2010): Bestimmung der Sedimentakkumulation auf Hallig Langeness im Winter 2009/10. BSc-Arbeit, Universität Göttingen, GZG-Sedimentologie/Umweltgeologie (unveröffentlicht).

Danksagung

Über die zahlreichen Beteiligten des SAHALL-Projektes der Abteilung Sedimentologie/Umweltgeologie hinaus, gilt der Dank im Besonderen dem Landesbetrieb für Küstenschutz, Nationalpark und Meeresschutz Schleswig Holstein und dem LKN Husum für weitreichende fachliche Unterstützung sowie dem Ministerium für Landwirtschaft, Umwelt und ländliche Räume (Kiel) für die Finanzierung.

Adresse

Dr. Volker Karius
Georg-August-Universität
GZG-Sedimentologie/Umweltgeologie
Goldschmidtstr. 3
37077 Göttingen, Germany

vkarius@uni-goettingen.de