Forschung, Wissenschaft

Das neue Chemiegebäude und die Chemischen Institute der Universität Bern

Dies war das Thema der Herbsttagung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes am 5. November 1977 in Bern. Am Vormittag wurden in drei wissenschaftlichen Vorträgen von je einem Dozenten aus den drei im neuen Gebäude untergebrachten Instituten derzeit bearbeitete Forschungsprobleme behandelt. Nach einem historischen Rückblick «Die Chemischen Institute – Gestern und Heute» vermittelten die drei amtierenden Institutsdirektoren einen Überblick über die heutige Tätigkeit in Unterricht und Forschung in ihren Instituten. Am Nachmittag der Tagung standen die chemischen Institute den Teilnehmern zur Besichtigung offen. Die sieben gehaltenen Vorträge finden sich nachfolgend abgedruckt.

Unsere Seen aus der Sicht des Chemikers – Probleme der Chemischen Limnologie *

Paul W. Schindler** und Peter H. Santschi***
Institut für anorganische Chemie der Universität Bern

Abstract

Current topics of chemical limnology are: The analytical chemistry of lake water and the problem of chemical speciation, the evaluation of mass balances, the determination of the rates of chemical and mechanical erosion of the drainage area and the attribution of the observed loads to the pertinent sources, the history of the lake, the future of the lake and its predictability from mathematical models. Typical results are presented from current work on Lake Biel.

1. Einleitung

Chemiker beschäftigen sich in der Regel mit einfachen Systemen, die in ihrer Grösse und in der Zahl der chemischen Komponenten überschaubar sind. Bekanntlich bieten schon diese Systeme eine genügende Zahl von praktisch bedeutungsvollen und intellektuell faszinierenden Problemen. Der Anreiz, sich mit den äusserst komplexen Systemen der natürlichen Gewässer zu befassen, war deshalb lange Zeit gering. Zwar haben schon die Chemiker der Generation *Lavoisier*'s natürliche Gewässer analysiert. Brom wurde erstmals in Meerwasser gefunden. Chemische Parameter (Härte, Hauptkomponenten: Ca, Mg, Na, K, Cl, Sulfat, O_2, Nährstoffe) werden seit langem zur Beurteilung der Wasserqualität beigezogen und zur Beschreibung von Flüssen und Seen mitverwendet. Bei all diesen Bemühungen blieb es letztlich bei einer Bestandesaufnahme. Wesentliche Fragen: «Weshalb unterscheiden sich die einzelnen Flüsse und Seen in den chemischen Parametern?» und: «Worauf beruhen die zeitlichen und örtlichen Schwankungen in der Zusammensetzung eines Gewässers?» wurden vielleicht gestellt, sie konnten aber, abgesehen von Einzelfällen, nicht beantwortet werden. Die letzten zwanzig Jahre haben hier einen Umbruch gebracht. Dieser Umbruch wurde einerseits ermöglicht durch die von *Bjerrum*, *Sillén* und *Schwarzenbach* erarbeitete Methodik der Lösungschemie (Erfassung von homogenen und heterogenen Gleichgewichten in wässerigen Systemen), durch enorme Fortschritte auf dem Gebiet der instrumentellen Analytik, er wurde fast gebieterisch gefordert von den zunehmenden Bedürfnissen des Gewässerschutzes. Der Umbruchprozess ist bei weitem nicht abgeschlossen und die Zahl der neu auftauchenden Probleme ist – wie überall – grösser als die Zahl der gelösten Fragen. Die vorliegende Arbeit soll einen Einblick in die gegenwärtige Seenforschung vermitteln. Die zur Illustration verwendeten Beispiele stammen vorwiegend aus dem Arbeitsgebiet der Verfasser. Vollständigkeit wird nicht angestrebt.

2. Das chemische Inventar eines Sees

Typische Werte für die Zusammensetzung von Seewasser sind in Tabelle 1 enthalten. Während sich Hauptbestandteile und Nährstoffe durch herkömmliche nassanalytische und photometrische Verfahren problemlos bestimmen lassen, bieten Spurenelemente immer noch beachtliche Schwierigkeiten: Die geringen Konzentrationen (z. B. La, Eu) bedingen aufwendige Verfahren (Neutronenaktivierungsanalyse), wobei die Ergebnisse bereits durch die Probenahme verfälscht werden können (Adsorption an Gefässwänden [1]). Die Zahlen in Tabelle 1 entsprechen einer Elementar-

* Eingegangen am 25. November 1977. Die Arbeit wurde teilweise vorgetragen von P. W. Schindler an Sitzungen der Berner Chemischen Gesellschaft (19. 1. 77), der Zürcher Chemischen Gesellschaft (26. 1. 77) sowie an der Herbstversammlung des Schweizerischen Chemikerverbandes (5. 11. 77).

** Prof. Paul W. Schindler, Institut für anorganische Chemie, Universität Bern, Freiestrasse 3, CH-3000 Bern
*** Dr. Peter H. Santschi, Lamont-Doherty Geological Observatory of Columbia University, Palisades, N. Y. 10964, USA

Tabelle 1: Chemisches Inventar des Bielersees * [Mol/dm³]

Hauptbestandteile [3]		*Nährstoffe* [3]	
Ca	$1{,}45 \times 10^{-3}$	P	5×10^{-6}
Mg	$2{,}34 \times 10^{-4}$	N	6×10^{-5}
Na	$1{,}35 \times 10^{-4}$	H_4SiO_4	3×10^{-5}
K	$3{,}1 \times 10^{-5}$		
Cl	$9{,}8 \times 10^{-5}$	*Organische Verbindungen* [4]	
SO_4^{2-}	$3{,}2 \times 10^{-4}$	C (org.)	4×10^{-4}
HCO_3^-	$2{,}80 \times 10^{-3}$		
Spurenelemente [5]			
Sc	2×10^{-9}	Zn	1×10^{-7}
Cr	2×10^{-8}	Hg	5×10^{-11}
Fe	4×10^{-6}	La	2×10^{-9}
Mn	3×10^{-7}	Eu	5×10^{-11}
Co	3×10^{-9}	U	3×10^{-9}
Cu	4×10^{-8}		

* Aare-Einlauf bei Hagneck; gerundete Mittelwerte für 1974/75.

analyse und verraten wenig über die chemische Form, in der das betreffende Element vorliegt. Kenntnisse über die chemische Speziation sind indessen Voraussetzung zur Beurteilung der chemischen Reaktivität eines Elementes und der darauf basierenden Transportvorgänge. Zwar besteht wenig Zweifel daran, dass Ca, Mg [2], Na und K in Süsswässern dominant als einfache Aquoionen vorliegen. Beachtliche Schwierigkeiten bereitet die Frage nach der chemischen Speziation im Fall von Spurenmetallen (z. B. Fe(III), Tabelle 2). Die experimentellen Methoden zur Differenzierung zwischen einzelnen Spezies sind bisher nicht weit gediehen. Die übliche Grobdifferenzierung zwischen «gelöstem» und «partikulärem» Anteil basiert auf einer Filtration (meist 0,45 μ Millipore Filter). Dabei ist zu beachten, dass der Trenneffekt der Filtration von physikalischen Parametern (Fliessgeschwindigkeit) und chemischen Variablen (Anwesenheit von Kolloiden und Polyelektrolyten) abhängt [6], die oft nicht im wünschenswerten Ausmass kontrollierbar sind. Zur weiteren Differenzierung des gelösten Anteils können Extrahierbarkeit [7] sowie chemische und elektrochemische Reduzierbarkeit [8] beigezogen werden. Eine grundsätzlich andere Möglichkeit zur Lösung des Problems der chemischen Speziation besteht darin, dass das Gewässer als äquilibriertes multi-Metall/multi-Ligand System aufgefasst wird. Kennt man die Totalkonzentrationen der beteiligten Metalle und Liganden sowie die Stabilitätskonstanten der entstehenden Komplexe (bzw. schwerlöslichen Verbindungen), so lassen sich die Konzentrationen der einzelnen Spezies rechnerisch erfassen [9–11]. Zur Zeit sind die Ergebnisse der direkten analytischen Untersuchungen einerseits und der Rechnungen anderseits widersprüchlich (Tabelle 2, [7, 12]). Im Falle von Fe(III) mag dies daran liegen, dass die Kenntnisse über polynukleare Fe(III)-Hydroxokomplexe [13, 14] in natürlichen Gewässern noch unzulänglich sind; die prinzipielle Unsicherheit liegt in der gegenwärtigen Unkenntnis über die Natur und die Rolle der organischen Verbindungen in den Gewässern. Zwar ist zu vermuten, dass ein Teil des organischen Materials aus Fulvinsäuren besteht, doch sind die Ligandeigenschaften dieser Polyelektrolyte noch nicht hinreichend bekannt geworden.

Tabelle 2: Chemische Speziation von Fe(III) in natürlichen Gewässern

a) *Übersicht über mögliche Erscheinungsformen*

Species	Grösse
$Fe(H_2O)_6^{3+}$, $FeOH^{2+}$, $Fe(OH)_2^+$	
Chelatkomplexe mit niedermolekularen organischen Liganden (Fulvinsäuren)	10 Å
Polynukleare Hydroxokomplexe, Komplexe mit hochmolekularen organischen Liganden (Huminsäuren)	1000 Å
Fe(III) adsorbiert an Tonmineralien oder inkorporiert in Organismen	

b) *Unterteilung nach analytischen Kriterien (Bielersee 1973/75* [3]*)*

Partikulär: 32,9 %
Gelöst: 67,1 % (reaktiv: 24,5 %, unreaktiv: 42,6 %)

c) *Unterteilung der löslichen Fraktion nach Modellrechnung. (Annahme: C org. liegt als Zitronensäure H_3L vor.)* [3]

$Fe(OH)L^-$: 75,8 %
$Fe(OH)_2L^{2-}$: 24,0 %
$Fe(OH)_2^+$: 0,2 %

3. Der Stoffhaushalt eines Sees

Das elementare chemische Inventar eines Sees ist letztlich das Ergebnis seines Stoffhaushaltes, d. h. des Stoffaustausches mit den angrenzenden Systemen. (Die chemische Speziation eines Elementes wird dagegen oft durch Reaktionen im See geprägt.) Dieser Stoffhaushalt wird durch Massenbilanzen beschrieben.

3.1. Die Massenbilanz

In der Bilanzperiode t gilt für jedes Element j die Beziehung:

$$\int_0^t Fj(z)\,dt + Vcj_{(0)} + Sj_{(0)} = \int_0^t Fj(a)\,dt + Vcj_{(t)} + Sj_{(t)} \qquad (1)$$

Dabei bedeuten:

$Fj(z)$, $Fj(a)$:	Dem See zugeführte bzw. abgeführte Fracht (Menge/Zeiteinheit).
V:	Volumen des Sees.
$cj_{(0)}$, $cj_{(t)}$:	Mittlere Konzentrationen von j im Seewasser zu Anfang und Ende der Bilanzperiode.
$Sj_{(0)}$, $Sj_{(t)}$:	Mengen des in den Sedimenten gespeicherten j zu Anfang und Ende der Bilanzperiode.

Die Frachten $Fj(z)$ und $Fj(a)$ ergeben sich einerseits aus Zufluss und Abfluss, anderseits aus dem Stoffaustausch mit der Atmosphäre. Bei kleinen Seen mit grossem Einzugsgebiet ist der Stoffaustausch mit der Atmosphäre für die meisten Elemente vernachlässigbar klein, und wir erhalten:

$$Fj(z) = Q(z)\,cj(z);\ Fj(a) = Q(a)\,cj(a) \qquad (2)$$

$Q(z)$, $Q(a)$:	Wasserführung der Zu- und Abflüsse.
$cj(z)$, $cj(a)$:	Konzentrationen von j in Zu- und Abflüssen.

Tabelle 3: Bielersee: Mittlere jährliche Massenbilanz (1973/74) in [kg], t = 1 Jahr.

Komponente (Spezies)	$\int_0^t Fj_{(z)}\,dt$	$\int_0^t Fj_{(a)}\,dt$	$Vcj_{(0)}$	$Vcj_{(t)}$	$(Sj_{(t)} - Sj_{(0)})$	% R
Schwebstoffe	$1{,}59 \times 10^8$	$4{,}99 \times 10^7$	$2{,}22 \times 10^6$	$2{,}10 \times 10^8$	$1{,}09 \times 10^8$	68,6
Ca^{2+}	$3{,}90 \times 10^8$	$3{,}57 \times 10^8$	$7{,}40 \times 10^7$	$7{,}47 \times 10^7$	$3{,}2 \times 10^7$	8,2
Mg^{2+}	$3{,}87 \times 10^7$	$3{,}81 \times 10^7$	$8{,}06 \times 10^6$	$7{,}85 \times 10^8$	8×10^5	2
Na^+	$2{,}21 \times 10^7$	$2{,}21 \times 10^7$	$5{,}67 \times 10^6$	$4{,}95 \times 10^6$	7×10^5	3
K^+	$9{,}09 \times 10^6$	$9{,}21 \times 10^6$	$2{,}39 \times 10^6$	$2{,}14 \times 10^6$	$1{,}3 \times 10^5$	1,4
HCO_3^-	$1{,}12_5 \times 10^9$	$1{,}05_2 \times 10^9$	$2{,}27 \times 10^8$	$2{,}28 \times 10^8$	$7{,}3 \times 10^7$	6,5
SO_4^{2-}	$1{,}80 \times 10^8$	$1{,}75 \times 10^8$	$3{,}36 \times 10^7$	$3{,}00 \times 10^7$	9×10^6	5
Cl^-	$2{,}89 \times 10^7$	$2{,}87 \times 10^7$	$7{,}42 \times 10^6$	$7{,}23 \times 10^6$	4×10^5	1
SiO_2 (H_4SiO_4)	$1{,}09 \times 10^7$	$8{,}01 \times 10^6$	$2{,}38 \times 10^6$	$1{,}95 \times 10^6$	$3{,}3 \times 10^6$	30,3
N (NO_3^-)	$5{,}95 \times 10^6$	$4{,}97 \times 10^6$	$1{,}48 \times 10^6$	$1{,}45 \times 10^6$	$1{,}01 \times 10^6$	17,0
P (tot)	$1{,}017 \times 10^8$	$6{,}43 \times 10^5$	$1{,}65 \times 10^5$	$1{,}34 \times 10^5$	$4{,}05 \times 10^5$	39,8
P (filtr)	$6{,}88 \times 10^5$	$4{,}23 \times 10^5$	$1{,}44 \times 10^5$	$1{,}10 \times 10^5$	$2{,}99 \times 10^5$	43,5
P (HPO_4^{2-})	$5{,}91 \times 10^5$	$3{,}81 \times 10^5$	$1{,}34 \times 10^5$	$1{,}01 \times 10^5$	$2{,}43 \times 10^5$	41,1
Fe (tot)	$3{,}31 \times 10^6$	$7{,}12 \times 10^5$	$1{,}16 \times 10^5$	$5{,}54 \times 10^4$	$2{,}66 \times 10^6$	80,6
Fe (part)	$1{,}16 \times 10^6$	$2{,}68 \times 10^5$	–	–	–	–
Mn (tot)	$2{,}02 \times 10^5$	$6{,}47 \times 10^4$	$1{,}19 \times 10^4$	$1{,}14 \times 10^4$	$1{,}38 \times 10^5$	68,2
Mn (part)	$1{,}10 \times 10^5$	$3{,}05 \times 10^4$	–	–	–	–
Cu (tot)	$2{,}56 \times 10^4$	$1{,}95 \times 10^4$	$2{,}45 \times 10^3$	$3{,}22 \times 10^3$	$5{,}3 \times 10^3$	21
Cu (part)	$4{,}4 \times 10^3$	$1{,}8 \times 10^3$	–	–	–	–
Zn (tot)	$6{,}08 \times 10^4$	$2{,}46 \times 10^4$	$5{,}35 \times 10^3$	$3{,}48 \times 10^3$	$3{,}81 \times 10^4$	62,6
Zn (part)	$2{,}23 \times 10^4$	$6{,}0 \times 10^3$	–	–	–	–
Ni (tot)	$2{,}65 \times 10^4$	$2{,}48 \times 10^4$	–	–	$(1{,}7 \times 10^3)$	(6,3)
Co (tot)	$1{,}52 \times 10^4$	$1{,}30 \times 10^4$	–	–	$(2{,}2 \times 10^3)$	(14)

Eine charakteristische Grösse ist der prozentuale Seerückhalt

$$\% R = 100\,(Sj_{(t)} - Sj_{(0)}) / \int_0^t Fj(z)\,dt \qquad (3)$$

Tabelle 3 enthält als Illustration die mittlere jährliche Massenbilanz des Bielersees. Dabei fällt auf, dass der Seerückhalt % R für die einzelnen Elemente stark variiert. Dass der Rückhalt an Schwebestoffen relativ gross ist, und dass Ionen wie Na^+, K^+ und Cl^- nicht zurückgehalten werden, ist weiter nicht erstaunlich. Dass die biologisch aktiven Komponenten (Ca^{2+} bzw. HCO_3^-, NO_3^-, HPO_4^{2-}, H_4SiO_4) in unterschiedlichem Mass zurückgehalten werden, bedarf einer Erklärung, ebenso die Tatsache, dass die Menge an zurückgehaltenen Spurenmetallen grösser ist als der Anteil dieser Metalle, der in partikulärer Form in den See eingetragen wird. Diese Fragen sollen im Abschnitt 5 behandelt werden. Zuvor soll eine Vereinfachung eingeführt werden, die sich für die folgenden Diskussionen als nützlich erweisen wird.

3.2. Seen als stationäre Systeme

Tabelle 3 zeigt, dass für die einzelnen Komponenten der Seeinhalt in der Bilanzperiode nur wenig ändert. Da zudem der Wasserpegel innerhalb der Bilanzperiode nur geringfügig ändert, lassen sich Seen mit guter Näherung als stationäre Systeme auffassen:

$$cj_{(0)} = cj_{(t)} = cj;\; Q(z) = Q(a) = Q \qquad (4)$$

Damit erhalten wir einfache Ausdrücke für die mittleren Verweilzeiten des Wassers und der Komponenten j:

$$\tau_{H_2O} = V/Q \qquad (5)$$

$$\tau_j = \frac{Vcj}{Qcj(z)} \qquad (6)$$

Für die relative Verweilzeit einer Komponente j ergibt sich

$$\tau_j' = \frac{\tau_j}{\tau_{H_2O}} = \frac{cj}{cj(z)} \qquad (7)$$

Für den Fall, dass der Seeinhalt vollständig durchmischt ist ($cj(a) = cj$) gilt ferner

$$\tau_j' = 1 - (\% R/100) \qquad (7\,a)$$

Durch Umformen von (7) (7 a) erhält man schliesslich

$$cj = cj(z)\,\tau_j' = cj(z)\,(1 - [\% R/100]) \qquad (8)$$

Gl. (8) zeigt unmittelbar, dass die Konzentration der Komponente j im Seewasser von zwei Gruppen von Faktoren abhängig ist:

a) von $cj(z)$, einer Grösse, die von der Erosionsgeschwindigkeit des Einzugsgebietes geprägt wird;
b) von τ_j' bzw. % R, d.h. von Parametern, die das chemische Geschehen im See reflektieren.

In den folgenden Abschnitten werden die beiden Gruppen von Faktoren im einzelnen diskutiert.

4. Herkunft der Frachten

Die aus dem Einzugsgebiet eines Sees anfallenden Stoff-Frachten lassen sich auf folgende Quellen zurückführen:

- Chemische Erosion von Gesteinen und Mineralien,
- Mechanische Erosion von Gesteinen und Mineralien,

- Abschwemmungen aus Böden,
- Zufuhren aus häuslichen und gewerblichen Abwässern,
- Zufuhren aus der Atmosphäre.

Eine Aufschlüsselung der gesamten Fracht auf die genannten Quellen stützt sich vorwiegend auf eine Faktorenanalyse. Wertvolle Informationen erhält man aus Beobachtungen über den Zusammenhang zwischen der Konzentration cj und der Wasserführung Q. Dieser gehorcht allgemein der Gleichung

$$cj = a \cdot Q^b \text{ (a, b = Konstanten)} \quad (9)$$

Dies soll an drei typischen Fällen illustriert werden.

Fall 1: $b > 1$, $cj = a \cdot Q^b$, $Fj = a \cdot Q^{(b+1)}$

cj steigt exponentiell mit Q.

Beispiel: Mechanische Erosion von Gesteinen; mechanische Abschwemmung von Böden.

Fall 2: $b = 0$; $cj = a$; $Fj = a \cdot Q$

Zwischen der wässerigen Phase und dem erodierten Material stellt sich ein Gleichgewicht ein.

Beispiel: $CaCO_{3(s)} + CO_{2(g)} + H_2O = Ca^{2+} + 2HCO_3^-$

Fall 3: $b = -1$; $cj = a/Q$; $Fj = a$

Die konstante Fracht beruht auf einem konstanten, zivilisatorisch bedingten Zufluss oder auf einer diffusionskontrollierten Auflösung.

Beispiele: P (zivilisatorische Fracht), Silikate (diffusionskontrollierte Auflösung)

Im folgenden diskutieren wir die Herkunft einiger wichtiger Komponenten:

4.1. Ca^{2+}, Mg^{2+}, SO_4^{2-}, HCO_3^- (Na^+, Cl^-)

Die aufgeführten Hauptbestandteile gelangen vorwiegend durch chemische Verwitterung in die Gewässer. Typische Erosionsraten sind in Tabelle 4 zusammengestellt, wobei zu beachten ist, dass in Wirklichkeit kaum $CaCO_3$ und $MgCO_3$ erodieren, sondern Magnesiumcalcite und Dolomit.

Tabelle 4: Chemische Erosion von Mineralien [mg/cm² · Jahr]

Einzugsgebiet	$CaCO_3$	$MgCO_3$	$CaSO_4$	NaCl
Aare Hagneck	12,27	2,02	4,02	0,43
Aare Brugg [15]	11,01	1,94	2,31	0,87
Schüss Biel	13,51	0,63	0,13	0,22
Reuss Mellingen [15]	13,01	2,11	1,77	0,44
Rhone Porte du Scex [15]	4,70	1,77	4,90	1,05
Rhein Rheinfelden [15]	10,81	2,44	2,72	1,75

Die Tatsache, dass die (formalen) Erosionsraten von $CaCO_3$ und $MgCO_3$ im grössten Teil der Schweiz konstant sind, weist darauf hin, dass die Oberflächengewässer in bezug auf die Karbonate gesättigt sind. Die unterschiedlichen Erosionsraten von $CaSO_4$ reflektieren Unterschiede in der Geologie der Einzugsgebiete. Die aufgeführten Erosionsraten für NaCl entsprechen nur zum Teil einer natürlichen Erosion von Salzlagerstätten. Ein beachtlicher Anteil der NaCl-Frachten ist zivilisatorischer Herkunft. Eine zahlenmässige Aufschlüsselung in natürliche und zivilisatorische Anteile ist zur Zeit noch nicht möglich.

4.2. Nährstoffe: P und N

Die P- und N-Frachten stammen zur Zeit überwiegend aus landwirtschaftlich intensiv genutzten Böden sowie aus häuslichen und gewerblichen Abwässern. Aus Arbeiten von *Gächter* und *Furrer* [15] sowie *Zobrist* u. M. [16] lässt sich die pro Flächeneinheit bzw. pro Einwohner zu erwartende Fracht berechnen (Tabelle 5). Bei der Berechnung der effektiven Belastung eines Sees muss allerdings die teilweise Elimination durch Abwasserreinigungsanlagen und höher gelegene Seen berücksichtigt werden.

Die unter Berücksichtigung dieser Korrekturen berechneten P- und N-Frachten stimmen für den Bielersee gut mit den experimentell ermittelten Frachten überein [17]. Dies berechtigt uns zur Annahme (Tabelle 5), dass die P-Belastung des Bielersees zum grössten Teil aus Abwässern stammt, während die N-Belastung zu annähernd gleichen Teilen aus Abwässern und landwirtschaftlichen Abschwemmungen resultiert.

Tabelle 5: Herkunft der P- und N-Frachten

A. Berechnungsgrundlagen [15] [16]

Abschwemmungen aus landwirtschaftlich genutzten Böden [kg/km² · Jahr]

Zone	P	N
Voralpenregion	69	1634
Flachland	35	2102

Häusliche und gewerbliche Abwässer [kg/Einwohner · Jahr]

P: 1,46 N: 5,84

B. Herkunft der P- und N-Frachten des Bielersees [17]

P: Bodenabschwemmungen:	13,4 %
Abwässer:	86,7 %
N: Bodenabschwemmungen:	43,6 %
Abwässer:	46,6 %
Zufuhr aus Atmosphäre:	9,8 %

4.3. Schwermetalle

Über die Herkunft der Schwermetallfrachten sind wir zur Zeit nur unvollständig informiert. Beachtliche Frachten gelangen durch Abgase aus Motorfahrzeugen und Industrieanlagen in die Atmosphäre, wo sie durch Regen ausgewaschen werden. So stimmen Abschätzungen über die Pb-Belastung auf Grund des Benzinverbrauches [18] mit Daten aus Regenwasser-Analysen [19] überraschend gut überein (Tabelle 6). Zu den Regenwasserfrachten addieren sich Beiträge, die auf Korrosion von sanitären Installationen zurückzuführen sind und Anteile, die aus der chemischen Erosion der Gesteine stammen. Die Frage nach dem Verhältnis von natürlichen und zivilisatorischen Anteilen soll im Abschnitt 6 eingehender diskutiert werden. Evident ist die Tatsache, dass nur ein relativ geringer Anteil der

Tabelle 6: Herkunft und Schicksal von Schwermetallen

A. Herkunft der Pb-Frachten		
Quellen atmosphärischer Belastung	Belastung pro Flächeneinheit [g/m²·Jahr]	[18]
Marine Aerosole	2×10^{-9}	
Kontinentale Aerosole	10^{-5}	
Bleibenzin	3×10^{-2}	
Beobachtete Frachten im Regenwasser [19]	$3{,}4 \times 10^{-2}$	
B. Fixierung von Regenwasserfrachten im Boden und höher gelegenen Seen		
Gesamte Regenwasserfracht im Einzugsgebiet des Bielersees [19]	Cu: $3{,}8 \times 10^{4}$ kg Zn: $4{,}5 \times 10^{5}$ kg	
Effektive an den See abgegebene Fracht [17]	Cu: $2{,}56 \times 10^{4}$ kg Zn: $6{,}08 \times 10^{4}$ kg	

im Einzugsgebiet anfallenden Schwermetallfrachten in den See gelangt (Tabelle 6). Offensichtlich wird ein wesentlicher Anteil – vorab der Regenwasserfrachten – im Boden fixiert.

5. Transportvorgänge in Seen

Im Abschnitt 3 wurde darauf hingewiesen, dass der prozentuale Seerückhalt und die relative Verweilzeit einer Komponente *j* durch chemische Reaktionen im See bedingt sind. Da eine Komponente *j* offensichtlich nur sedimentiert, wenn sie in partikulärer Form vorliegt, sind vorab chemische Reaktionen der Art

j (gelöst) $\rightleftarrows$ *j* (partikulär)

von Interesse. Einige wichtige Reaktionen sind in Tabelle 7 aufgeführt. Reaktion (a) beschreibt die Photosynthese in der Formulierung von *Redfield* [20]. Reaktion (b) ist die mit (a) gekoppelte biogene Kalkfällung. Dabei ist zu beachten, dass neben $CaCO_3$ auch komplexe Karbonate vom Typ $(Ca, M)_x$ $(CO_3, PO_4)_y$ $(OH, X)_z$ (Frankolith, M: Mn, Co, Ni, Cu, Zn etc., X: F^-, Cl^-) auftreten, die als Vehikel für Phosphat und Spurenmetalle dienen können. Reaktion (c) beschreibt die Bildung von Diatomeenschalen. Reaktion (d) entspricht der Adsorption von Metallionen an Grenzflächen Oxid–Wasser. Diese Vorgänge lassen sich mit Hilfe von Gleichgewichtskonstanten exakt beschreiben [21–23]. Reaktion (e) steht als Beispiel für die Bildung von schwerlöslichen Oxiden, eine Möglichkeit, die auch für Fe(III) in Betracht kommt, währenddem die Konzentrationen der übrigen Spurenmetalle zu tief sind, um die Fällung von schwerlöslichen Phasen (Oxide, Karbonate) zu erlauben [9]. Der Ablauf der Reaktionen (a)–(e) ist auf Zonen mit hinreichender Belichtung und O_2-Sättigung beschränkt. (Diese Bedingungen sind nur im oberen Teil des Sees erfüllt.) Sie haben zur Folge, dass das Wasser der Seeoberfläche an gelösten Nährstoffen und Spurenmetallen verarmt. Ferner steigt als Folge der Reaktionen (a)(b) der *p*H-Wert. Das absinkende partikuläre Material wird im unteren Teil des Sees teilweise wieder aufgelöst. Vorab wird Algenprotoplasma respiriert, was primär zu einem *p*H-Abfall und zu O_2-Zehrung führt. Der *p*H-Abfall führt zur teilweisen Auflösung von $CaCO_3$ und zur Desorption von adsorbierten Metallionen. In reduzierenden Zonen – speziell in der Kontaktzone Wasser–Sediment – wird schliesslich MnO_2 zu Mn^{2+} reduziert. Kurz: Die im oberen Teil des Sees stattfindenden Reaktionen (a)–(e) laufen im unteren Teil in umgekehrter Richtung ab. Dies führt vorab während der Sommerstagnation zu Konzentrationsgradienten und Diffusionsflüssen. Diese berechnen sich nach der Gleichung

$$E = -D \frac{dc_j}{dz} \text{ (Menge/Fläche · Zeiteinheit)} \qquad (10)$$

(dc_j/dz = vertikaler Konzentrationsgradient)

Die Diffusionskoeffizienten *D* lassen sich aus dem Wärmetransport (Temperaturmessungen) berechnen. Sie sind einige Grössenordnungen grösser als molekulare Diffusionskoeffizienten, was darauf zurückzuführen ist, dass der Transportvorgang durch kleine Wirbel verursacht wird (Eddydiffusion). In Tabelle 8 ist der Nährstofftransport im Bielersee zusammengefasst. Dabei fällt auf, dass das sedimentierende Material recht genau der *Redfield*-Stöchiometrie entspricht. Ferner ist zu beachten, dass der Nährstoffzufluss aus dem unteren Teil des Sees beachtlich zum gesamten Nährstoffangebot beiträgt. Dieser Beitrag ist vom Verhältnis Fläche des Einzugsgebietes/Seeoberfläche abhängig und dürfte deshalb im Bodensee und im Genfersee noch wesentlich bedeutender sein. Im Ozean ist die Nährstoffzufuhr aus der Tiefsee im Ver-

Tabelle 7: Chemische Reaktionen in natürlichen Gewässern

$$106\,CO_2 + 16\,NO_3^- + HPO_4^{2-} + 122\,H_2O + 18\,H^+ (+ \text{Spurenelemente}) \underset{\text{Respiration}}{\overset{\text{Photosynthese}}{\rightleftarrows}}$$

$$\{C_{106}H_{263}O_{110}N_{16}P\}\ \text{(Algenprotoplasma)} + 138\,O_2 \qquad \text{(a)}$$

$$2\,HCO_3^- + Ca^{2+} \rightleftarrows CaCO_{3(s)} + CO_2 + H_2O \qquad \text{(b)}$$

$$H_4SiO_4 \rightleftarrows SiO_{2(s,\,amorph)} + 2\,H_2O \qquad \text{(c)}$$

$$X{-}OH + M^{z+} \rightleftarrows XOM^{(z-1)+} + H^+,\ 2\,XOH + M^{z+} \rightleftarrows (XO)_2M^{(z-2)+} + 2\,H^+ \qquad \text{(d)}$$

Reaktionen (d) beschreiben die Adsorption von Metallionen an Schwebstoffen (Tonmineralien, Diatomeenschalen), die als Komplexbildung mit oberflächenständigen OH-Gruppen aufgefasst werden kann. X–OH: $\geqslant$ Si–OH > Al–OH etc.

$$Mn^{2+} + H_2O + {}^1/_2O_2 \rightleftarrows MnO_{2(s)} + 2\,H^+ \qquad \text{(e)}$$

Tabelle 8: Nährstofftransport im Bielersee während der Sommerstagnation
(Mittelwerte 1973/74). Alle Angaben in [mMol/m² · Tag] [3]

Komponenten	Zufluss	Abfluss	Rückdiffusion	Sedimentation	S*
HPO_4^{2-}	1,30	0,74	0,266	0,827	1
NO_3^-	29,9	22,3	6,28	13,88	16,78
Ca^{2+}	782	712	28	98,5	119
H_4SiO_4	12,5	8,05	2,32	6,77	8,18

S* = Sedimentationsrate normiert auf $HPO_4^{2-} = 1$.

gleich zur Fracht, die durch die Flüsse eingetragen wird, absolut dominant.
Im Unterschied zu den Nährstoffen sind die Transportvorgänge bei Spurenmetallen in Seen noch wenig geklärt. Abschätzungen über die relative Bedeutung der einzelnen Mechanismen für die Sedimentation dieser Elemente sind in Tabelle 9 enthalten. Offensichtlich

Tabelle 9: Sedimentation von Spurenmetallen im Bielersee: Prozentuale Anteile der verschiedenen Transportmechanismen [3]

Transportmechanismus	Mn	Co	Ni	Cu	Zn
Einbau in Biomasse	2	–	14	8	20
Einbau in biogene Karbonate	33	17	17	17	15
Adsorption an Tonmineralien und Diatomeenschalen	–	83	69	75	65
Oxid-Fällung	65	–	–	–	–

kommt der Adsorption an Tonmineralien und Diatomeenschalen eine grosse Bedeutung zu. Unter der Annahme, dass diese Transportart im Ozean dominiert, lassen sich die Verweilzeiten von Metallen im Ozean aus Laboratoriumsexperimenten mit überraschend guter Genauigkeit berechnen [24] (Tabelle 10).

Tabelle 10: Sedimentation von Spurenmetallen im Ozean
Vergleich zwischen beobachteten und berechneten Verweilzeiten [24]

Element	τ (beobachtet) [Jahre]	τ (berechnet) [Jahre]
Mg	$1{,}2 \times 10^7$	$1{,}2 \times 10^7$
Sc	4×10^4	$6{,}6 \times 10^4$
Co	3×10^4	$3{,}3 \times 10^4$
Ni	9×10^4	$5{,}5 \times 10^4$
Cu	2×10^4	$7{,}8 \times 10^4$
Zn	2×10^4	2×10^4
Sn	1×10^5	$7{,}5 \times 10^5$

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die letzten Jahre wesentliche Einsichten in die Transportvorgänge in natürlichen Gewässern gebracht haben. Einschränkend muss betont werden, dass die zur Zeit verfügbaren Zahlen nur vertikale Prozesse – einem eindimensionalen Modell entsprechend – beschreiben. Zur Zeit wird in verschiedenen Laboratorien über horizontale Transportvorgänge gearbeitet.

6. Die Geschichte unserer Seen

Die in den Abschnitten (2)–(5) präsentierten Zahlen sind als Momentanaufnahme zu werten und beschreiben die Verhältnisse im Zeitintervall 1970–75. Die Geschichte eines Sees ist in den Sedimenten gespeichert. Sie ist zu entziffern, sofern analytische Daten an zuverlässig datierten Sedimentbohrkernen vorliegen. Im folgenden sollen einige Möglichkeiten zur Kurzzeitdatierung von Seesedimenten diskutiert werden. Anschliessend soll am Beispiel des Bielersees die Entwicklung dieses Gewässers während der letzten 100 Jahre skizziert werden.

6.1. Kurzzeit-Datierung von Seesedimenten

Eine erste Möglichkeit zur Kurzzeit-Datierung ergibt sich aus der Massenbilanz: Aus dem gesamten jährlichen Seerückhalt [g/cm²] und dem Wassergehalt der Sedimente lässt sich der jährliche Sedimentzuwachs ermitteln. Die Auswertung setzt allerdings voraus, dass der Stoffhaushalt in der Datierungsperiode konstant ist, eine Voraussetzung, deren Gültigkeit gerade zur Diskussion steht. Man ist deshalb auf zusätzliche Methoden angewiesen. Als solche bieten sich an

a) Bestimmung von Pb-210 ($\tau_{1/2}$ = 22,3 Jahre):
Dieses Glied der U-238 Zerfallsreihe gelangt über die Atmosphäre (Rn-222) in den See und wird rasch in die Sedimente eingelagert.
b) Bestimmung von Cs-137 ($\tau_{1/2}$ = 30 Jahre):
Cs-137 resultiert aus den Bombentests der 60er Jahre mit Maximum in den Jahren 1963/64 (Abb. 1).

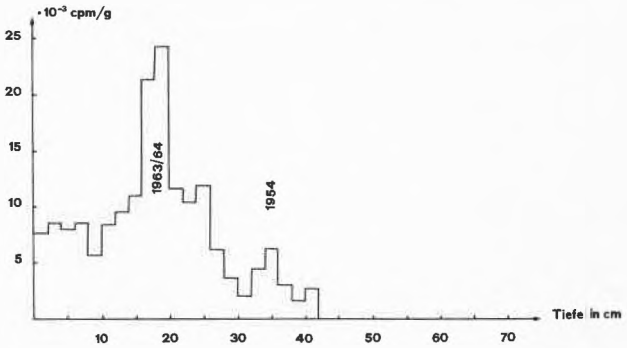


Abb. 1: Datierung eines Bielersee-Sedimentbohrkerns anhand des Cs-137 Gehaltes [25].

Für den Bielersee ergibt sich eine weitere Möglichkeit aus dem Umstand, dass die Aare seit 1878 in den See fliesst. Dieses Datum reflektiert sich in den Sedimenten durch eine scharfe Diskontinuität im Si/Ca-Verhältnis. Die Ergebnisse der verschiedenen Datierungsmethoden sind in Tabelle 11 enthalten. Dabei ist zu beachten, dass der grössere Sedimentzuwachs im Bereich 0–20 cm auf den höheren Wassergehalt der obersten Sedimentschicht zurückzuführen ist. Gesamthaft ergibt sich, dass der Stoffhaushalt des Sees, gemessen am jährlichen Seerückhalt, sich seit 1878 nicht wesentlich verändert hat. Dies ist nicht erstaunlich, weil dieser See-

Tabelle 11: Kurzzeitdatierung von Bielerseesedimenten

Methode	Bereich	Sedimentzuwachs [mm/Jahr]
Massenbilanz	0–10 cm	16,5
Cs-137	0–18 cm	16,4
Pb-210	0–70 cm	14,1 ± 1,2
Ca/Si-Verhältnis	0–140 cm	14 ± 1

rückhalt im wesentlichen aus Tonmineralien, einem natürlichen Verwitterungsprodukt, besteht.

6.2. *Hinweise für das Ansteigen der zivilisatorischen Belastung*

Ein anderes Bild ergibt sich allerdings, wenn der Gehalt der Sedimente an Nährstoffen (P) und Spurenmetallen (Ni, Pb) oder das Redoxpotential (pε) betrachtet wird (Abb. 2). Zwar hat sich der Gehalt an Ni seit 1878 offensichtlich wenig verändert, was darauf hinweist, dass auch die gegenwärtige Ni-Fracht vorwiegend auf natürlicher Erosion beruht. Anderseits registriert man ein starkes Ansteigen des Pb-Gehaltes seit ca. 1940, was zweifellos auf die Verwendung von Bleibenzin zurückzuführen ist. Ferner notiert man ein starkes Ansteigen des P-Gehaltes seit ca. 1935 (Waschmittel, Dünger). Dieser Anstieg ist begleitet von einem rapiden Abfall des Redoxpotentials. Das Jahr 1935 ist somit als Zeitmarke für den Übergang vom oligotrophen zum entrophen Zustand zu werten. Dieser Befund ist in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von *Minder* [26], der den See um 1930 als oligotroph bezeichnete und von *Nydegger* [27], der den See um 1954 zu den mesotrophen Seen rechnete. Da ferner der N-Gehalt des Sees seit 1930 kaum angestiegen ist, lässt sich annehmen, dass die Eutrophierung auf die starke Zunahme der Phosphatbelastung zurückzuführen ist.

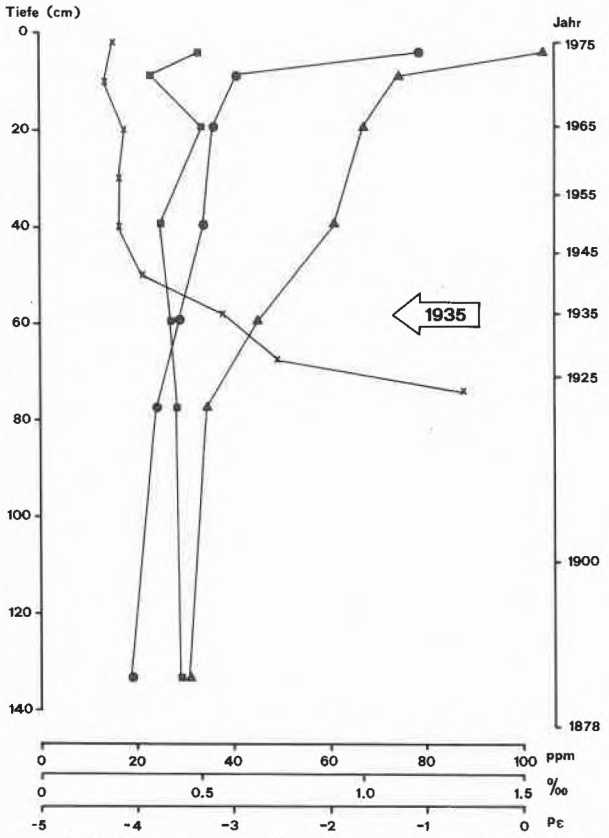


Abb. 2: Pb (●, ppm), Ni (■, ppm), P (▲, %) und pε (x) in einem datierten Sedimentbohrkern des Bielersees.

7. Die Zukunft unserer Seen; mathematische Modelle

Im vorstehenden Abschnitt wurde auf die – inzwischen allgemein anerkannte – Bedeutung der Phosphatbelastung für den Zustand eines Sees hingewiesen. *Ambühl* [28] hat gezeigt, dass die mittleren Phosphatgehalte bei Schweizerseen in der letzten Zeit jährlich um 7 bis 15% gestiegen sind. Qualitativ lässt sich leicht einsehen, dass sich der Zustand unserer Seen bei anhaltend steigender Phosphatbelastung weiter verschlechtern wird. Eine quantitative Prognose ist wesentlich schwieriger, zumal die Reaktion eines Gewässers (z. B. Zunahme der Produktion oder des hypolimnischen O_2-Defizits) meist nicht linear zur Änderung der Nährstoffbelastung erfolgt.

In früheren Abschnitten wurde gezeigt, dass der jeweilige Zustand eines Sees (vereinfacht ausgedrückt durch seine chemischen Parameter) auf einem komplexen Wechselspiel von chemischen und biologischen Prozessen im Einzugsgebiet und im Gewässer selbst beruht. Es ist deshalb naheliegend, zu versuchen, dieses Wechselspiel durch mathematische Modelle einzufangen. Dabei werden die Zuflussparameter des Sees als unabhängige Variable gewählt. Damit ergibt sich grundsätzlich die Möglichkeit, den Einfluss einer Veränderung dieser Parameter – sei es durch steigende Belastung oder durch Gewässerschutzmassnahmen – vorauszuberechnen. In der Praxis stösst der Modellbauer auf grundsätzliche Schwierigkeiten, auf die *Imboden* [29] hingewiesen hat: Einfache Modelle erlauben verständlicherweise nur grobe Aussagen. Kompliziertere d.h. realistischere Modelle benötigen eine grosse Zahl schwer abschätzbarer Parameter; zudem verliert das Modell mit steigender Anpassung an ein bestimmtes Gewässer an Aussagekraft für andere Seen. Dies soll im einzelnen anhand eines einfachen Modells [29–31] (Abb. 4, Tabelle 1) illustriert werden. Der Modellsee besteht aus (n + 1) homogenen Boxen. Die Box E (Epilimnion) stellt den oberen Teil des Sees dar,

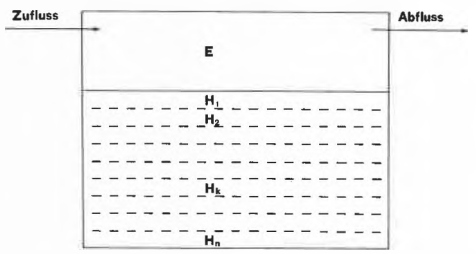


Abb. 3: Einfaches Seemodell. *E*: Epilimnion (Volumen V_E, Höhe h_E). Das Hypolimnion *H* ist in *n* Boxen der Höhe *h* unterteilt.

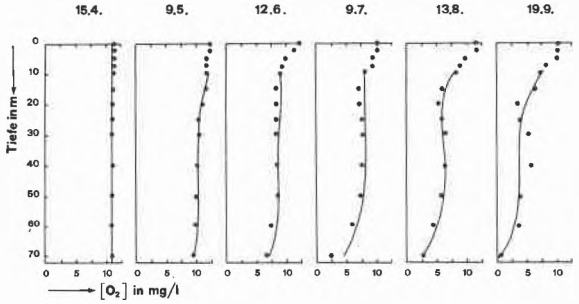


Abb. 4: Veränderung des O_2 Profils an der tiefsten Stelle des Bielersees während der Sommerperiode 1973. Die eingezeichneten Punkte entsprechen den gemessenen Werten [3], die Kurven sind das Ergebnis der Modellrechnung [31].

der im Sommer durch die Temperatursprungschicht (Thermokline) vom unteren Teil des Sees (Hypolimnion) abgetrennt ist. Das Epilimnion ist vertikal meist gut durchmischt; seine Abbildung durch eine einzige Box ist mit guter Näherung gerechtfertigt. Im Unterschied dazu ist das Hypolimnion vertikal kaum durchmischt und wird deshalb im Modell durch eine (grosse) Zahl von Boxen approximiert. Die unterste Box H_n enthält zudem die sich zeitlich verschiebende Grenzfläche Sediment–Wasser.

Als wesentliche Prozesse betrachten wir

- die im Epilimnion lokalisierte Photosynthese und die mit ihr gekoppelten Reaktionen (Tabelle 7).
- die im Hypolimnion stattfindende Respiration und die mit ihr verknüpften Prozesse.

Als wesentliche vertikale Transportprozesse gelten

- Sedimentation von Algen und biogenem $CaCO_3$ vom Epilimnion ins Hypolimnion.
- Rückdiffusion der durch Respiration und Auflösung von $CaCO_3$ freigesetzten Stoffe vom Hypolimnion ins Epilimnion.

Zur Simulation dieser Prozesse werden die Gleichungen (11)–(14) verwendet. Zugleich sind die Massenbilanzen (15)–(18) zu beachten. Die Gleichungssysteme lassen sich nicht analytisch lösen; man kann indessen das Geschehen im Modellsee über eine gewünschte Zeitspanne hin mit dem Computer simulieren. Das beschriebene Modell eignet sich sehr gut für mittelfristige Prognosen (d.h. Perioden von 2–10 Jahren). Es wurde von *Imboden* und *Gächter* [30] benutzt, um den Erfolg von möglichen Sanierungsmassnahmen beim Alpnachersee und vorab beim Greifensee vorauszuberechnen. Die Zuverlässigkeit der erhaltenen Prognosen konnte am Beispiel des Lake Washington (USA) getestet werden, wo der berechnete und der beobachtete Effekt einer seit 1962 eingeleiteten Sanierung gut übereinstimmen. Dagegen bedarf das Modell für kurzfristige Prognosen einiger Verbesserungen. So lässt sich die Entwicklung der Algenpopulation während der Sommerperiode schlecht simulieren, weil Gl. (15) den Konsum des Phytoplanktons durch

Tabelle 12: Modellgleichungen für See mit phosphatlimitiertem Algenwachstum

Photosynthese: $$\left(\frac{dB}{dt}\right)_P = kB\,\frac{[HPO_4^{2-}]}{K+[HPO_4^{2-}]} \quad (11)$$

Respiration: $$-\left(\frac{dB}{dt}\right)_R = k'B \quad (12)$$

Sinkgeschwindigkeit der Algen: v_s = konstant (13)

Eddy-Fluss von Box (1) nach Box (2):

$$E_{(1\to 2)} = -D\,\frac{[j]_2-[j]_1}{(h_1+h_2)/2} \quad (14)$$

Massenbilanz für Box E:

$$\frac{dB}{dt} = \left(\frac{dB}{dt}\right)_P - \left(\frac{dB}{dt}\right)_R - v_s B/h_E \quad (15)$$

$$\frac{d[j]}{dt} = \frac{Q}{v_E}([j]_z-[j]) + E_{j(H1\to E)} - a_j\left(\left(\frac{dB}{dt}\right)_P - \left(\frac{dB}{dt}\right)_R\right) \quad (16)$$

Massenbilanz für Box H_k:

$$\frac{dB}{dt} = \frac{v_s}{h}(B_{(k-1)}-B_{(k)}) - k'B_k \quad (17)$$

$$\frac{d[j]}{dt} = \frac{1}{h}(E_{(k+1\to k)} - E_{(k\to k-1)}) + a_j k' B_j \quad (18)$$

Symbole:
a : Stöchiometrischer Koeffizient
B: Biomasse (Algenprotoplasma) [Mol/dm³]
j : Element, das an der Photosynthese oder den mit ihr gekoppelten Reaktionen teilnimmt
K: Michaelis-Menten-Konstante [Mol/dm³]
k : Geschwindigkeitskonstante der HPO_4^{2-} Aufnahme [sec^{-1}]
k': Geschwindigkeitskonstante der Respiration [sec^{-1}]

Zooplankton nicht berücksichtigt. Werden hingegen gemessene Werte für B (in E) eingesetzt [32], so lässt sich die zeitliche Entwicklung des O_2-Defizits im Bielersee während der Sommerperiode vernünftig simulieren [31] (Abb. 3).

Die Beeinträchtigung eines Gewässers manifestiert sich nicht bloss in den chemischen Parametern; diese sind oft nur ein grober Index für tiefgreifende Störungen des aquatischen Ökosystems. Die steigende Belastung eines Gewässers führt zu einer Reduktion der Diversität [33]. So haben *Patrick* et al. [34] schon vor längerer Zeit gezeigt, dass die Häufigkeitsverteilung von Kieselalgen durch Verunreinigung verändert wird: die Zahl der beobachteten Arten nimmt ab und es verbleiben wenige Arten, die mit grosser Häufigkeit vertreten sind. Die Änderung der Diversität einer Algenpopulation bei Änderung des Nährstoffangebotes ist mit dem beschriebenen Modell vermutlich noch zum Teil erfassbar. Dazu müssen die in Gl. (11)–(13) enthaltenen Durchschnittswerte für k, K, k' und v_s durch artspezifische Parameter ersetzt werden. Ferner muss der Einfluss der übrigen Nährstoffe miteinbezogen werden. Mit derart erweiterten Modellen gelang es *di Toro* et al. [35] und *Lehman* et al. [36], gewisse Aspekte der Dynamik einer Phytoplankton-Population (z. B. Abfolge von Algenblüten) näherungsweise zu simulieren. Die Konsequenzen einer Diversitäts-Änderung

beim Phytoplankton für Organismen anderer tropischer Stufen sind aber zur Zeit klar ausserhalb der Reichweite unserer Modelle und man ist weiterhin auf qualitative Prognosen angewiesen.

Schliesslich ist zu betonen, dass Nährstoffe und toxische Metalle nicht die einzige Bedrohung unserer Gewässer darstellen. Ein beachtlicher Teil der heute produzierten organischen Verbindungen erweist sich als biologisch schlecht abbaubar und akkumuliert sich als refraktäres C in unseren Gewässern. Die ökologische Bedeutung dieser Verbindungen ist noch schwer überblickbar; es ist aber damit zu rechnen, dass zahlreiche Verbindungen – selbst wenn sie für Einzelorganismen nicht akut toxisch sind – chemotaktische Wirksamkeit entfalten und dadurch die Selbstregulation des aquatischen Ökosystems beeinträchtigen [33].

Wir danken den Herren Dr. *R. Gächter*, Dr. *D. Imboden* und lic. chem. *M. Schweingruber* für Mitteilung unveröffentlichter Ergebnisse. Die Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt (Projekt Nr. 3.354-0.74).

Literatur

1 *H. Bilinski, P. W. Schindler, W. Stumm* und *J. Zobrist:* Vom Wasser *43* (1974) 107.
2 *W. Riesen, H. Gamsjäger* und *P. W. Schindler:* Geochim. Cosmochim. Acta *41* (1977) 1193.
3 *P. Santschi:* Diss. Bern (1975).
4 *M. Schweingruber* und *P. W. Schindler:* Unveröffentlichte Ergebnisse.
5 *G. Bart:* Diss. Bern (1976).
6 *C. R. O'Melia* und *W. Stumm:* J. Coll. Interface Sci. *23* (1967) 437.
7 *M. Bernhard, E. D. Goldberg* und *A. Piro:* in The Nature of Seawater, p. 45, Dahlem Konferenzen, Berlin 1975.
8 *A. Baric* und *M. Branica:* J. Polarog. Soc. *13* (1967) 4.
9 *P. W. Schindler:* Adv. Chem. Series *67* (1967) 196.
10 *W. Stumm* und *J. J. Morgan:* Aquatic Chemistry, Wiley-Interscience, New York 1970.
11 *F. Morel* und *J. J. Morgan:* Env. Sci. Tech. *6* (1972) 58.
12 *W. Stumm* und *H. Bilinski:* in Advances of Water Pollution Research, p. 39, Pergamon Press, Oxford 1973.
13 *W. Schneider, Ch. Anner, D. Hametner, W. Künzi* und *B. Schwyn:* Proc. XVII ICCC, p. 58, Hamburg 1976.
14 *G. Nembrini, J. Buffle* und *W. Haerdi:* J. Coll. Interface Sci. *57* (1976) 327.
15 *R. Gächter* und *O. J. Furrer:* Schweiz. Z. Hydrol. *34* (1972) 41.
16 *J. Zobrist, J. S. Davis* und *H. R. Hegi:* Gas, Wasser, Abwasser *57* (1977) 402.
17 *P. Santschi* und *P. W. Schindler:* Schweiz. Z. Hydrol. (im Druck).
18 *D. M. Imboden* und *W. Stumm:* Chimia *27* (1973) 155.
19 *P. W. Schindler* und *W. Thormann:* Unveröffentlichte Ergebnisse.
20 *A. C. Redfield, B. H. Ketchum* und *F. A. Richards:* in The Sea, Vol. II, Wiley-Interscience, New York 1966.
21 *P. W. Schindler, B. Fürst, R. Dick* und *P. U. Wolf:* J. Coll. Interface Sci. *55* (1976) 469.
22 *H. Hohl* und *W. Stumm:* J. Coll. Interface Sci. *55* (1976) 281.
23 *W. Stumm, H. Hohl* und *F. Dalang:* Croat. Chim. Acta *48* (1976) 491.
24 *P. W. Schindler:* J. Great Lakes Res., Suppl. 1 to Volume *2* (1976) 132.
25 *U. Nyffeler:* Liz. Arbeit, Bern 1975.
26 *L. Minder:* Vierteljahresschrift der Naturforschenden Ges. Zürich (1936) 107.
27 *P. Nydegger:* Beiträge zur Geologie der Schweiz. Hydrologie No. 9 (1957).
28 *H. Ambühl:* Jb. f. Umweltschutz 1973.
29 *D. M. Imboden:* Schweiz. Z. Hydrol. *35* (1973) 29.
30 *D. M. Imboden* und *R. Gächter:* Ecol. Modelling (im Druck).
31 *M. Schweingruber:* Unveröffentlichte Ergebnisse.
32 *P. A. Tschumi:* Gas, Wasser, Abwasser *57* (1977) 245.
33 *W. Stumm:* Naturwiss. *64* (1977) 157.
34 *R. Patrick, R. Hahn* und *M. H. Wallace:* Natl. Acad. Sci. USA *259* (1954) 1.
35 *D. M. di Toro, D. J. O'Connor* und *R. V. Thomann:* Adv. Chem. Ser. *106* (1971) 131.
36 *J. T. Lehman, D. B. Botkins* und *G. E. Likens:* Limnol. Oceanogr. *20* (1975) 343.