

# Ökosystem Brienzersee: Entzug von Nährstoffen durch Adsorption an Schwebstoffen und Kolloiden

## Schlussbericht Teilprojekt F

Beat Müller, Eawag

Kastanienbaum, Dezember 2005



## **Dank**

*Viele Leute haben in diesem grossen und interdisziplinären Projekt mitgearbeitet und zu seinem guten Gelingen beigetragen. Markus Zeh und Johny Wüest haben mit grossem Engagement, fachlichem Durchblick und dem, was man wohl so schrecklich ‚Sozialkompetenz‘ nennt, dafür gesorgt, dass aus all den vielen Einzelteilen und Splittern ein grosses Ganzes geworden ist. Wir haben die Zusammenarbeit geschätzt und genossen! Auch die vorliegende Arbeit wäre nicht möglich geworden, ohne die Hilfe von Ruth Stierli, die mit grosser Geduld immer und immer wieder gemessen und titriert hat, ohne Catherine Hoyle, die hunderte von Extraktionen gemacht hat, ohne Wisi Zwyssig, der auch unter arktischen Bedingungen immer noch die Sedimentfallen wechselte, ohne Mike Sturm, der mit viel Wissen, viel Hilfe und viel Gelassenheit – die manchmal schon nötig war – überall unverzichtbar war, ohne David Finger, der die Übersicht über die Partikelfrachten behielt, ohne René Gächter, der immer alles gelesen und mit Interesse verfolgt hat, und ohne die Heinzelmännchen Hermann Mönch, David Kistler, Michael Meyer und Patrick Leuthold, die viele Splitter zum Schatz zusammengetragen haben. Und was wäre gewesen ohne Christine Vollenweider und Henriette Studer, die bei Wind und Regen über Monate die Aare und die Lutschine beprobt haben!*

*Foto: Christian Rellstab*

# 1 Inhaltsverzeichnis

DANK	2
2 ZUSAMMENFASSUNG	4
3 ZIELSETZUNG	6
4 LITERATURÜBERSICHT	7
4.1 SORPTIONSPARAMETER FÜR PHOSPHAT	7
4.2 LINEARE FREIE ENERGIE-BEZIEHUNG	8
5 PROBENAHMEN UND EXPERIMENTE	9
5.1 FELDMESSUNGEN UND PROBENAHMEN	9
5.2 PORENWASSERANALYSEN	10
5.3 SAUERSTOFF-MIKROPROFILE	10
5.4 ADSORPTIONSEXPERIMENTE	10
5.5 DESORPTIONSEXPERIMENTE	10
5.6 MODELLIERUNG DER P-SPEZIIERUNG MIT CHEMEQL	11
5.7 MODELL DER OBERFLÄCHENADSORPTION	11
5.7.1 Desorption	11
5.7.2 Adsorption	12
5.8 SEQUENTIELLE EXTRAKTION VON PHOSPHAT AUS AQUATISCHEN PARTIKELN	12
5.8.1 Experimentelle Durchführung	13
5.8.2 Reproduzierbarkeit und Genauigkeit der sequentiellen Extraktionsmethode	14
6 ERGEBNISSE UND DISKUSSION	16
6.1 MINERALISIERUNGSPROZESSE IM SEDIMENT DES BRIENZERSEES	16
6.1.1 Porenwasserprofile von Sauerstoff, Nitrat, Sulfat und Phosphat	16
6.1.2 Umsetzung von Kohlenstoff	17
6.1.3 Brutto- und Nettosedimentation von Phosphat	18
6.2 SORPTION VON PHOSPHAT AN PARTIKELOBERFLÄCHEN	19
6.2.1 Geschwindigkeit der Sorptionsgleichgewichte	19
6.2.2 Sorptionsparameter für aquatische Partikel aus dem Brienzersee-Einzugsgebiet	19
6.2.3 Bindungskonstanten	21
6.2.4 Sorptionskapazitäten	21
6.2.5 Sorption und Partikelzusammensetzung	22
6.2.6 Berechnung des Anteils an sorbiertem Phosphat	23
6.3 PHOSPHORSPEZIIERUNG MIT SEQUENTIELLER EXTRAKTION	24
6.4 AUSWIRKUNG AUF DIE PHOSPHATFRACHTEN IM EINZUGSGEBIET	25
6.4.1 Rückhalt von bioverfügbarem P in Stauseen	25
6.4.2 Berechnung der P-Frachten in Aare und Lutschine	26
7 PHOSPHAT-BUDGET FÜR DEN BRIENZERSEE	31
7.1 FRACHTEN VON PARTIKELASSOZIIERTEM PHOSPHAT - SEDIMENTATION	31
7.2 PHOSPHATKONZENTRATIONEN IM BRIENZERSEE	32
7.3 AUSTRAG AUS DEM SEE	33
7.4 ABSCHÄTZUNG DES P-EINTRAGS ANHAND VON GIS-DATEN	33
7.5 ZUFLÜSSE ZUM BRIENZERSEE	34
7.6 BALANZ DES BIOVERFÜGBAREN PHOSPHATS UND FAZIT	35
8 LITERATUR	37

## 2 Zusammenfassung

Die Bilanzierung von bioverfügbarem Phosphat im Brienzersee wird durch die tiefen Konzentrationen und die unterschiedlichen chemischen Formen, in denen dieser Nährstoff vorliegen kann, erschwert. Der Rolle der hohen Partikelkonzentrationen im See und seinen Zuflüssen muss in diesem Zusammenhang besondere Beachtung geschenkt werden. Die vorliegende Arbeit quantifiziert die Wechselwirkungen von suspendierten Partikeln verschiedener Herkunft mit Phosphat in Laborexperimenten, verifiziert die Ergebnisse anhand von Feldmessungen und charakterisiert den Einfluss der Schwebstoffe auf die Verfügbarkeit und das Schicksal von Phosphat. Eine konsistente Phosphat-Bilanz wurde erstellt und die Jahresfracht zum See mit Quervergleichen von fünf unterschiedlichen Datensätzen abgeschätzt.

In der wissenschaftlichen Literatur gibt es nur wenige Arbeiten, welche die Wechselwirkung von Phosphat mit aquatischen Partikeloberflächen quantifizieren. Wir führten dazu Experimente mit natürlichen Partikeln (suspendiertes Material, Sinkstoffe, Sedimente) mit einer eigens dafür entwickelten Methode der passiven Desorption durch und bestimmten **Bindungskonstanten** und **Sorptionskapazitäten**, die als Parameter in einfachen chemischen Gleichgewichtsrechnungen für die Fluss- und Seesituation verwendet werden können. Sie stimmen gut überein mit den wenigen Daten, die aus der Literatur erhältlich sind. **Eine einfache Beziehung erlaubt die Berechnung des partikulären, reversibel sorbierten Phosphatanteils** aus den Messungen von gelöster Phosphat- und Partikelkonzentration.

Die Gehalte von reversibel mit Partikeln verbundenem Phosphat lagen bei 13 mgP/kg für Sedimente aus den hochalpinen Stauseen bzw. um 19 mgP/kg bei Schwebstoffen und Sedimenten aus dem Brienzersee. Daraus berechnen wir einen **jährlichen Rückhalt von ca. 2 t potentiell bioverfügbarem Phosphat in den Stauhaltungen** der Wasserkraftwerke.

Die Einträge von Aare und Lütschine in den Brienzersee wurden mit C-Q-Beziehungen abgeschätzt. Wir errechnen damit, dass die **Aare** in den Jahren 2003/04 im Mittel 4.2 tP/Jahr in den Brienzersee trug, wobei 7.4% reversibel an Partikel gebunden war. Die **Lütschine** hingegen brachte bloss 1.3 tP/Jahr, aber 24.8% davon war mit der Partikelfracht assoziiert.

Aus der Zehrung von Sauerstoff, Nitrat und Sulfat der obersten Sedimentschichten berechnen wir für den ganzen See eine **Netto-Mineralisation von 466 tC/Jahr**, was einer **Netto-Assimilationsrate von 15.7 gC/m<sup>2</sup>Jahr** entspricht. Die Eindringtiefe von Sauerstoff ins Sediment ist mit 24-28 mm sehr gross, Phosphatfreisetzung ist daher aus Ablagerungen, die älter als ein Jahr sind, nicht mehr zu erwarten. Die **Nettosedimentation von Phosphat**, die sich aus der Sauerstoffzehrung allein abschätzen lässt, beträgt etwa 4.7 tP/Jahr, was mit den Messungen an einem datierten Sedimentkern von 5.4 tP/Jahr gut übereinstimmt.

Diese Informationen ermöglichen die Erstellung einer Phosphatbilanz für den Brienzersee. Der Fehler dieser Bilanz kann abgeschätzt werden durch Quervergleiche mit Frachtberechnungen anhand von anderen Methoden. Aus Messungen der Sauerstoffzehrung am Sediment, Phosphat-Gehalt im Sediment (Nettosedimentation) und Abschätzung des Eintrags berechnen wir eine mittlere **jährliche Fracht von bioverfügbarem Phosphat von 7.9 t**.

---

Der Kraftwerksbetrieb führt unter anderem zu einer jahreszeitlich veränderten Wasser- und Geschiebeführung der Aare. Während früher der Abfluss und damit die Partikelfracht im Winter sehr gering waren und die grossen Einträge während der Schneeschmelze im Frühsommer stattfanden, ist ein wesentlicher Teil des Sommerabflusses in den Winter verschoben worden. Dies führt heute trotz einer nur noch halb so grossen Jahresfracht wie früher zu einer höheren Partikelkonzentration und damit zu einer grösseren Trübung des Brienzersees im Winter. Die Zunahme der Wintertrübung bewirkt zwar eine etwas höhere Adsorption von Phosphat an Schwebstoffe und darauf folgender Export aus dem Epilimnion durch Sedimentation. Wichtiger ist jedoch, dass ein grosser Teil der Wasserfracht in dieser Jahreszeit direkt ins Tiefenwasser des Sees gelangt und damit der Algenproduktion im Frühjahr entzogen wird. Die abiotische Adsorption von gelöstem Phosphat an Schwebstoffe und nachfolgende Sedimentation spielt im Vergleich zu biologischen Prozessen der Assimilation und Absinken der Algen eine untergeordnete Rolle.

### 3 Zielsetzung

Jährlich werden um die 300 kt Erosionsmaterial in Form von Schwebstoffen und Kolloiden in den Brienzersee eingetragen. Diese stammen praktisch ausschliesslich von den Gletscherfeldern des Einzugsgebiets. Durch die hydroelektrische Nutzung der Aare hat sich der Jahresverlauf der feinen Schwebstofffracht verlagert – es werden im Vergleich zur unbeeinträchtigten Situation von vor dem Kraftwerksbetrieb grössere Mengen im Winter und kleinere Mengen im Sommer eingetragen. Die saisonale Dynamik ist seit dem Kraftwerksbetrieb weit weniger ausgeprägt als früher. Im Gegensatz zu natürlichen hydrologischen Bedingungen gelangen diese feinen Schwebstoffe heute vermehrt auch im Winter in den See. Es stellt sich die Frage, ob dieser veränderte Partikelhaushalt einen Einfluss auf die biologische Verfügbarkeit des limitierenden Nährstoffs Phosphat und damit auf die biologische Produktivität hat.

Phosphat hat eine starke Affinität zu Eisenoxid-Oberflächen, was man sich u.a. bei der Phosphatfällung in der Abwasserreinigung zu Nutze macht. Die Wechselwirkung mit anderen mineralischen oder organischen Oberflächen ist jedoch wesentlich geringer und experimentell schwer zugänglich. In aquatischen Systemen mit kleinen Konzentrationen von suspendierten Partikeln werden Effekte gewöhnlich als vernachlässigbar beurteilt. In einem Gewässer mit periodisch grossen Schwebstofffrachten wie Aare und Lütchine und Phosphatkonzentrationen nahe der analytischen Nachweisgrenze können Sorptionseffekte das Nährstoffbudget des Sees markant beeinflussen, sei es (a) beim Rückhalt von P zusammen mit dem Erosionsmaterial in den Stauseen, (b) indem bei Messungen des gelösten P in den Flüssen der reversibel sorbierte, partikuläre Anteil verpasst wird, und (c) beim Rückhalt im Sediment des Brienzersee.

Um die Wechselwirkung zwischen dem freien, algenverfügbaren P in der Wassersäule mit den Schwebstoffen im Brienzersee quantitativ zu erfassen sowie die frühdiagenetischen Prozesse im Sediment in Bezug auf die P-Freisetzung zu charakterisieren, wurden im Teilprojekt F die folgenden Untersuchungen durchgeführt:

- **Literatursuche** nach quantitativen Daten über das Sorptionsverhalten von freiem Phosphat mit natürlichen Partikeln in Oberflächengewässern und Zusammenstellung von Bindungskonstanten ( $\log K$ -Werte) und maximalen Sorptionskapazitäten ( $\Gamma_{\max}$ ).
- **Bestimmung von  $\log K$  und  $\Gamma_{\max}$**  von natürlichen Schwebstoffen aus Sedimentfallen und Oberflächensedimenten von Stauseen und Brienzersee sowie von suspendierten Stoffen von Aare und Lütchine (Laborexperimente zur Titration von Partikeln mit freiem Phosphat).
- **Modellierung der Phosphat-Speziierung** für die Verteilung zwischen partikulärer und gelöster Phase in den Zuflüssen und Korrektur der P-Frachten.
- **Analyse der Bindungsformen** von Phosphat im Sediment anhand von sequentieller Extraktion.
- Bestimmung der durch die feinen Partikel bedingten **Nettosedimentation von P**, welche somit der biologischen Produktion entzogen werden.

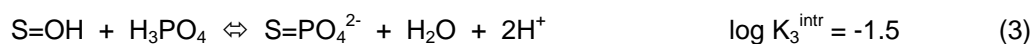
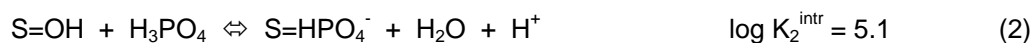
- **Charakterisierung postsedimentärer Prozesse** wie Remobilisierung, Transport und Freisetzung von Phosphat aus den Sedimenten anhand von Porenwasseranalysen.
- Bestimmung der **Sauerstoffzehrung** des frischen Sediments anhand der Konzentrationsgradienten im Porenwasser. Die dazu nötige **Primärproduktion** wird auf den gesamten See hochgerechnet und mit der *in situ* Produktion (Teilprojekt C) verglichen.

## 4 Literaturübersicht

### 4.1 Sorptionsparameter für Phosphat

In Gewässern suspendierte Partikel können gelöste Ionen und Moleküle durch Oberflächensorption binden und so ihre Aktivität erniedrigen und ihr Schicksal beeinflussen (Müller and Sigg, 1990). Dies ist gut untersucht und quantifiziert für viele Kationen, jedoch nur für wenige Anionen, da diese meist nur unspezifische und schwache Adsorption zeigen (Stumm, 1992). Ausserdem sind für die meisten Untersuchungen gut definierte mineralische Partikel wie zB. Eisenoxide verwendet worden (Dzombak und Morel, 1990), und **nur sehr wenige Arbeiten vergleichen natürliche aquatische Schwebstoffe** sehr heterogener Zusammensetzung (Müller und Duffek, 2001).

Sigg und Stumm (1981) untersuchten die Adsorption von Phosphat auf Goethit und quantifizierten die Wechselwirkung mit einem einfachen Modell, das inner-sphärische Oberflächenkomplexe der folgenden Stöchiometrie annahm:



Dazu kamen noch zwei zusätzliche Konstanten für bidentate Oberflächenkomplexe. Die Konstanten sind intrinsisch, dh. ihr Wert bezieht sich auf die ungeladene Oberfläche und enthält keine elektrostatischen Wechselwirkungen. Diese Konstanten stimmen gut überein mit den Werten  $\log K_n^{\text{intr}}$  von 9.59, 3.69, and -3.98, die von Dzombak und Morel (1990) für die Adsorption von Phosphat auf Fe-oxyhydroxid ausgewählt worden sind. Ioannou and Dimirkou (1997) bestimmten die Sorption von Phosphat auf das Schichtsilikat Kaolinit mit  $\log K_1^{\text{intr}} = 9.96$ ,  $\log K_2^{\text{intr}} = 4.78$  and  $\log K_3^{\text{intr}} = -0.87$ . Millero et al. (2001) erarbeiteten eine konditionelle Sorptionskonstante für Phosphat auf Aragonit von  $\log K_{\text{cond}} = 5.02$  bei 15 °C und Salinität = 0.

Diese Werte wurden für homogene Mineraloberflächen von Fe, Al/Si und Ca bestimmt. Die Schwebstoffe und Sedimente, sowohl der Stauseen wie des Brienzersees, bestehen hauptsächlich aus Tonmineralien und enthalten nur sehr wenig organischen Kohlenstoff oder Eisenoxide. Für diese stark mineralischen, aquatischen Partikel kann die Bindungskonstante von Ioannou und Dimirkou (1997) eine gute Näherung sein. Die Bindungskapazitäten (die Menge Phosphat, die von einer bestimmten Menge Partikel gebunden werden kann) hängen allerdings stark von der spezifischen Oberfläche und

deren Bedeckung mit organischem Material sowie von anderen oberflächenaktiven Ionen im Wasser ab. Wir erachteten es daher als **notwendig, entsprechende Sorptionsparameter mit Partikeln aus den betreffenden Gewässern in eigenen Experimenten zu bestimmen.**

## 4.2 Lineare Freie Energie-Beziehung

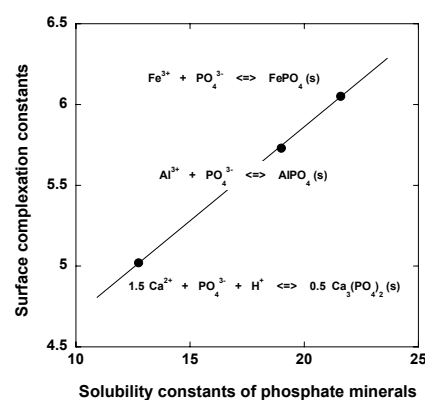
Es besteht ein aufschlussreicher Zusammenhang zwischen den Sorptionskonstanten und den sorbierenden Mineralien, der im Folgenden erläutert werden soll:

Zuerst müssen die Konstanten der Literatur untereinander (siehe Kap. Literaturzusammenfassung) und mit denen unserer Experimente vergleichbar gemacht werden. Beim pH von natürlichem Oberflächenwasser von 8.4 dominiert die  $\text{HPO}_4^{2-}$ -Spezies und damit der Prozess in Gleichung (2). Die anderen hypothetischen Oberflächenkomplexe sind in diesem pH-Bereich vernachlässigbar. Um die obigen Konstanten vergleichbar zu machen, berechnen wir daher anhand der Konstanten der Reaktion (2) und dem pH von 8.4 sog. **konditionelle Konstanten**, welche unter den vorgegebenen Bedingungen gültig sind und dann sehr einfach angewandt werden können. Sie gelten für pH 8.4 und Ionenstärke Null in der Form



Für die Sorption von Phosphat auf Goethit und Kaolinit gelten dann  $\log K_{\text{Goethite}}^{\text{cond}} = 6.05$  und  $\log K_{\text{Kaolinit}}^{\text{cond}} = 5.73$ . Mit dieser Form ist auch die Sorptionskonstante von Millero et al. (2001) von Phosphat auf Aragonit,  $\log K_{\text{Aragonit}}^{\text{cond}} = 5.02$ , vergleichbar.

Wir finden eine ‚Lineare Freie Energie-Beziehung‘ zwischen den Sorptionskonstanten und den Löslichkeitsprodukten der reinen Mineralien von Phosphat und Kation, die in Figur 1 dargestellt ist (Müller et al., subm.). Diese Korrelation zwischen den Logarithmen der Sorptionskonstanten und den Löslichkeitsprodukten der entsprechenden Phosphatminerale weist auf den innersphärischen Bindungscharakter des adsorbierten Phosphats hin.



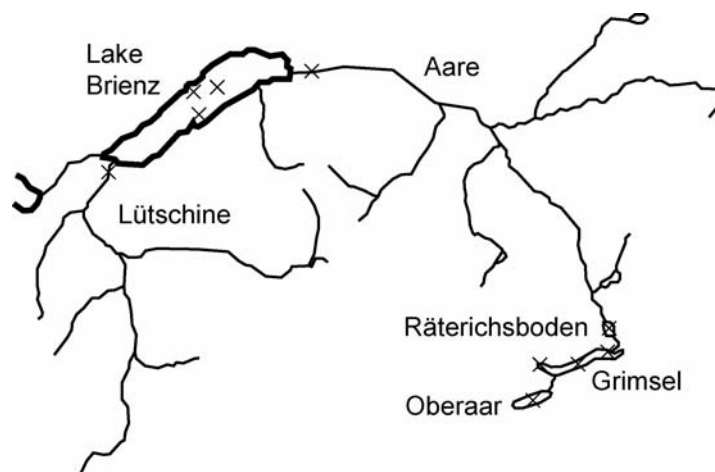
**Figur 1:** Lineare Beziehung zwischen den Oberflächenkomplexbildungskonstanten mit Goethit, Kaolinit und Calcit und den Löslichkeitsprodukten der Phosphat-Mineralien  $\text{FePO}_4$  (amorph; Krauskopf, 1979),  $\text{AlPO}_4$  (Berlinit) und  $\text{CaHPO}_4$  (alpha; beide Lindsay, 1979).



## 5 Probenahmen und Experimente

### 5.1 Feldmessungen und Probenahmen

Figur 2 zeigt eine Karte der Probenahmeorte. Schwebstoffe, Sedimentfallenpartikel und Sedimente, welche für Sorptionsexperimente verwendet wurden, sind in Tabelle 1 aufgelistet. Die Proben wurden gefriergetrocknet gelagert. Drei Probenahmen wurden für Porenwasseranalysen und Messung von Mikroprofilen durchgeführt: 14. Apr. 04 (SRP,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) 6. Mai 04 und 30. Nov. 04 ( $\text{O}_2$ , pH, SRP,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ).



**Figur 2:** Karte des Brienzersees und seines Einzugsgebiets mit Aare, Lütschine und den Stauseen des Grimselgebiets. Probenahmeorte sind mit Kreuzen bezeichnet.

**Tabelle 1:** Probenahmestellen und Daten, Tiefen und Positionen von Sedimenten und Schwebstoffen, welche für Sorptionsexperimente verwendet wurden.

Name	Herkunft	Datum / Exposition / Position
Grimsel Zufluss	Grimsel Sediment, 3 m Tiefe, Zufluss	8.10.2003
Grimsel Center	Grimsel Sediment, 80 m Tiefe, Center	8.10.2003
Grimsel Abfluss	Grimsel Sediment, 45 m Tiefe, Abfluss	8.10.2003
Räterichsboden	Räterichsboden Sediment	27.5.2004
Oberaarsee	Oberaar Sediment	8.10.2003
BR03-1 50m	Brienzersee, Sedimentfalle, 50 m	20.6. - 21.8.2003
BR03-2 50m	Brienzersee, Sedimentfalle, 50 m	25.8. - 21.10.2003
BR03-1 255m	Brienzersee, Sedimentfalle, 255 m	12.5. - 21.8.2003
BR03-2 255m	Brienzersee, Sedimentfalle, 255 m	25.8. - 21.10.2003
BR04 20m (0-0.5)	Brienzersee, Sediment 20 m, 0-0.5 cm	6.5.2004 Pos. 640895/173967*
BR04 20m (9-10)	Brienzersee, Sediment 20 m, 9-10 cm	6.5.2004 Pos. 640895/173967*
BR04 212m (0-0.5)	Brienzersee, Sediment 212 m, 0-0.5 cm	6.5.2004 Pos. 641150/174850*
BR04 212m (9-10)	Brienzersee, Sediment 212 m, 9-10 cm	6.5.2004 Pos. 641150/174850*
Aare	Partikel während Hochwasser	Mai 2005
Lütschine	Partikel während Hochwasser	Mai 2005
Lütschine	Partikel während Hochwasser	Juli 2005

\* Positionen in Swiss Grid Koordinaten

## 5.2 Phosphat-Speziierung und Analytik

Für die Bestimmung von gelöstem, anorganischem Phosphat (SRP) wurde die Wasserprobe zuerst mit einem 0.45 µm Membranfilter filtriert und mit der Molybdänblau-Methode (DEW) analysiert. Dabei muss bedacht werden, dass eventuell kolloidal gebundenes P durch den Filter nicht zurückgehalten und die Partikel vom stark sauren Reagens zum Teil aufgelöst werden (Sinaj et al., 1998). Gelöstes, organisch gebundenes P (DOP) wird durch oxidativen Aufschluss mit  $K_2S_2O_8$  und Autoklavierung bei 130 °C analytisch zugänglich gemacht. DOP wird als Differenz zwischen gesamt gelöstem P und anorganischem (und kolloidalem) P berechnet. Für die Bestimmung von Gesamt-Phosphat (TP) wurde die unfiltrierte Probe mit dem obigen Aufschluss behandelt.

Für die extrem niedrigen Konzentrationen ist die P-Analytik für den Bereich <20 µgP/l optimiert worden. Die Eichkurve wurde mit Standards von 1, 2, 5, 10 und 20 µg/l erhoben. Die Nachweisgrenze beträgt 0.3 µg/l, die Reproduzierbarkeit  $\pm 0.2$  µg/l (bestimmt nach Skoog et al., 1996).

## 5.3 Porenwasseranalysen

Porenwasser wurde in einer vertikalen räumlichen Auflösung von 5 mm in den obersten 10 cm der Sedimente Nr. 7-10 durch schonende Filtration des Sediments sofort nach den Probenahmen am Ufer gewonnen. SRP, Nitrat, Sulfat, gelöstes Eisen sowie Chlorid wurden mit analytischen Standardmethoden bestimmt.

## 5.4 Sauerstoff-Mikroprofile

Je zwei räumlich hochaufgelöste Sauerstoffprofile (10 µm, vertikal) wurden an frischen Sedimentkernen unmittelbar nach der Entnahme am Seeufer gemessen. Dazu wurde eine Optode (PreSens, Regensburg), Steuergerät (MicroxTX3), Mikromanipulator (Newport Instruments) über einen Laptop gesteuert (LabView) und die Daten aufgezeichnet.

## 5.5 Adsorptionsexperimente

Alle Partikelproben wurden suspendiert und in verschiedenen Verhältnissen mit Phosphatlösungen und einem Medium von 1 mmol/l  $HCO_3^-$  inkubiert, wobei sich ein pH von 8.6 einstellte. Die Suspensionen wurden 40-70 Std. auf einem Drehtisch kopfüber rotiert. Nach der Separierung wurde der Anteil des nicht sorbierten P bestimmt und anhand eines Modells die aktuell sorbierte P-Menge, die maximale Sorptionskapazität sowie die chemische Bindungsenergie bestimmt.

## 5.6 Desorptionsexperimente

Diese wurden nach demselben Prinzip durchgeführt wie die Adsorptionsexperimente, jedoch wurden die Partikelproben ohne zusätzliches Phosphat nur mit Medium verdünnt (1 mmol/l  $HCO_3^-$ ).

## 5.7 Modellierung der P-Speziierung mit ChemEQL

Die Sorption wurde in ein chemisches Speziierungsmodell integriert (<http://www.eawag.ch/research/surf/forschung/chemeql.html>) und die Verteilung von P zwischen Partikel und Brienzerseewasser mit durchschnittlicher Zusammensetzung berechnet.

## 5.8 Modell der Oberflächenadsorption

Das folgende einfache Modell dient als Grundlage zur Auswertung der Laborexperimente. Mit seiner Hilfe wird die Adsorption von Phosphat an partikuläre Oberflächen – auch im Feld – beschrieben. Durch die Annahmen von konstantem pH, konstanter Zusammensetzung der Partikel sowie der Hauptionen der Lösung, ähnlichem Konzentrationsbereich von Phosphat und Vernachlässigung elektrostatischer Wechselwirkungen, die u.U. bei Oberflächenadsorptionen eine Rolle spielen können, erhalten wir konditionelle Konstanten  $K_n$ , die für die gegebenen Bedingungen einfach anwendbar sind. Der Sorptionsprozess wird mit einer Langmuir-Isotherme beschrieben, indem angenommen wird, dass eine bestimmte Menge Oberflächenbindungsstellen  $\Gamma$  mit Phosphat in einer konstanten Stöchiometrie komplexiert wird (Stumm and Morgan, 1996).

Um die Sorption detaillierter beschreiben zu können und einerseits zu erfahren, wieviel remobilisierbares Phosphat aktuell an den Partikeln sorbiert ist, und andererseits wieviel die Partikel maximal aufnehmen können, wurden zwei verschiedene Typen von Experimenten durchgeführt und mit den unten dargestellten Modellen quantifiziert.

### 5.8.1 Desorption

Wir formulieren die Sorption als einfaches chemisches Gleichgewicht, das mit der konditionellen Konstanten  $K_n$  definiert ist:



$$K_n = \frac{[\equiv SP]}{[\equiv S][P]} \quad (5)$$

$\equiv S$  bezeichnet dabei eine Bindungsstelle an der Partikeloberfläche und  $\equiv SP$  ein an die Partikeloberfläche sorbiertes Phosphat-Ion. P als auch der Index n stehen für SRP, DOP oder TP, der Summe von beiden, je nachdem, ob das nach der Einstellung des Sorptionsgleichgewichts filtrierte Phosphat direkt photometrisch gemessen (-> SRP) oder zuerst oxidativ aufgeschlossen wird (-> TP).

$TP_n$  bezeichnet die Summe aller in der Suspension vorhandener Formen von Phosphat, also:

$$TP_n = [P] + [\equiv SP], \quad (6)$$

Die Summe aller Oberflächenbindungsstellen,  $A\Gamma_n$  ist

$$A\Gamma_n = [\equiv S] + [\equiv SP], \quad (7)$$

dabei ist  $A$  die Partikelkonzentration in g/l und  $\Gamma$  die Konzentration der Bindungsstellen in mol/g Partikel.

Da wir bei diesen Desorptionsexperimenten die aktuelle Menge des desorbierbaren Phosphats bestimmen wollen, wird die totale Anzahl Oberflächenstellen der gesamten desorbierbaren Phosphatmenge gleichgesetzt:

$$A\Gamma_n = TP_n \quad (8)$$

Gleichungen 6 to 8 werden kombiniert und umgeformt um die folgende Funktion zu erhalten:

$$\frac{A}{[P]} = \frac{1}{\Gamma_n} + \frac{K_n[P]}{\Gamma_n} \quad (9)$$

Dies ist eine Geradengleichung. Sie erlaubt nach Auftragen der experimentellen Werte für die Partikelsuspension  $A$  und der freien P-Konzentration durch Berechnung von Achsenabschnitt und Steigung die Bestimmung der zwei Parameter  $K_n$  und  $\Gamma_n$ .

### 5.8.2 Adsorption

Adsorptionsexperimente bestanden aus Sets von 12 Proben mit abnehmender Partikelkonzentration (5 – 2.25 g/l) und simultan zunehmenden P-Konzentrationen (2.5 – 17  $\mu\text{mol/l}$ ). Sie ermöglichten die Bestimmung von maximaler P-Sorptionskapazität  $\Gamma_{\max}$ , und der Bindungskonstanten  $K_{\max}$  für hohe  $TP_n$  Konzentrationen. Die maximal vorhandene Menge Sorptionsstellen beträgt

$$A\Gamma_{\max} = [\equiv S] + [\equiv SP] \quad (10)$$

Einsetzen in Gl. (5) und Umformung ergibt

$$\frac{A[P]}{[\equiv SP]} = \frac{1}{K_{\max}\Gamma_{\max}} + \frac{[P]}{\Gamma_{\max}} \quad (11)$$

Aus dem linearen Fit experimenteller Daten berechnen sich  $\Gamma_{\max}$  und  $K_{\max}$ .

## 5.9 Sequentielle Extraktion von Phosphat aus aquatischen Partikeln

Zur chemischen Charakterisierung des partikulären Phosphats wurde die sequentielle Extraktion nach Ruban et al. (1999) angewendet. Sie erlaubt aufgrund der chemischen Reaktivität die (qualitative) Unterteilung des Phosphats in

- NaOH-P:** Leicht und daher reversibel an Partikel gebundenes P (haupts. an Eisenoxide)
- HCl-P:** Mit Ca verbundenes (apatitisches) und daher nur schwer verfügbares P
- IP:** Partikuläres, anorganisch gebundenes P
- OP:** Partikuläres, organisch gebundenes P
- conc HCl-P (TP):** Die Summe aller aufschliessbarer Formen von P.

### 5.9.1 Experimentelle Durchführung

Die sequentielle Extraktion nach Ruban et al. (1999) dauert 4 Tage für eine Probenserie (6 Proben und 2 Referenzproben). Zur Verifikation der Reproduzierbarkeit wurden mit einem Standard-Referenzsediment (IRMM 2001 und BCR-648, Hoyle, 2004) 6 identische Extraktionen durchgeführt. Die Reproduzierbarkeit betrug 8.6%. Die Genauigkeit erreichte 90% der Angaben des Referenzmaterials (siehe Kap. 5.8.2, Tabelle 2).

Für die sequentielle Extraktion wurden je 200 mg gefriergetrocknete Partikel aus Sedimentfallen und Sedimenten des Brienzersees sowie Sedimente von Grimsel- und Räterichsbodensee in zwei 50ml Polypropylen-Zentrifugenröhrchen und einen Porzellantiegel eingewogen.

- ad. a: Zur Bestimmung des **leicht extrahierbaren P (NaOH-P)** wurden zu 200 mg Probe in einem Zentrifugenröhrchen 20 ml 1 M NaOH gegeben. Die Probe wurde 16 Std geschüttelt und danach für 15 Minuten mit 2000 rpm zentrifugiert. Aus dem Rückstand wurde HCl-extrahierbares P bestimmt (siehe unten). 10 ml des Überstands wurde in ein anderes Zentrifugenröhrchen transferiert und 4 ml 3.5 M HCl beigelegt. Die Lösung wurde 20 Sekunden heftig geschüttelt und über Nacht offen stehen gelassen. Zentrifugation für 15 Minuten mit 2000 rpm und Analyse des Phosphats im Überstand.
- ad. b: Der Rückstand nach der ersten Zentrifugation (oben) wurde zur Bestimmung des **HCl-extrahierbaren P** verwendet. Er wurde zweimal mit 12 ml 1 M NaCl gewaschen (5 min Schütteln und 15 min mit 2000 rpm Zentrifugieren). Der Überstand wurde jeweils verworfen. Zum Rückstand wurden 20 ml 1 M HCl gegeben, die Probe über Nacht geschüttelt und 15 min mit 2000 rpm zentrifugiert. Im Überstand wurde Phosphat bestimmt.
- ad. c: Im anderen Zentrifugenröhrchen wurden **IP und OP** bestimmt. Dazu wurden 20 ml 1 M HCl zugegeben, über Nacht geschüttelt, zentrifugiert und der Überstand als anorganischer Phosphor interpretiert.
- ad. d: **OP:** Der Rückstand (von ad. c) wurde zweimal mit 12 ml Nanopur-Wasser gewaschen (5 min aufgeschüttelt, zentrifugiert und der Überstand verworfen). Der Rückstand wurde in einem Trockenschrank bei 80 °C getrocknet. Die Probe wurde danach im Porzellantiegel drei Stunden bei 450 °C in einem NaberTherm Muffelofen kalziniert, die abgekühlte Asche in ein 50 ml Polypropylen-Zentrifugenröhrchen transferiert und 20 ml 1 M HCl zugegeben. Die Probe wurde 16 Std geschüttelt und danach für 15 Minuten mit 2000 rpm zentrifugiert. Das im Überstand bestimmte Phosphat wird als OP interpretiert.
- ad. e: Für das gesamte extrahierbare P (conc HCl-P) wurde die Probe im Porzellantiegel drei Stunden bei 450 °C in einem NaberTherm Muffelofen kalziniert. Die abgekühlte Asche wurde in ein 50 ml Polypropylen-Zentrifugenröhrchen transferiert und 20 ml 3.5 M HCl zugegeben. Die Probe wurde 16 Std geschüttelt und danach für 15 Minuten mit 2000 rpm zentrifugiert. Das im Überstand bestimmte Phosphat wird als TP interpretiert.

### 5.9.2 Reproduzierbarkeit und Genauigkeit der sequentiellen Extraktionsmethode

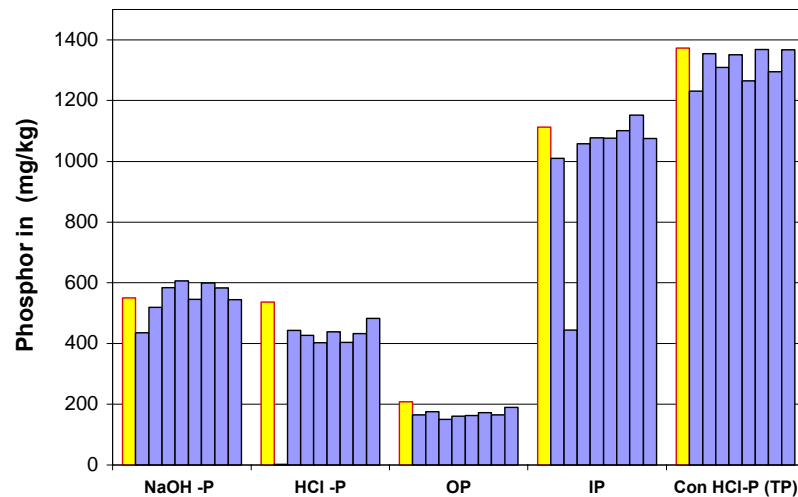
Zur Validierung der Methode der sequentiellen Extraktion wurde ein kommerzielles Referenzsediment (BRC-684, European Commission Community Bureau of Reference – Joint Research Centre, Institute for Reference Materials and Measurements) verwendet. Die Spezifikationen für das Material sind in Tabelle 2 gegeben, dazu die Ergebnisse unserer acht Experimente und die entsprechenden Standardabweichungen. Die Abweichungen unserer Analysen waren sehr gering für das reversibel gebundene, das anorganische und das gesamte Phosphor. Abweichungen bestanden beim Ca-assoziierten (HCl-extrahierbaren) und beim organischen Phosphor. Auch die Wiederholbarkeiten der Experimente lagen im selben Bereich wie die Referenzwerte (Tabelle 2). Dies zeigt eine zuverlässige Qualität unserer Analysen (Hoyle, 2004).

**Tabelle 2:** Zertifizierte Werte (IRMM 2001) des Referenzsediments BCR-684 und die Mittelwerte und Standardabweichungen unserer sechsfach wiederholten Experimente.

Element	Referenzwert mg/kg		Experiment mg/kg		% Differenz Zertif. vs. Exp.
	Wert	Stdev.	MW	Stdev.	
<b>Reversibel gebundener P</b> (NaOH-extrahierbarer P)	550	21	552	59	1%
<b>Ca-assoziiertes P</b> (HCl-extrahierbarer P)	536	28	433 <sup>1</sup>	30	21%
<b>IP</b> (Anorganischer P)	1113	24	1079 <sup>1</sup>	46	4%
<b>OP</b> (Organischer P)	209	9	168	10	20%
<b>TP</b> (Conc. HCl- extrahierb. P)	1373	35	1318	55	4%

<sup>1</sup> Je ein Ausreisser wurde für die Mittelwertsberechnung nicht berücksichtigt, ist aber in Figur 3 dargestellt.

Die sechs Einzelwerte, aus denen die Mittelwerte in Tabelle 2 berechnet wurden, sind in Figur 3 dargestellt. Sie wurden aus insgesamt 8 Extraktionsserien mit je Duplikaten oder Triplikaten bestimmt. Die schwarzen Balken stellen die zertifizierten Werte dar, die leeren Balken die experimentellen Ergebnisse.



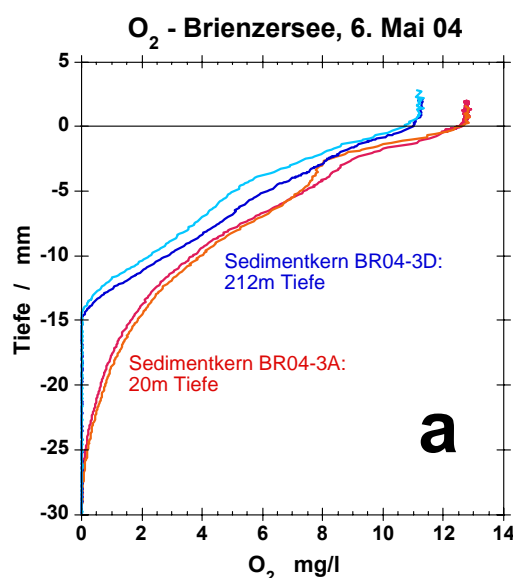
**Figur 3:** Ergebnisse der 4 Fraktionen aus der sequentiellen Phosphor-Extraktion des Referenzsediments (BCR-684), sowie Gesamtposphor. Gelb die nach Zertifikat zu erwartenden Werte (IRMM 2001), blaue Balken die 8 Repetitionen.

## 6 Ergebnisse und Diskussion

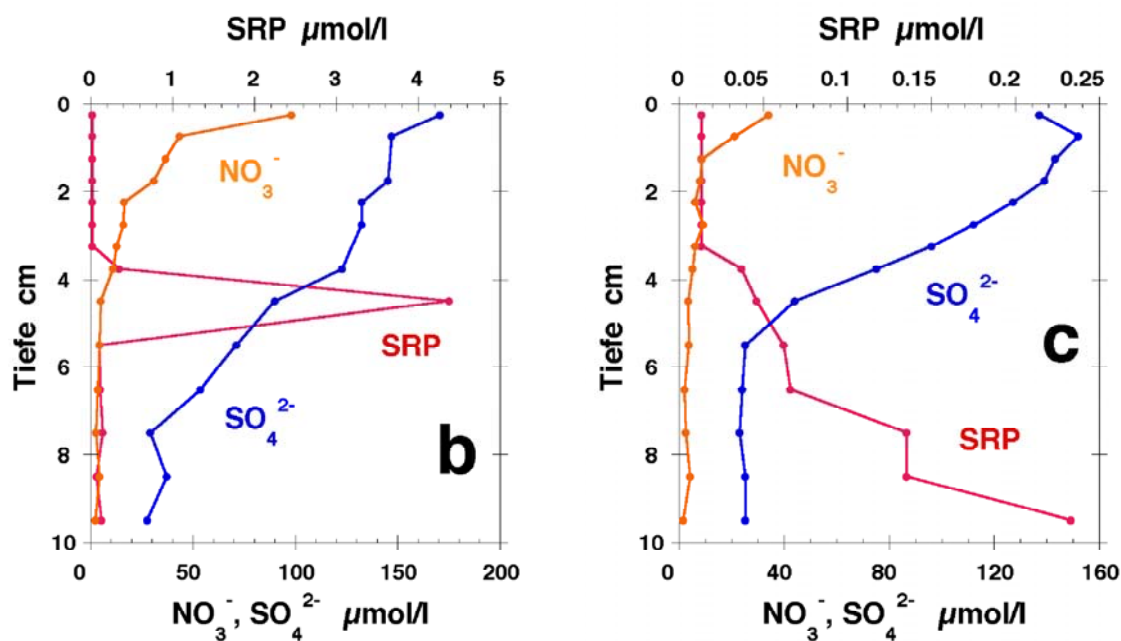
### 6.1 Mineralisierungsprozesse im Sediment des Brienzersees

#### 6.1.1 Porenwasserprofile von Sauerstoff, Nitrat, Sulfat und Phosphat

Die Mikroprofile von **Sauerstoff** ( $O_2$ ) im Porenwasser von zwei Brienzersee-Sedimenten vom Mai und November 2004 von einer kleinen Schulter vor Iseltwald aus 20 m und weiter draussen aus 212 m Tiefe zeigten die ausserordentlich grosse Eindringtiefe von  $O_2$  von bis zu 28 mm (Figur 4a). Die  $O_2$ -Flüsse, die aus dem Verlauf der Porenwasser-Profile berechnet werden können (Müller und Wehrli, 1998) sind mit  $3.5 - 4.2 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  sehr klein (Tabelle 3) und typisch für ultra-oligotrophe Seen wie zB. den Baikalsee (Müller et al., 2005). Vertikal versetzt werden nach dem Verschwinden von  $O_2$  nun auch die nächsten Oxidationsmittel in der thermodynamischen Redoxreihe, **Nitrat** ( $NO_3^-$ ) und danach **Sulfat** ( $SO_4^{2-}$ ), im tieferen Sediment gezehrt (Figur 4b, c). Die Flüsse betragen  $0.23-0.26 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  für Nitrat und  $0.13-0.18 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  für Sulfat. Die Zonen sind schmaler im Sediment grösserer Tiefe, da hier die Sedimentationsrate grösser ist. Hier sind auch die Konzentrationen von Nitrat (nicht aber von Sulfat) um etwa 50 % geringer. Die Konzentrationen von gelöstem **Eisen** waren sehr gering und keine verlässlichen Messungen möglich. Markant ist im 20 m-Kern zu sehen, wie in einer schmalen Zone von 1 cm im Porenwasser **Phosphat** mit einer Konzentration von  $140 \mu\text{gP/l}$  zu finden ist (Figur 4b): Vermutlich wird hier, genau in der Zone, in welcher Sauerstoff verschwindet, eisengebundenes Phosphat durch die Reduktion von Fe(III) freigesetzt. Das nun im Porenwasser nach oben diffundierende Phosphat gelangt jedoch nicht ins Tiefenwasser des Sees, sondern wird in der oxischen Zone des Sediments wieder vollständig gebunden. Das Sediment setzt nur Phosphat frei unmittelbar an der Oberfläche, wo frisch sedimentiertes organisches Material mit Sauerstoff mineralisiert wird, nicht aber aus tieferen Sedimentschichten.







**Figur 4:** Porenwasserprofile vom 6. Mai 2004 von a.) Sauerstoff, Doppelbestimmungen mit Mikro-Optoden, b.) Nitrat, Sulfat und Phosphat der Sedimente von 20 m und c.) 212 m Seetiefe.

Die grosse Eindringtiefe von Sauerstoff ins Sediment bestätigt frühere Messungen und zeigt, dass die Versorgung des Sediments mit Sauerstoff ausserordentlich gut ist. Es ist daher **nicht anzunehmen, dass ein reduzierendes Sediment die Entwicklung des Fischlaichs verhindert**, wie das in den eutrophierten Mittellandseen der Fall ist.

**Tabelle 3:** Flussraten von  $O_2$ ,  $NO_3^-$  and  $SO_4^{2-}$  ins Sediment, und Eindringtiefen von  $O_2$ .

Datum	Dimension	May 6, 2004		Nov 30, 2004	
Tiefe	m	20	212	20	210
$O_2$ -Fluss	$mmol\ m^{-2}d^{-1}$	3.6	3.5	3.5	4.2
$O_2$ -Eindringtiefe	mm	24.5	16.5	28	13.2
$NO_3^-$ -Fluss	$mmol\ m^{-2}d^{-1}$	0.12	0.26	0.13	0.23
$SO_4^{2-}$ -Fluss	$mmol\ m^{-2}d^{-1}$	0.10	0.18	0.09	0.13

### 6.1.2 Umsetzung von Kohlenstoff

Die Porenwasserprofile der Oxidationsmittel zeigen eine klassische räumliche Abfolge von Sauerstoffzehrung, Denitrifikation und Sulfatreduktion (Figur 4). Die mittleren Zehrungsraten (berechnet anhand der Messungen in 212 m Tiefe, Tabelle 3) aufgerechnet für den gesamten See betragen für Sauerstoff 1230 t/a, für Nitrat 40 t/a und für Sulfat 220 t/a.

Nach Redfield werden mit 138 Äquivalenten  $O_2$  106 Äquivalente  $C_{org}$  umgesetzt, mit 100 Teilen Nitrat 125 Teile  $C_{org}$  oder mit einem Teil Sulfat 2 Teile  $C_{org}$ . Mit der Summe der gemessenen Oxida-

tionsmittel werden also jährlich  $15.7 \text{ gC/m}^2$  mineralisiert. Das ergibt eine **Netto-Mineralisation im Sediment von 466 tC/Jahr**. Die Fixierung von 466 tC/Jahr entspräche einer Netto-Assimilationsrate von  $15.7 \text{ gC/m}^2 \text{ Jahr}$  (Tabelle 4). Allerdings überschätzt diese Zahl die Netto-Assimilationsrate markant, da ein grosser Teil des im Sediment mineralisierten organischen Materials nicht in der photischen Schicht im See entstanden sondern mit Trübestömen aus dem Einzugsgebiet eingetragen wurde. Die **Netto-Assimilationsrate** muss also  **$<15.7 \text{ gC/m}^2 \text{ Jahr}$**  sein.

**Tabelle 4:** Mit den gemessenen Oxidationsmitteln (Ox) umgesetzte Mengen an org. Kohlenstoff ( $C_{\text{org}}$ ) und Phosphat durch Mineralisation von sedimentiertem organischem Material. Es wurden Mittelwerte der Messungen vom Mai und November 04 aus 212 m Tiefe verwendet.

	Fluss Ox $\text{mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$	Ox : $C_{\text{org}}$	C-mineralis $\text{mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$	P-mineralis $\text{mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$
$\text{O}_2$	3.85	0.77	2.96	0.028
$\text{NO}_3^-$	0.245	1.25	0.31	0.003
$\text{SO}_4^{2-}$	0.155	2	0.31	0.003
<b>Summe</b>			3.58	0.034
Molgewicht			12	31
Seeoberfläche [ $\text{km}^2$ ]			29.8	29.8
Mineralisation [ $\text{g/m}^2/\text{a}$ ]			15.7	0.38
<b>Mineralis. ganzer See [t/a]</b>			<b>466</b>	<b>11.4</b>

Die Messungen von Bossard et al. (2005) ergeben für die direkten Messungen der Primärproduktion im Brienzersee im Jahr 2003 ebenfalls eine sehr kleine mittlere **Brutto-Assimilation von  $66 \text{ gC/m}^2 \text{ Jahr}$**  (Gesamte Assimilation im Epilimnion). Dies stimmt gut mit der Netto-Export Rate überein (die Menge an  $C_{\text{org}}$ , die aus der trophischen Zone ins Hypolimnion ausgetragen wird), da die ‚Recycling-Effizienz‘ für oligotrophe Seen bei 6 bis 7 liegt.

### 6.1.3 Brutto- und Nettosedimentation von Phosphat

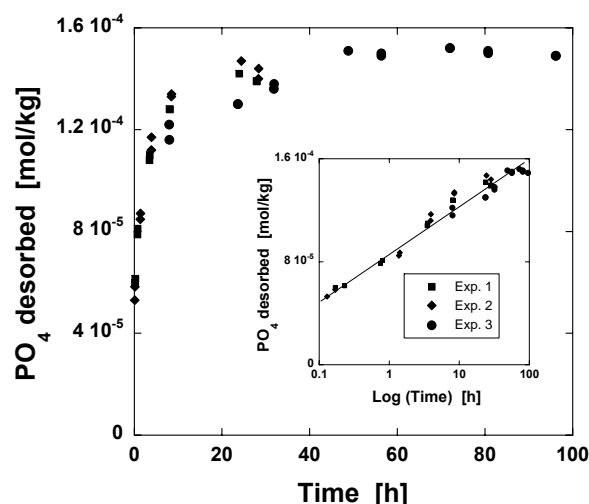
Phosphat wird nur an der Oberfläche des Sediments freigesetzt, tiefer im Sediment freigesetztes Phosphat wird im oxischen Sediment gebunden, wie die Profile in Figur 4 zeigen. Im Porenwasser ist jedoch an der Oberfläche kein Peak erkennbar. Vermutlich ist die Zone der P-Freisetzung sehr schmal und Mineralisation nur während der produktiven Jahreszeit nachzuweisen. Wir berücksichtigen daher für die Abschätzung der Phosphat-Freisetzung nur die Mineralisation des organischen Materials mit Sauerstoff. Wenn an der Sedimentoberfläche Phosphat freigesetzt wird, wird ein Teil durch diffusive Prozesse ins Wasser über dem Sediment, aber auch ins Sediment-Porenwasser transportiert, dies etwa im Verhältnis der Diffusionskoeffizienten von P im Wasser und im Porenwasser. Dies entspricht dem Verhältnis der Porosität des obersten Sediments, die annähernd gleich eins ist. Wir können also in erster Näherung annehmen, dass 50% des frisch an der Sedimentoberfläche mineralisierten P in die Wassersäule zurück gelangt.

Die Mineralisation mit  $3.85 \text{ mmol O}_2/\text{m}^2\text{d}$  ( $1230 \text{ t O}_2/\text{a}$ ) entspricht einem **jährlichen Umsatz von  $9.4 \text{ t P}$**  (unter der Annahme, dass die Sauerstoffverhältnisse das ganze Jahr über gleich sind und der Anteil von P im organischen Material dem Redfield-Verhältnis entspricht). Wir können daher etwa mit einer **Freisetzung ins Tiefenwasser sowie einer Jahressedimentation von je  $4.7 \text{ t P}$**  rechnen. In unserem Phosphat-Budget des Brienzersee, berechnet aus den Zuflusskonzentrationen und Partikelanalysen, erhalten wir Einträge in derselben Grössenordnung (Kap. 7.1).

## 6.2 Sorption von Phosphat an Partikeloberflächen

### 6.2.1 Geschwindigkeit der Sorptionsgleichgewichte

Die Dynamik der Sorptionsgleichgewichte, also die Schnelligkeit der Verteilung von Phosphat zwischen gelöster und partikulärer Phase, ist wesentlich für die Einschätzung der Bedeutung dieser Prozesse. Zur Charakterisierung dieser Kinetik wurden drei Desorptionsexperimente mit Suspensionen von  $4\text{g/l}$  Sedimentfallenpartikel (BR03-2 255m) in  $1 \text{ mM HCO}_3^-$  durchgeführt. Die Experimente zeigen einen **schnellen ersten Schritt** im Sorptionsverlauf (Figur 5), während dem etwa  $50 \%$  des Phosphats desorbiert wird. Darauf folgt eine **langsamere Phase mit  $\tau_{95} = 20 \text{ Std}$**  (der Zeit, in der  $95 \%$  des schlussendlichen Gleichgewichtszustands erreicht ist). Diese Beobachtung, dass die Gleichgewichtseinstellung in einem schnelleren und einer langsameren Prozess erfolgt, wurde von Fox und Malati (1993) und Millero et al. (2001) auch bei der Adsorption – die schneller verläuft als die Desorption (Goldberg und Sposito, 1985) – gemacht. Für unsere Interessen ist von Bedeutung, dass der Prozess der Gleichgewichtseinstellung im Zeitfenster eines Hochwasser- oder Regenereignisses stattfindet und damit für die Verteilung von biologisch aktivem Phosphat in den Flüssen und im See relevant ist.



**Figur 5:** Kinetik der Desorption von Phosphat von Sedimentpartikeln (BR03-2 255m) in einer Suspension von  $4\text{g/l}$  und  $1 \text{ mmol/l HCO}_3^-$ .

### 6.2.2 Sorptionsparameter für aquatische Partikel aus dem Brienzersee-Einzugsgebiet

Oberflächenbindungskonstanten  $\log K_n$  und maximale Sorptionskapazitäten  $\Gamma_{\text{max}}$  wurden mit Hilfe von Desorptions- und Adsorptionsexperimenten bestimmt. Mit den Adsorptionsexperimenten wurden hohe

Oberflächenbedeckungsgrade erreicht (Verhältnis von Phosphat / Partikel = 0.8 to 8 mmol/kg), während die Desorptionsexperimente den tieferen Konzentrationsbereich abdeckten (Phosphat / Partikel = 0.1 to 0.9 mmol/kg)

Die Konstanten  $\log K_n$  und  $\Gamma_n$  sind in Tabelle 5 dargestellt. Die ersten Werte beziehen sich auf die Desorptionsexperimente, es sind die analytisch zugänglichen P-Spezies SRP, OP und die Summe beider Spezies, TP, dargestellt. Bei den Adsorptionsexperimenten ist wegen der hohen Konzentration an zugeführtem SRP die gelöste, nicht reaktive Spezies vernachlässigbar.

**Tabelle 5:** Oberflächenbindungskonstanten und Konzentrationen von an Partikel sorbiertem anorganischem Phosphat ( $\log K_{SRP}$ ,  $\Gamma_{SRP}$ ), organischem Phosphat ( $\log K_{OP}$ ,  $\Gamma_{OP}$ ) und gesamtem Phosphat ( $\log K_{TP}$ ,  $\Gamma_{TP}$ ) aus Titrationsexperimenten bestimmt. Adsorptionsexperimente repräsentieren Bindungskonstanten für hohe Oberflächenbedeckung der Partikel mit Phosphat und maximale Oberflächenbindungskapazitäten ( $\log K_{max}$ ,  $\Gamma_{max}$ ). Kursiv gedruckte Daten wurden für die Berechnung der Mittelwerte nicht verwendet. Die Partikelpuben sind in Tabelle 6 charakterisiert. nd: not determined.

Probe	Desorptions-Experimente						Adsorptions-Exp.	
	$\log K_{SRP}$	$\Gamma_{SRP}$ mmol/kg	$\log K_{OP}$	$\Gamma_{OP}$ mmol/kg	$\log K_{TP}$	$\Gamma_{TP}$ mmol/kg	$\log K_{max}$	$\Gamma_{max}$ mmol/kg
<b>Reservoir Sedimente</b>								
Grimsel Zufluss	7.21	0.16	6.89	0.02	7.11	0.21	6.16	0.23
Grimsel Center	6.83	0.24	7.51	0.08	6.64	0.28	6.28	0.42
Grimsel Abfluss	6.57	0.33	6.97	0.09	6.54	0.49	6.24	0.81
Räterichsboden	6.2	0.22	6.44	0.12	6.16	0.38	6.69	0.6
Oberaarsee	6.37	0.3	6.98	0.29	6.25	0.51	6.27	0.61
<b>Mittelwert</b>	<b>6.49</b>	<b>0.27</b>	<b>6.98</b>	<b>0.15</b>	<b>6.40</b>	<b>0.41</b>	<b>6.37</b>	<b>0.61</b>
<b>± Std. abw.</b>	<b>±0.27</b>	<b>±0.05</b>	<b>±0.44</b>	<b>±0.09</b>	<b>±0.23</b>	<b>±0.11</b>	<b>±0.22</b>	<b>±0.16</b>
<b>Oberflächliche Sedimente und Schwebstoffe des Brienzersees sowie suspendierte Partikel von Aare und Lüscherne</b>								
BR03-1 50m	6.39	0.39	5.97	0.18	5.93	0.54	5.65	1.4
BR03-2 50m	6.12	0.31	5.55	0.16	5.55	0.43	5.81	1.2
BR03-1 255m	6.55	0.38	6.44	0.23	6.02	0.47	5.74	1.7
BR03-2 255m	6.41	0.31	5.96	0.12	5.93	0.39	5.75	1.6
BR04 20m (0-0.5cm)	5.77	0.4	5.57	0.25	5.4	0.65	5.61	1.1
BR04 212m (0-0.5cm)	6.01	0.41	5.84	0.18	5.79	0.63	5.7	1.2
Aare Mai 05	6.56	0.88	nd	nd	nd	nd	6.06	1.3
Lüscherne Mai 05	7.05	0.41	7.17	0.32	6.83	0.76	5.68	1.3
Lüscherne Juli 05	6.19	0.91	7.22	0.1	6.09	0.93	nd	nd
<b>Mittelwert</b>	<b>6.34</b>	<b>0.49</b>	<b>6.22</b>	<b>0.19</b>	<b>5.82</b>	<b>0.60</b>	<b>5.75</b>	<b>1.35</b>
<b>± Std. abw.</b>	<b>±0.37</b>	<b>±0.23</b>	<b>±0.67</b>	<b>±0.07</b>	<b>±0.25</b>	<b>±0.18</b>	<b>±0.14</b>	<b>±0.21</b>
<b>Ältere Sedimente des Brienzersees</b>								
BR04 20m (9-10cm)	5.83	1.03	6.83	0.25	5.55	1.04	5.72	1.2
BR04 212m (9-10cm)	5.63	0.98	6.14	0.22	5.5	1.16	5.61	1.2
<b>Mittelwert</b>	<b>5.73</b>	<b>1.01</b>	<b>6.48</b>	<b>0.23</b>	<b>5.53</b>	<b>1.10</b>	<b>5.66</b>	<b>1.21</b>
<b>± Std. abw.</b>	<b>±0.14</b>	<b>±0.04</b>	<b>±0.49</b>	<b>±0.03</b>	<b>±0.04</b>	<b>±0.08</b>	<b>±0.08</b>	<b>±0.06</b>

Anhand der Konstanten gliedern wir die Partikel in Bezug auf ihr Sorptionsverhalten in drei Gruppen (s. Tabelle 5):

- Die Sedimente der Stauseen, welche aus extrem TOC-armem und zum Teil grobem Material hoher Dichte bestehen
- Die Schwebstoffe der Zuflüsse Aare und Lüscherne, den Sinkstoffen im See aus den Sedimentfallen sowie die obersten Sedimentschichten (0-0.5cm) des Brienzersees
- Die älteren Sedimente des Brienzersee (9-10cm, ca. >10 Jahre)

Dabei spielt die erste Kategorie eine Rolle bei der Berechnung des Verhaltens von Phosphat in den Stauhaltungen und des Rückhalts sorbierten Phosphats zusammen mit der zurückgehaltenen Partikelfracht. Die zweite Kategorie von Konstanten wird verwendet bei der Modellierung der P-Spezifizierung in den Zuflüssen und im See selbst.

### 6.2.3 Bindungskonstanten

Die von uns bestimmte experimentelle Konstante  **$\log K_{\max} = 5.75$  für Flussschwebstoffe, Sinkpartikel und frisches Sediment** (Tabelle 5) passen sehr gut in den Bereich der Konstanten, welche für reine Mineralien in der Literatur zu finden sind (Kap. 4), dabei ist unsere Konstante beinahe identisch mit dem Literaturwert für die Sorption an Kaolinit von Ioannou und Dimirkou (1997)  $K_{\text{Kaolinit}}^{\text{cond}} = 5.73$  übereinstimmen. Die etwas höheren Sorptionskonstanten in unseren Desorptionsexperimenten rühren vermutlich von den tieferen Oberflächenbedeckungen her.

Gute Übereinstimmung zeigen auch die Bindungskonstanten für das TP in den Desorptionsexperimenten ( $\log K_{\text{TP}}$ ) und die Werte aus den Adsorptionsexperimenten ( $\log K_{\max}$ ), dies obwohl doch die experimentellen Bedingungen recht unterschiedlich waren. Dies weist auf eine hohe Zuverlässigkeit und gute Reproduzierbarkeit der Konstanten.

### 6.2.4 Sorptionskapazitäten

Die Sorptionskapazitäten  $\Gamma$  – die Mengen von P, welche pro Flächeneinheit maximal gebunden werden können – variieren in der Literatur stark. Sie sind hoch für reine Metalloxide, jedoch wesentlich kleiner für gemischt Mineralien oder organische Sorbenten wie Bodenpartikel. Die Sorptionstendenz von  $\text{HPO}_4^{2-}$  bei  $\text{pH} > 7$  bis 8 ist klein. Gomez et al. (1999) beobachtete einen Übergang von Fe-sorbiertem P zu organisch gebundenem P wenn der pH von 7 nach 8 erhöht wurde. Auch Dimirkou et al. (2002) fanden die Sorption an Bentonit und Hämatit bei pH-Werten  $> 6$  ‚vernachlässigbar‘.

Sakadevan and Bavor (1998) berichten die höchsten Sorptionskapazitäten ( $\Gamma_{\max}$ ) für Eisenoxide (1430 mmol/kg), 140-170 mmol/kg für Bodenmaterial, und 69 mmol/kg für Zeolite. Fontes and Weed (1996) bestimmten einen  $\Gamma_{\max}$ -Bereich von 70 – 160 mmol/kg für bodenbildende Tonmineralien mit Partikelgrößen  $< 2 \mu\text{m}$  und (BET) Oberflächen von 45 – 110  $\text{m}^2/\text{g}$ . Für Aragonit bestimmten Millero et al. (2001) eine Sorptionskapazität von 20 mmol/kg. Unsere eigenen Werte von 0.2 – 1.7 mmol/kg (Tabelle 5) erweitern diesen Bereich auf partikuläres Material von natürlichen Oberflächengewässern und Sedimente mit signifikant kleineren spezifischen Oberflächen (2.1 – 10.2  $\text{m}^2/\text{g}$ ) in einem für natürliche Gewässer relevanten pH-Bereich.

### 6.2.5 Sorption und Partikelzusammensetzung

Die Messungen der spezifischen Partikeloberflächen (BET-N<sub>2</sub>-Adsorption) zeigten, dass die Oberflächen der sedimentierten Partikel in den Reservoirs 3 – 5 mal kleiner waren als die Schwebstoffe und Sedimente des Brienzersees (Tabelle 6). Dies geht parallel mit den Werten der maximalen Adsorptionskapazitäten,  $\Gamma_{\max}$  (Tabelle 5), welche für die Brienzerseepartikel alle deutlich grösser sind (1.1 – 1.7 mmol/kg) als für die Partikel aus den Stauseen (0.23 – 0.81 mmol/kg). Die hohen spezifischen Dichten und die niedrigen Gehalte an totalem organischem Kohlenstoff (TOC) bestätigen die überwiegend mineralische Natur der Partikel. Quartz, Glimmer, Feldspäte und Calcite sind die hauptsächlichen Bestandteile der Schwebstoffe und Sedimentpartikel des Brienzersees. Alle diese Mineralien, mit Ausnahme von Calcit, welches vor allem über die Lutschine mitgeführt und in den See eingetragen wird, sorbieren Phosphat nur sehr wenig (Stone and Mudroch, 1989).

**Tabelle 6:** Chemisch-physikalische Zusammensetzung der zu Sorptionsexperimenten verwendeten Partikelproben.

Probe	Dichte g/cm <sup>3</sup>	BET m <sup>2</sup> /g	TP	TN	TOC	TIC	TC	Fe	Mn	Ca
mmol/kg										
<b>Reservoirs</b>										
Grimsel Zufluss	nd	nd	26	1.3	41	19	60	408	6.9	244
Grimsel Center	nd	nd	22	2.0	65	15	80	673	12	193
Grimsel Abfluss	2.64	2.09	18	4.6	125	31	156	694	15	232
Räterichsboden	nd	2.86	19	6.7	178	73	251	647	14	268
Oberaarsee	nd	nd	21	25	120	570	690	694	16	238
<b>Schwebstoffe See</b>										
BR03-1 50m	nd	10.22	14	16	258	1417	1676	936	16	1502
BR03-2 50m	nd	nd	15	14	256	1334	1591	897	15	1538
BR03-1 255m	2.58	6.68	16	20	nd	nd	2761	726	13	2400
BR03-2 255m	nd	nd	16	8.1	253	1801	2054	729	13	2378
<b>Sedimente</b>										
BR04 20m (0-0.5cm)	nd	nd	18	39	334	1743	2077	897	15	1898
BR04 20m (9-10cm)	nd	nd	21	34	330	1746	2076	843	15	1982
BR04 212m (0-0.5cm)	nd	9.57	16	33	328	1361	1688	699	18	2498
BR04 212m (9-10cm)	nd	8.16	17	35	338	1596	1934	690	13	3165
<b>Zuflüsse</b>										
Aare Mai 05	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	587	11	3000
Lutschine Mai 05	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Lutschine Juli 05	nd	nd	nd	15	nd	nd	nd	640	11	2850

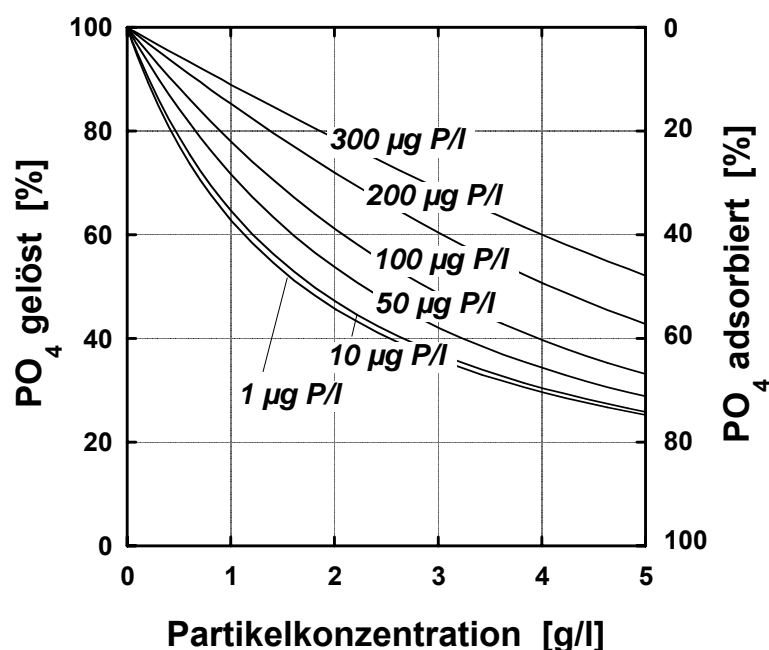
nd: not determined

Der schmale Konzentrationsbereich für das sorbierte Phosphat und die geringe Variationsbreite bei der Zusammensetzung der absinkenden Partikel aus unterschiedlichen Tiefen des Sees lassen geringe Mineralisierung während des Absinkens durch das Hypolimnion vermuten. Darauf deutet auch die kurze Aufenthaltszeit der Partikel in der Wassersäule von ca. 14 Tagen hin (Wüest et al., in prep.). Überraschenderweise war der TOC-Gehalt des Sediments um etwa 30 % höher als jener der absin-

kenden Partikel. Die Menge des desorbierbaren P von Partikeln der Wassersäule unterschied sich nicht wesentlich von jener der obersten Sedimente was damit übereinstimmt, dass sich auch die SRP-Konzentration über das Tiefenprofil der Wassersäule nicht ändert. Die älteren Sedimente aus 9-10 cm Sedimenttiefe jedoch zeigen fast doppelt so viel desorbierbares P, was die hohen Porenwasserkonzentrationen an P reflektiert (Figur 4). Die niedrigsten Werte wurden für die Grimselseesedimente gefunden. Die Gehalte nahmen von der Gletscherzunge über die Seemitte zur Staumauer hin zu. Die Gehalte von TOC und TIC waren sehr gering und die spezifische Dichte in Übereinstimmung mit dem hohen mineralischen Anteil damit sehr hoch (Tabelle 6).

### 6.2.6 Berechnung des Anteils an sorbiertem Phosphat

Mit den ausgewählten Konstanten für die Wechselwirkung von gelöstem, anorganischem Phosphat mit Flussschwebstoffen und Sinkpartikeln des Sees ( $\log K_{\max} = 5.75$ ,  $\Gamma_{\max} = 1.35 \text{ mmol/kg}$ ) kann nun der Anteil des adsorbierten Phosphats als Funktion der Partikel- und der Phosphatkonzentrationen dargestellt werden. Figur 6 zeigt die prozentuale Verteilung von bio-verfügbarem P zwischen Wasser und Partikel für verschiedene Konzentrationen von gesamtem, bioverfügbarem P in Abhängigkeit der Partikelkonzentration.



**Figur 6:** Modellrechnung der prozentualen Verteilung des gelösten, bioverfügbaren Phosphats (SRP) zwischen Partikel und Wasser mit zunehmender Partikelkonzentration für verschiedene Phosphatkonzentrationen (1, 10, 50, 100, 200, 300 µgP/l) im Brienzerseewasser von pH 8.3, 1mM Alkalinität, 0.5 mM Ca, berechnet mit den Konstanten aus Tabelle 5 ( $\log K_{\max} = 5.75$ ,  $\Gamma_{\max} = 1.35 \text{ mmol/kg}$ ). Elektrostatistische Wechselwirkungen wurden nicht berücksichtigt.

Entsprechend kann die Konzentration des sorbierten Phosphats aus der gemessenen freien Phosphatkonzentration und aus der Konzentration der suspendierten Partikel berechnet werden. Durch Umformen der Gleichung 11 erhält man:

$$[P_{ads}] = \frac{A\Gamma_{\max}}{1 + \frac{[P_{diss}]}{K_{\max}}} \quad (12)$$

### 6.3 Phosphorspeziierung mit sequentieller Extraktion

Die Methode der sequentiellen Extraktion charakterisiert die chemische Bindungsform, in welcher der partikuläre Phosphor vorliegt (Tabelle 7). Wir denken, dass hier nur die reversibel gebundene Fraktion (NaOH-P) für eine eventuelle biologische Verfügbarkeit im See in Frage kommt. In Tabelle 8 sind diese Werte mit den entsprechenden Ergebnissen aus der passiven Desorption verglichen. Die Werte für das leicht verfügbare P sind bei der sequentiellen Extraktion 2-4mal grösser als bei der passiven Desorption. Diese Unterschiede sind methodisch bedingt, da die Behandlung mit starker Base durch Verdrängung (Konkurrenz mit  $\text{PO}_4$  um Oberflächenbindungsstellen), die hohe Ionenstärke und mögli-

**Tabelle 7:** Partikuläre Phosphorfraktion, bestimmt mit sequentieller Extraktion. Angaben in ppm (=mg P/kg).

	NaOH-P	HCl-P	OP	IP	TP
<b>Stausee-Sedimente</b>					
<i>Grimselsee Sediment, beim Zufluss</i>	<i>10±0.9<sup>(1)</sup></i>	961	6.5±1.4	882	900±42
Grimselsee Sediment, Center	21±1.8	487	20±5.3	598	648±31
Grimselsee Sediment, Nähe Damm	27±2.4	579	30±7.0	578	581±27
Räterichsbodensee Sediment	27±2.4	565	27±6.3	504	655±31
<b>Mittelwert</b>	<b>25</b>	<b>544</b>	<b>26</b>	<b>560</b>	<b>628</b>
<b>Sinkstoffe</b>					
Brienzersee Sedimentfalle 50 m	43±21 <sup>(2)</sup>	433±39	107±38	473±97	666±46
Brienzersee Sedimentfalle 255 m	44±25	445±34	91±39	553±19	658±57
<b>Mittelwert</b>	<b>44</b>	<b>439</b>	<b>99</b>	<b>513</b>	<b>662</b>
<b>Brienzersee-Sedimente</b>					
Brienzersee Sediment 20 m <sup>(3)</sup>	36±2.5	488	86±20	584	651±31
Brienzersee Sediment 22 m <sup>(3)</sup>	38±3.2	441	71±20	568	675±32
Brienzersee Sediment 212 m <sup>(3)</sup>	36±3.0	490	80±22	564	664±32
<b>Mittelwert</b>	<b>37</b>	<b>460</b>	<b>89</b>	<b>572</b>	<b>669</b>

Kursiv gedruckte Zahlen wurden nicht für die Mittelwertsberechnung verwendet.

<sup>(1)</sup> Standardabweichungen berechnet aus den Experimenten mit Standardsediment.

<sup>(2)</sup> Standardabweichungen des Fallenmaterials berechnet aus 4 Proben, die während versch. Monaten genommen wurden und die jahreszeitlichen Variationen charakterisieren.

<sup>(3)</sup> Die obersten 0 – 0.5 cm Sedimentproben wurden analysiert. Probenahmedaten waren 23.10.03 (20 m), und 6.5.04 (22 m und 212 m).

cherweise auch durch Aufschluss von organischen Verbindungen Phosphat freisetzt. Die Methode der passiven Desorption durch reine Verdünnung der Partikelsuspension beurteilen wir als die dem natürlichen Prozess entsprechendere. Die weiteren Rechnungen für den Rückhalt von P in den Stauseen



sowie Frachten zum Brienzersee sind daher mit den (kleineren) Werten der passiven Desorption gerechnet worden.

**Tabelle 8:** Vergleich der methodisch definierten, 'bioverfügbaren' Phosphatfraktion aus den Experimenten der passiven Desorption und der sequentiellen Extraktion.

Probe	$\Gamma_{TP}$	NaOH-P
	mmol/kg	
Grimsel Zufluss	0.21	0.31
Grimsel Center	0.28	0.68
Grimsel Abfluss	0.49	0.84
Räterichsboden	0.38	0.84
BR03-1 50m	0.54	1.33
BR03-1 255m	0.47	1.36
BR04 20m (0-0.5cm)	0.65	1.12
BR04 212m (0-0.5cm)	0.63	1.12

## 6.4 Auswirkung auf die Phosphatfrachten im Einzugsgebiet

### 6.4.1 Rückhalt von bioverfügbarem P in Stauseen

Die Desorptionsexperimente ergaben remobilisierbare Phosphatfraktionen von 0.009-0.036 ‰ (in Promillen des Gesamtgewichts). TP-Werte, die durch die chemische Extraktion mit Persulfat erhalten wurden, betragen 0.43-0.81 ‰ (Tabelle 6). Damit sind bloss 1-8 % des partikulär gebundenen Phosphats remobilisierbar. Die Ergebnisse für bioverfügbares Phosphat aus den Experimenten der sequentiellen Extraktion (Tabelle 7) zeigen übereinstimmend mit 3-7 % ebenfalls nur sehr geringe Gehalte der Sedimente von reversibel gebundenem Phosphat. Der Löwenanteil liegt in anorganisch gebundener, nicht verfügbarer Form vor (vermutlich als Apatit).

$\Gamma_{TP}$  ist das reversibel gebundene und deshalb potentiell bioverfügbare Phosphat. Ein kleiner Anteil davon besteht aus Polyphosphaten und Phosphat in organischen Verbindungen, welches erst nach oxidativem Aufschluss messbar wird. Nach welcher Zeit und in welchem Ausmass diese organische Fraktion im See wieder bioverfügbar wird, ist unbekannt. Für die gesamte in den Staubecken zurückgehaltene Fracht von bio-P rechnen wir mit einem mittleren Wert von 0.41 mmol/kg. Beim jährlichen Partikelrückhalt von 232 kt/Jahr (Mittel der Jahre 1930-2003) muss jedoch bei der Abschätzung berücksichtigt werden, dass von dieser Partikelmenge ein grosser Anteil aus grobkörnigem Material mit kleiner spezifischer Oberfläche und damit kleiner P-Sorptionskapazität besteht. Ablagerungen von Sand und Steinen finden vor allem in der Nähe des Zuflusses vom Gletscher statt. Wir schätzen, dass etwa zwei Drittel der Gesamtmenge für den P-Rückhalt verantwortlich ist. Damit berechnet sich eine **Deposition von potentiell bioverfügbarem Phosphat von 2.0 tP/Jahr**.

Die **sequentielle Extraktion** liefert grössere Werte für das partikuläre, bioverfügbare Phosphat. Hier können die Fraktionen des leicht gebundenen (NaOH-P) und des organisch gebundenen (OP) möglicherweise biologisch verfügbar werden. Wir denken jedoch, dass der grösste Teil des organisch gebundenen Phosphors refraktär und höchstens zu einem kleinen Teil bioverfügbar sein wird und benutzen für die Berechnungen bloss die Mengen, die mit der NaOH-Auflösungsmethode erhalten wurden. Für die Stauseesedimente mit dem mittleren P-Gehalt von 21 mg/kg und einer für die P-sorption wirksamen Partikelmenge von 155 kt/Jahr errechnen wir einen **Rückhalt von 3.3 t/Jahr**.

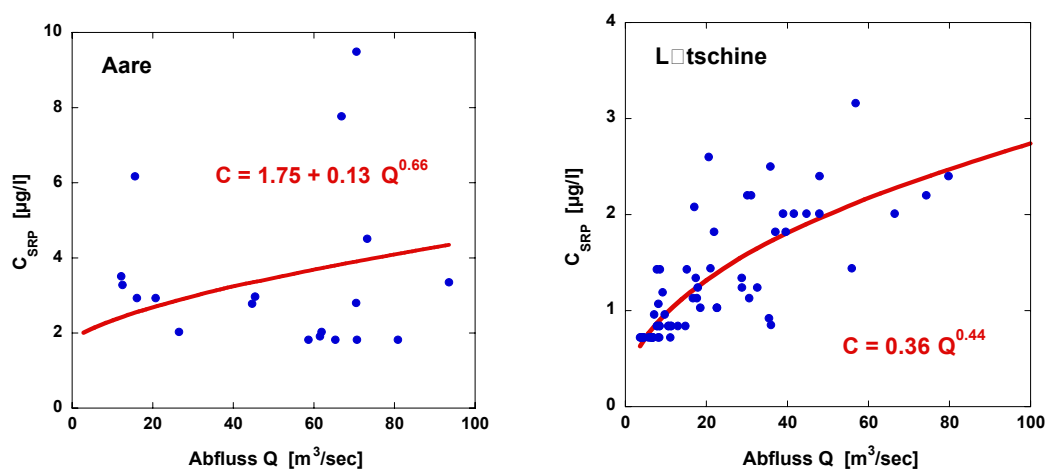
#### 6.4.2 Berechnung der P-Frachten in Aare und Lüttschine

Mit den experimentell gefundenen Oberflächenbindungskonstanten und Sorptionskapazitäten (Kap. 6.2, Tabelle 5) können wir die Anteile an partikulär transportiertem, jedoch potentiell bio-verfügbarem Phosphat berechnen (Figur 6, Gl. 11). Durch Umformen von Gleichung 11 erhalten wir eine Funktion zur Berechnung des adsorbierten Phosphats aus den Konzentrationen der Partikel  $A$  und des gelösten Phosphats  $P_{diss}$ :

$$[P_{ads}] = \frac{A \Gamma_{\max}}{1 + \frac{[P_{diss}] K_{\max}}{1}} \quad (12)$$

Es gibt mit Ausnahme von wenigen kurzen Messkampagnen keine Datenreihen von Phosphat-Konzentrationen in Aare und Lüttschine. Wir haben deshalb die Konzentrationen aus C-Q-Beziehungen abgeschätzt und zu diesem Zweck eine Reihe von Probenahmen veranlasst, die leider nur die Sommer- und Herbstsituation abdecken, aber trotzdem für eine erste Abschätzung verwendet werden können (Figuren 7a und b). Die P-Messungen in der Aare ergeben eine flache und wenig korrelierte

**Figur 7:** Beziehungen zwischen Abfluss ( $Q$ ) und gelöster Phosphat-Konzentration in Aare (a) und Lüttschine (b). Die Punkte stellen gemessene Werte dar, die Linie wurde nach Gl. 13 mit der Summe der kleinsten Quadrate gefittet.

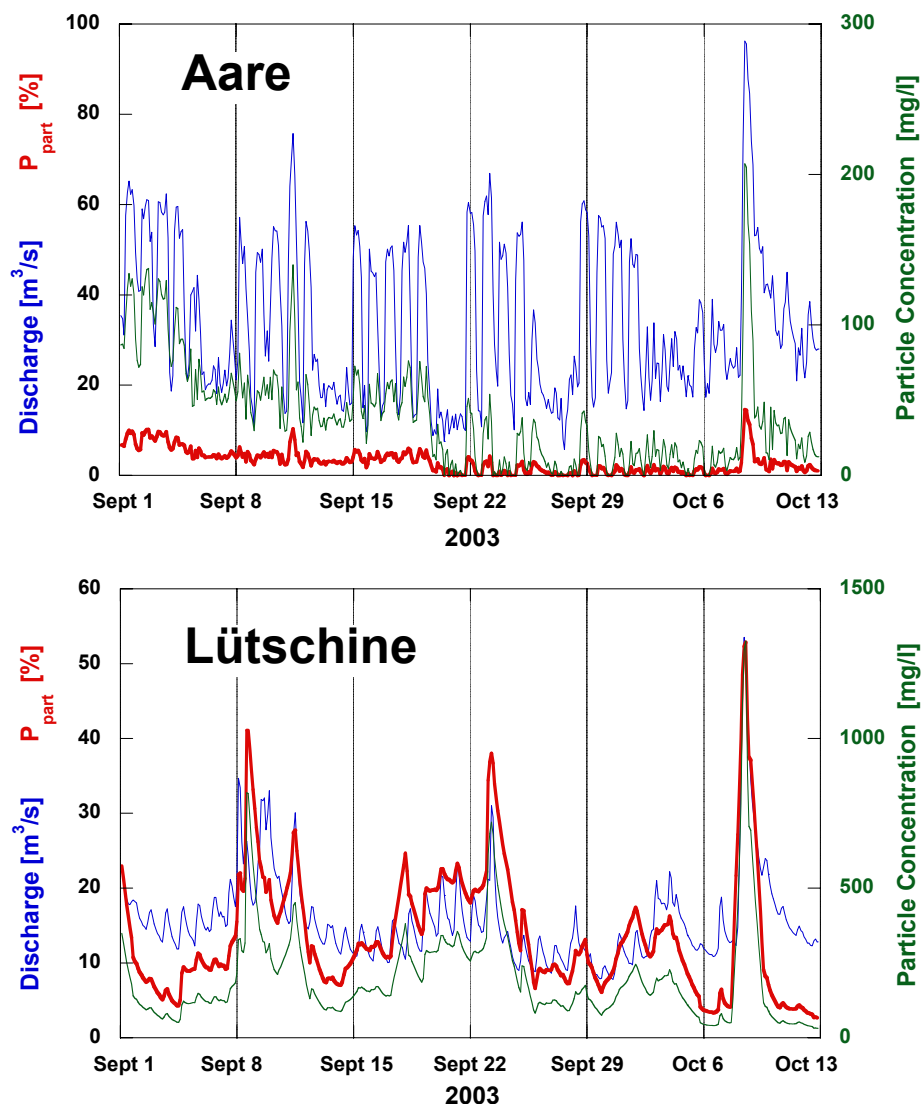


C-Q-Beziehung, da durch die Stromproduktion das Abflussverhalten vollständig vom Schwall-Sunk-Betrieb dominiert und der Partikeltransport stark verringert ist. Die Lüttschine zeigt hier noch eine bes-

sere Korrelation der P-Konzentration mit dem Abfluss, aber auch geringere Konzentrationen. Die resultierenden Parameter der Funktion

$$C_{\text{SRP}} = a + bQ^c \quad (13)$$

sind für die Aare  $a=1.75$ ,  $b=0.13$ , und  $c=0.66$ , und für die Lüttschine  $a=0$ ,  $b=0.36$  und  $c=0.44$  wenn die Dimensionen von  $C_{\text{SRP}}$  mol/l und  $Q$  m<sup>3</sup>/s sind. Für die Lüttschine ist die Korrelation der Messpunkte mit der modellierten Funktion recht gut, bei der Aare hingegen wären mehr Messungen nötig, um eine gesichertere Funktion zu erhalten. Die gefittete Kurve liegt hier sehr flach, das heisst, die Streuung der P-Konzentrationen ist gross, es ergibt sich eher ein Mittelwert für eine P-Konzentration als eine Abhängigkeit von  $Q$ .



**Figur 8:** Anteil des reversibel sorbierten Phosphats in Aare (a) und Lüttschine (b). Die blaue Kurve zeigt den Abfluss, grün die Konzentration der Schwebstoffe. Der prozentuale Anteil des gelösten Phosphats wurde anhand von  $Q$  mit Gl. X und daraus und der Schwebstoffkonzentration mit Gl. Z berechnet. Modellannahmen waren  $\log K_{\text{DRP}}=5.82$ ,  $\Gamma_{\text{max}} = 1.34$  mmol/kg,  $[\text{Ca}^{2+}] = 0.5$  mmol/l,  $[\text{HCO}_3^-] = 1$  mmol/l and  $\text{pH} = 8.4$ .

Figuren 8a und b stellen eine Abfluss-Sequenz von zwei Wochen im Jahr 2003 dar. In der Aare ist die tägliche Periodizität des Schwall-Sunk, der von der Nutzung der Wasserkraft herrührt, dominant. Aus

detaillierten Eichkurven (Finger, Schlussbericht) wurden aus den Abflüssen die Partikelkonzentrationen und aus der obigen C-Q-Beziehung die Phosphatkonzentration berechnet. Mit der Formel in Gleichung 12 wurde der Anteil des sorbierten P berechnet. Dieser Anteil ist in Figur 8 rot dargestellt und ist in der Aare im Allgemeinen unter 10% - nur in einer Hochwassersituation wie in der zweiten Oktoberwoche kann der sorbierte Anteil gegen 20% steigen. Anders bei der Lüttschine, deren tägliche Abflussschwankungen vom Schmelzwasser herrühren. Hier ist der Partikeltransport noch unbeeinflusst und wesentlich grösser als in der Aare. Dementsprechend resultiert auch ein deutlich höherer Anteil an sorbiertem Phosphat, der in Hochwassersituationen 50% und mehr erreichen kann.

Auf dieselbe Weise wurden die Anteile von gelöstem und sorbiertem Phosphat für die Jahre 2003 und 2004 aus den Abflussdaten berechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 9 dargestellt.

**Tabelle 9:** *Phosphat-Jahresfrachten in gelöster und reversibel sorbierter Form in Aare und Lüttschine für die Jahre 2003 und 2004.*

	Aare		Lüttschine	
	Ges. P-Fracht t/Jahr	davon sorbiert %	Ges. P-Fracht t/Jahr	davon sorbiert %
2003	4.18	4.9	1.40	29.2
2004	4.12	9.8	1.18	20.4
<b>Mittel</b>	<b>4.15</b>	<b>7.4</b>	<b>1.29</b>	<b>24.8</b>

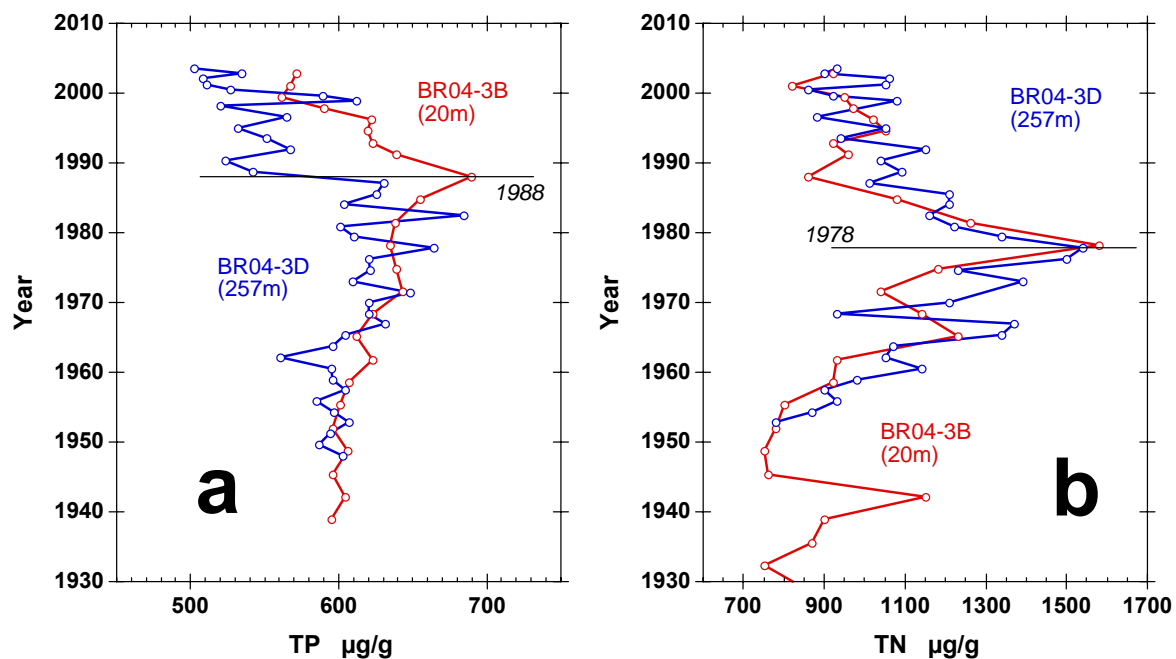
Aare und Lüttschine entwässern nicht das gesamte Einzugsgebiet, sondern ein kleiner Teil gelangt über andere Wege in den See. Nach Prasuhn und Mohni (2003) betragen die Einzugsgebiete von Aare 603.0 km<sup>2</sup>, von Lüttschine 391.1 km<sup>2</sup>, und übrige 139.9 km<sup>2</sup>. Für die unbekannten Einträge extrapolieren wir die P-Frachten von Aare und Lüttschine (5.44 t, 994.1 km<sup>2</sup>) und erhalten für den übrigen Teil 0.77 tP/yr und somit ein bio-P-Gesamteintrag durch Zuflüsse von **6.2 t/Jahr**.

## 6.5 Blick in die Vergangenheit – Sedimente

Die Figuren 9a und 9b stellen die Gesamt-Gehalte von P und N in den Sedimenten von Iseltwald (ca. 20m Tiefe) und der Seemitte (ca. 212m) dar. Da die Kerne anhand von <sup>137</sup>Cs datiert worden sind, können die Sedimenttiefen direkt mit der Zeit korreliert werden. Deutlich erscheint die Zunahme von beiden Parametern, TP und TN seit den 50er Jahren. TP nimmt um etwa 15% zu und erreicht 1988 ein Maximum, worauf die Gehalte innert 10 Jahren markant abnehmen und sogar unter die Werte von vor 1950 sinken. Beim Stickstoff sind die Änderungen noch markanter: Die Gehalte verdoppeln sich bis zu einem markanten Maximum 1978 und nehmen dann ebenso schnell wieder ab und nähern sich den Werten von vor 1950 an. Auch der organische Kohlenstoffgehalt im 20m-Kern durchläuft 1978, simultan mit TN, ein Maximum (nicht dargestellt).

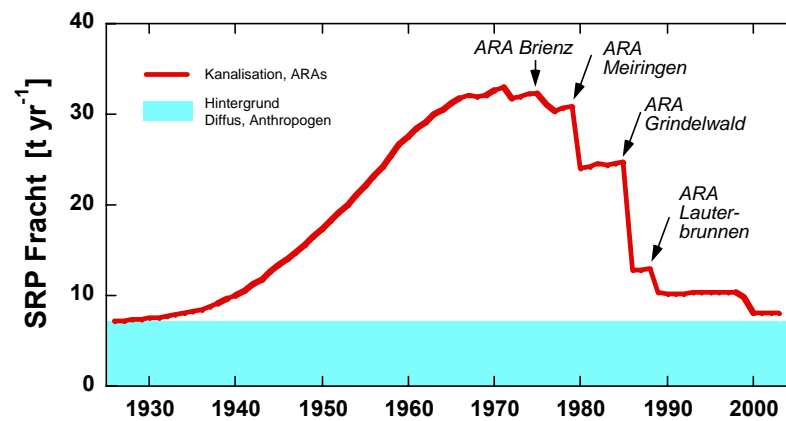
TP im Sediment besteht zu einem grossen Teil aus allochthonem, refraktärem, mineralischem Material, während TN überwiegend organischen Ursprungs ist. TN zeichnet deshalb die Trophierungsgeschichte des Sees markanter nach, während TP eine kleine Erhöhung auf einem hohen – aber

mineralischen – Untergrund ist. Die Erhöhung von TP in den 80er Jahren gegenüber der Grundbelastung von vor 1950 beträgt in beiden Kernen 90  $\mu\text{gP/l}$ . Bei einer jährlichen Partikelfracht von 300 kt errechnet sich daher eine zusätzliche P-Fracht von 27 tP/yr. Die geschätzte maximale P-Fracht aus anthropogenen Quellen, in den Jahren um 1970' beträgt 25 kt/yr (Haltmeier, Schlussbericht). Diese Daten bestätigen damit nicht nur den zeitlichen Verlauf der Eutrophierungsgeschichte des Brienzersees, sondern auch dessen ungefähres Ausmass.



**Figur 9:** (a) Gesamt-P und (b) Gesamt-N in zwei datierten Sedimentkernen von Iseltwald (20m Tiefe, rot) und Seemitte (212m Tiefe, blau).

Die Abnahme von TN und TP im Sediment geschieht in der Folge der Massnahmen im technischen Gewässerschutz wie der Inbetriebnahme der ARA Meiringen (1979), der ARA Grindelwald (1985) und der ARA Lauterbrunnen (1988) und des Phosphat-Verbots in Waschmitteln (1986), wie in der Figur 10 dargestellt ist. Die Trendwende ist bei TN am deutlichsten sichtbar, da hier der Untergrund und damit die natürlichen Schwankungen wesentlich geringer sind als bei TP. Man erkennt bei TN klare Maxima in beiden Sedimentkernen, die zeitlich mit dem Jahr 1978 zusammenfallen. Dies ist die Zeit der höchsten Fischerträge.



**Figur 10:** Verlauf des Eintrags von gelöstem Phosphat in Tonnen pro Jahr. Die Hintergrundsfracht ist anhand dieser Arbeit festgelegt, für den Eintrag bis 1970 ist mangels Daten der wahrscheinliche Verlauf dargestellt. (nach Expertenbericht, 2003).

## 7 Phosphat-Budget für den Brienzersee

Mit den Phosphat-Messungen in den Zuflüssen Aare und Lütischine sowie den monatlichen Tiefenprofilen im Brienzersee über zwei Jahre (Hoyle, 2004) und der Abschätzung der mit den Partikelfrachten assoziierten P-Frachten können wir ein Phosphat-Budget für den Brienzersee aufstellen. Detaillierte Angaben dazu sind in Müller et al. (subm.) und in Wüest et al. (in prep.) zusammengestellt.

### 7.1 Frachten von partikelassoziiertem Phosphat - Sedimentation

Ein wesentlicher Teil des Phosphats liegt in partikulärer Form vor oder ist mit Partikeln assoziiert. Zur Bilanzierung sind daher detaillierte Informationen über die Partikelfrachten nötig. Für das Budget verwenden wir die folgenden Daten der Partikelfrachten (Tabelle 10) sowie Sorptionsdaten (Tabelle 11) und berechnen die Frachten von bioverfügbarem P in Tabelle 12.

**Tabelle 10:** Partikelfrachten aus dem Einzugsgebieten von Aare und Lütischine und die internen Frachten des Brienzersees.

	Partikelfracht kt/a	Quelle / Referenz
<b>Input - output</b>		
Rückhalt in Stauseen, 1930-2003	232	Bühler et al. (2004)
Eintrag in den Brienzersee, 1997-2004	302 <sup>(1)</sup>	Finger et al. (subm.)
Eintrag in den Brienzersee, 2003	307 <sup>(2)</sup>	Finger et al. (subm.)
Export aus dem Brienzersee, 1997-2004 / 2003	10	Finger et al. (subm.)
<b>Sedimentation im tiefen Becken</b>		
Nettosedimentation Brienzersee, 1997-2004	292 <sup>(3)</sup>	Input-output Balance
Bruttosedimentation Brienzersee, 255m	320	Sed. Fallen, Finger et al. (subm.)
Nettosedimentation aus Sedimentkern 212m	246	Datierter Kern, Mittel von 31a.
<b>Eintrag und Sedimentation in den oberen Schichten (50 m )</b>		
Partikeleintrag über 50 m	163	53% des Eintrags, Modellrechnung Finger et al. (subm.)
Nettosedimentation von Kern BR04-3B (20m)	110	Datierter Kern, Mittel von 65a.
Bruttosedimentation Brienzersee, 50 m	95	Sedimentfallenmessungen
<b>Aufenthaltszeit der Partikel</b>		
Partikelgehalt im Brienzersee, 1997-2004 / 2003	10.9 / 12.1 kt	Finger et al. (subm.)
Mittlere Aufenthaltszeit im See, 2003	14 d <sup>(4)</sup>	Partikelgehalt : Input

<sup>(1)</sup> Beiträge sind 128 kt/Jahr (Aare; 43%) und 174 kt/Jahr (Lütischine; 57%); während den berücksichtigten 7 Jahren waren die Frachten leicht höher als das langfristige Mittel von 288 kt/Jahr (1993-2003) und 259 kt/Jahr (1964-1999) BWG/LHG (2000, 2004).

<sup>(2)</sup> Nach Finger et al. (subm.) war die Partikelfracht fast gleich wie das langjährige Mittel, jedoch die Verteilung zwischen Aare (65 kt/Jahr) und Lütischine (242 kt/Jahr) stark auf Seiten der Lütischine.

<sup>(3)</sup> Nettosedimentation von 1997-2004 war etwas höher als das langjährige Mittel von ~250 (= 259 - 7) kt/Jahr (1964-1999) BWG/LHG [2000, 2004].

<sup>(4)</sup> Aufenthaltszeit = Mittl. Konzentration (12.1 kt) pro Input (307 kt/Jahr).

**Tabelle 11:** Für die Frachtberechnungen von bioverfügbarem Phosphat verwendete Gehalte der Partikel. Die Gehalte wurden experimentell, mit der Methode der passiven Desorption (Kap. 6.2), und mit sequentieller Extraktion (Kap. 6.3) bestimmt.

Probe	Passive Des.	Sequent. Extr.
	$\Gamma_{\text{SRP}}$	$\Gamma_{\text{NaOH-P}}$
	mg/kg	
Stauseen (->a)	13	21
Sinkstoffe BR (->b)	19	44
Sedimente BR (->c)	19	37

**Table 12:** Partikuläre Frachten von bioverfügbarem P im Brienzersee, 2003, berechnet mit den Daten aus der passiven Desorption und der sequentiellen Extraktion.

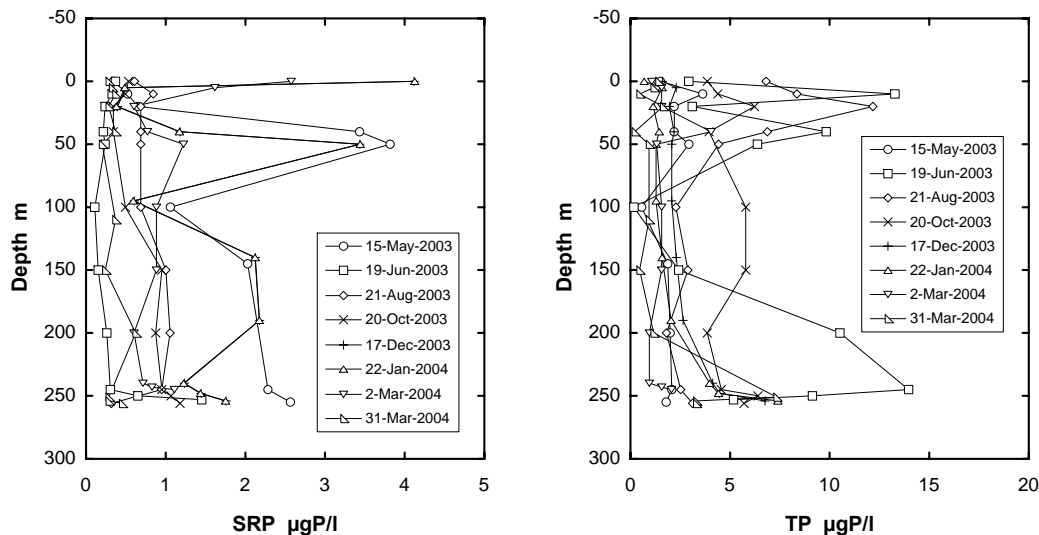
	Pass. Des. t/a	Sequ. Extr. t/a	Quelle, Referenz
<b>Input to Lake Brienz</b>			
Rückhalt in Stauseen	2.0	3.3	$\frac{2}{3} * 232 \text{ kt/Jahr Partikel} * a$
Partikelfracht in Brienzersee	5.7	13.5	307 kt/Jahr Partikel * b
Input über 50 m	3.0	7.2	53% aus Modellrech. (Finger et al., subm.)
Input unterhalb 50 m	2.7	6.4	47% aus Modellrech. (Finger et al., subm.)
TP Eintrag 1997-2004	140	200	TP Gehalt nach Tab. 6 bzw. 7
TP Eintrag 2003	143	203	TP Gehalt nach Tab. 6 bzw. 7
Abfluss, 2003	0.14	0.44	10 kt/Jahr * b (nur partikulär!)
<b>Sedimentation, über 50m</b>			
Nettosed., Kern 20m	2.1	4.1	110 kt/Jahr * c
Bruttosed., Falle 50m	3.0	4.2	95 kt/Jahr * b
<b>Sedimentation, unter 50m</b>			
Nettosed., Kern, 212 m	5.4	10.8	292 kt/Jahr * c
Bruttosed., Falle, 255 m	6.0	14.1	320 kt/Jahr * b

Die Nettosedimentation aus dem datierten Kern von 5.4 tP/Jahr stimmt gut überein mit jener aus der Mineralisierung von organischem Material abgeschätzten Nettosedimentation von 4.7 tP/Jahr (Kap. 6.3.1).

## 7.2 Phosphatkonzentrationen im Brienzersee

Die Konzentrationen von SRP und TP im Brienzersee lagen das ganze Jahr über sehr tief, meist unter 1 µg/l (SRP) bzw. 2 µg/l (TP). Abgesehen davon, dass diese Konzentrationen analytisch schwer zu erfassen sind, werden die Messfehler relativ gross, und entsprechend auch die Berechnung des P-Inhalts des Sees ungenauer. Hoyle (2004) berechnete anhand der Konzentrationsprofile von Figur 9 einen **Seeinhalt von 4.7 t SRP und 15.3 t TP**.





**Figur 9:** Konzentrationsprofile von gelöstem (filtriertem) Phosphat (a) und Gesamtphosphat (b) im Brienzersee 2003/04.

### 7.3 Austrag aus dem See

Für den P-Austrag aus dem See kann man zum partikulären Anteil von 0.14 t/a eine mittlere Konzentration von 0.5 µgP/l im Oberflächenwasser annehmen (Figur 9). Damit berechnet sich bei einem mittleren Abfluss von 62.5 m<sup>3</sup>/sec (BWG/LHG, 2004) ein Export von gelöstem bioverfügbarem P von 0.99 t/Jahr, gesamthaft also **1.13 t/Jahr** (Figur 10).

### 7.4 Abschätzung des P-Eintrags anhand von GIS-Daten

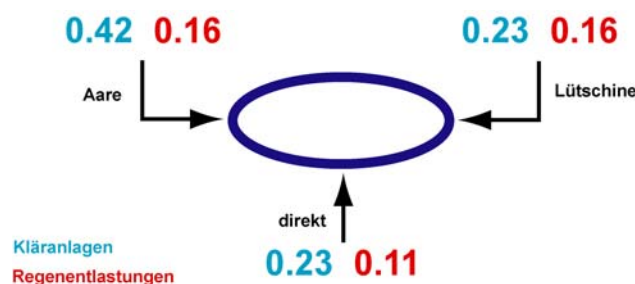
Aus einer Studie der Phosphatfrachten mit Hilfe eines **GIS-Modells** schätzten Prasuhn und Mohni (2003) einen Austrag aus dem Einzugsgebiet und in den Brienzersee von 20 t SRP/Jahr. Vermutlich liegt dieser Wert zu hoch und muss **um ca. 50% nach unten korrigiert** werden, da

- ca. 2 t in den Stauseen zurückbleiben (Tabelle 12)
- bei den Einträgen von Kläranlagen (4.5 t) angenommen wurde, alles P sei verfügbar, wohingegen heute bei ARAs mit Phosphatfällung angenommen werden kann, dass bloss etwa ein Drittel (1.3 t) verfügbar wird (Haltmeier, 2005).
- aller Phosphor aus Gülle und Mist als bioverfügbar angenommen worden ist, was nur teilweise zutrifft
- das Modell nicht Einträge in den See, sondern Verluste aus dem Einzugsgebiet berechnet. Hier sind die verschiedenen Senken (Moore, Teiche, Böden etc.) nicht berücksichtigt.

- viel Datenmaterial aus bewirtschafteten Böden, aber sehr wenig Information aus alpinen und extensiven oder unbewirtschafteten Flächen vorhanden ist. Das Modell ist für landwirtschaftliche Fragestellungen optimiert, nicht für hochalpine Situationen. Seine Aussagekraft ist für derartige Gebiete dementsprechend geringer.

## 7.5 Zuflüsse zum Brienzersee

Aus den Zuflussmessungen von Aare und Lütchine berechnen wir mit Hilfe der C-Q-Beziehungen (Kap. 6.4.2) und des partikulären P-Anteils eine gesamte Zulaufmenge von bioverfügbarem P von 6.2 t/a (Tabelle 9). Darin sind die Beiträge von Kläranlagen und Regenüberläufen auch schon erfasst (s. Figur 10), nur die direkten Einträge in den See kommen dazu. Von den eingetragenen Partikelmengen gelangen 52% ins Epilimnion, 48% ins Hypolimnion. Der grösste Teil des bio-P wird jedoch in gelöster Form im Wasser eingetragen, dabei fliessen im Jahresdurchschnitt 90% des Aare- und 80% des Lütchinerwassers ins Epilimnion, im Mittel 87% des gesamten Wassereintrags (Finger et al., subm.). Aus ARAs gelangen 0.88 t in den See, wobei 0.42 t über die Aare, 0.23 t über die Lütchine und 0.23 t direkt eingeleitet werden (Haltmeier, 2005). Schätzungsweise 0.4 t gelangt über Regenentlastungen in den See, diese Frachten können von den ARA-Betreibern nicht analytisch quantifiziert werden. Wir nehmen hier an, dass die Regenentlastungen sich anteilmässig auf Aare, Lütchine und direkte Einträge verteilen (Figur 10). Schätzungsweise 1 t/Jahr gelangt durch atmosphärische Deposition direkt auf die Seeoberfläche (Prasuhn und Mohni, 2003). Aus diesen Angaben berechnen wir einen **Gesamteintrag von 7.6 t/Jahr**. Der Eintrag ins Epilimnion beträgt 5.9 t/a, derjenige ins Hypolimnion 0.7 t/a (Figur 11).



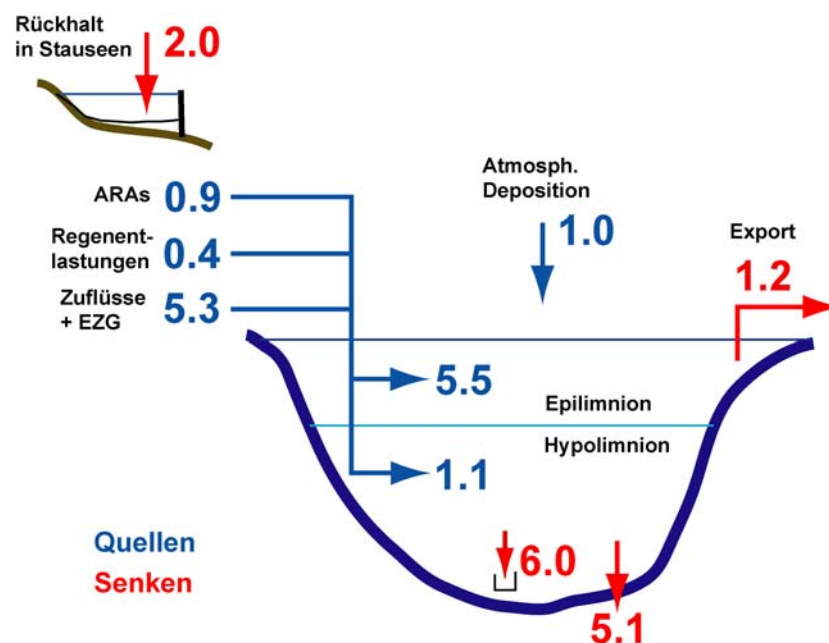
**Figur 10:** Jahresfrachten von bio-verfügbarem P aus Kläranlagen und Regenüberläufen zum Brienzersee. Die Gesamtfracht beträgt 1.3 t/Jahr (nach Haltmeier, 2006).

Der Anteil von sorbiertem Phosphat liegt in der Aare im Mittel bei 7.4%, bei der Lütchine bei 24.8% (Tabelle 9). Im See sind die Partikelkonzentrationen zu klein als dass sie einen wesentlichen Teil des Phosphats durch Adsorption binden könnten. (Die Konzentrationen sind hier allerdings zu gering, als dass Messungen möglich wären). Wir können also gemäss unserem Modell eine weitgehende Desorption annehmen. Tatsächlich ist der P-Gehalt der Sedimentfallenpartikel auch nur etwa halb so

gross wie jener der Flusspartikel (Tabelle 5). Unter diesem Gesichtspunkt spielt es keine Rolle, ob der ARA-Ablauf zuerst in die Zuflüsse oder direkt in den Brienzersee gelangt. Viel wichtiger ist jedoch der Zeitpunkt, da die Zuflüsse je nach Jahreszeit aufgrund ihrer Temperatur, Dichte und Partikelfracht im See in unterschiedlichen Tiefen einschichten. Im Winter sind die Abflüsse geringer als im Sommer, entsprechend auch der Partikelgehalt und die sorbierte Fraktion. Die CQ-Beziehung zeigt sogar bei kleinen Abflüssen zunehmende Phosphatkonzentrationen, was von der konstanten P-Fracht aus den ARAs bewirkt wird. Heute bringen Aare sowie Lütchine im Winterhalbjahr wesentlich grössere Wasserfrachten und damit auch Nährstoffe, die aber im Hypolimnion einschichten. Es ist zu erwarten, dass dadurch beim Einsetzen der Frühlingsproduktion nicht mehr oder weniger Nährstoffe zur Verfügung stehen als früher. Die grosse Veränderung, die stattgefunden hat, ist die Reduktion der Abwasserfrachten von 25 tP/a in den 70er Jahren zu den 1.3 tP/a von heute (Haltmeier, Schlussbericht).

## 7.6 Bilanz des bioverfügbaren Phosphats und Fazit

In der Figur 11 sind alle in den Kapiteln 7.1 – 7.5 diskutierten Informationen zu einer Gesamtbilanz zusammengestellt.



**Figur 11:** P-Bilanz für den Brienzersee. Berücksichtigt sind alle Frachten von bio-verfügbarem P (SRP und von Partikeln desorbierbares P). Angaben in t bio-P/Jahr. Alle aufgeführten Zahlen sind experimentell gemessen worden und mit Fehlern behaftet.

Wir erhalten Abschätzungen für den Eintrag von P in den Brienzersee aus fünf verschiedenen, voneinander vollständig unabhängigen Messungen:

- Die GIS-Daten lassen einen Eintrag in der Grössenordnung von **<10 t/Jahr** erwarten.
- Die Messungen der Mineralisationsraten im Sediment anhand von O<sub>2</sub>-Mikroprofilen (Kap. 6.1.3) ergeben einen Umsatz von **9.4 t/Jahr**. Dieser Wert schliesst jedoch die Mineralisation von allochthonem Material mit ein und ist eine Überschätzung des bio-P des Epilimnions.
- Die Zuflussmessungen ergeben einen Gesamteintrag (incl. atmosphärische Deposition) von **7.6 t/Jahr** (Kap. 6.4.2).
- Wir bestimmten eine Nettosedimentation von 4.8-5.4 t/Jahr, im Mittel also 5.1 t/Jahr. Zusammen mit dem geschätzten Export von 1.2 t/Jahr erhalten wir daraus einen Gesamt-Export von **6.3 t/Jahr** (Kap. 7.1)
- Mit dem Mittel dieser beiden Messwerte für Quelle und Senke von **7.0 t bio-P/Jahr** erhalten wir die genaueste Abschätzung für die Fracht von bio-P. Der Fehler liegt in der Grössenordnung von  $\pm 10\%$ .
- Die Messung der Primärproduktion von Bossard et al. (2005) ergeben einen mittleren Wert für die Brutto-Assimilation von 1914 tC/Jahr (Kap. 6.1.2) bzw. unter der Annahme der Gültigkeit des Redfield-Verhältnisses, 46.7 tP/Jahr. Wenn die Recycling-Effizienz etwa 6 bis 7 beträgt – was für oligotrophe Seen plausibel ist (Bossard, pers. Mitteilung), so erhalten wir auch mit diesen Messungen eine ähnliche Grössenordnung für den jährlichen P-Eintrag in den Brienzersee.

Die Übereinstimmung dieses Quervergleichs verschiedener Methoden bei der Abschätzung der jährlichen Fracht von bioverfügbarem Phosphat in den Brienzersee ist angesichts der geringen Konzentrationen und der schwierigen Charakterisierung der chemischen Formen des Phosphors ausserordentlich gut. Sie weist auch darauf hin, dass für die methodische Bestimmung des ‚bioverfügbaren‘ Anteils des partikelgebundenen Phosphats die passive Desorption die gemässere Methode darstellt, da die sequentielle Extraktion 2- bis 3mal höhere Werte liefert.

Für den **gesamten jährlichen Eintrag von bioverfügbarem Phosphat in den Brienzersee** berechnen wir aus den Messungen der Mineralisationsraten, den Zuflussmessungen und der Nettosedimentation einen Mittelwert von **7.0 t/a**.

## 8 Literatur

- BOSSARD, P., D. STEINER, E. SCHÄFER, and D. FINGER. 2005. Erfassung der Primärproduktion und Begleitparameter im Brienzersee, Brienzersee Teilprojekt C. Eawag.
- BWG/LHG. 2000, 2004. Swiss Federal Office for Water and Geology. Hydrology data. publicly available: <http://www.bwg.admin.ch/services/hydrolog/d/hyddaten.html>.
- BÜHLER, R. L., A., and F. ANSELMETTI. 2004. Die Ablagerungen der Grimselseen: Prozesse, Massenbilanzen und jährliche Sedimentabfolge, Internal intermediate Report. Limnogeology Laboratory, Institute of Geology, ETH Zürich, Switzerland.
- DIMIRKOU, A., A. IOANNOU, and M. DOULA. 2002. Preparation, characterization and sorption properties for phosphates of hematite, bentonite and bentonite-hematite systems. *Adv. Colloid Interface Sci.* 97: 37-61.
- DZOMBAK, D. A., and F. M. M. MOREL. 1990. Surface complexation modeling. Wiley.
- FINGER, D., M. SCHMID, and A. WÜEST. subm. Downstream effects of hydropower operation on riverine particle transport and intrusions into peri-alpine lakes. *Water Resources Res.*
- FONTES, M. P. F., and S. B. WEED. 1996. Phosphate adsorption by clays from Brazilian Oxisols, relationships with specific surface area and mineralogy. *Geoderma* 72: 37-51.
- FOX, I., and M. A. MALATI. 1993. An investigation of phosphate adsorption by clays and its relation to the problems of eutrophication of the River Stour, Kent. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 57: 97-107.
- GOLDBERG, S., and G. SPOSITO. 1985. On the mechanism of specific phosphate adsorption by hydroxylated mineral surfaces - a review. *Commun. in Soil Ssci. Plant Anal.* 16: 801-821.
- GOMEZ, E., C. DURILLON, G. ROFES, and B. PICOT. 1999. Phosphate adsorption and release from sediments of brackish lagoons: pH, O<sub>2</sub> and loading influence. *Water Res.* 33: 2437-2447.
- HALTMEIER, T. 2005. Veränderungen im Ökosystem Brienzersee. Eintrag von gelöstem Phosphor. Gewässer- und Bodenschutzlabor des Kt. Bern (GBL).
- HOYLE, C. 2004. Phosphorus cycling in Lake Brienz, Switzerland, p. 57. EAWAG & UNESCO-IHE.
- IOANNOU, A., and A. DIMIRKOU. 1997. Phosphate adsorption on hematite, kaolinite, and kaolinite-hematite (k-h) systems as described by a constant capacitance model. *J. Coll. Interface Sci.* 192: 119-128.
- KRAUSKOPF, K. B. 1979. Introduction to Geochemistry, 2nd ed. McGraw-Hill.
- LINDSAY, W. L. 1979. Chemical Equilibria in Soils. Wiley.
- MILLERO, F., F. HUANG, X. R. ZHU, X. W. LIU, and J. Z. ZHANG. 2001. Adsorption and desorption of phosphate on calcite and aragonite in seawater. *Aquatic Geochem.* 7: 33-56.
- MÜLLER, B., and A. DUFFEK. 2001. Similar adsorption parameters for trace metals with different aquatic particles. *Aquat. Geochem.* 7: 107-126.

- MÜLLER, B., D. FINGER, C. HOYLE, M. STURM, T. HALTMEIER, P. BOSSARD, and A. WÜEST. subm. Past and present bio-available phosphorus budget in the ultra-oligotrophic Lake Brienz. *Aquatic Sci.*
- MÜLLER, B., M. MAERKI, M. SCHMID, E. VOLOGINA, B. WEHRLI, A. WÜEST, and M. STURM. 2005. Internal carbon and nutrient cycling in Lake Baikal: sedimentation, upwelling, and early diagenesis. *Global Planet. Change* 46: 101-124.
- MÜLLER, B., and L. SIGG. 1990. Interaction of trace-metals with natural particle surfaces - comparison between adsorption experiments and field- measurements. *Aquatic Sci.* 52: 75-92.
- MÜLLER, B., R. STIERLI, and A. WÜEST. subm. Phosphate adsorption by mineral weathering particles in oligotrophic waters with high particle load. *Water Resources Res.*
- MÜLLER, B., and B. WEHRLI. 1998. Anwendung von chemischen Sensoren in Sediment-Porenwasser, p. 232-244. In A. Remde and P. Tippmann [eds.], *Mikrobiologische Charakterisierung aquatischer Sedimente: Methodensammlung*. Oldenbourg Verlag.
- PRASUHN, V., and R. MOHNI. 2003. GIS-gestützte Abschätzung der Phosphor- und Stickstoffeinträge aus diffusen Quellen in die Gewässer des Kantons Bern. In A. Eidg. Forschungsanstalt für Agrarökologie und Landbau [ed.]. Internal Report.
- RUBAN, V., J. LOPEZ-SANCHEZ, P. PARDO, G. RAURET, H. MUNTAU, and P. QUEVAUVILLER. 1999. Selection and evaluation of sequential extraction procedures for the determination of phosphorus forms in lake sediment. *J. Environm. Monit.* 1: 51-56.
- SAKADEVAN, K., and H. J. BAVOR. 1998. Phosphate adsorption characteristics of soils, slags and zeolite to be used as substrates in constructed wetland systems. *Water Res.* 32: 393-399.
- SIGG, L., and W. STUMM. 1981. The interaction of anions and weak acids with the hydrous goethite ( $\alpha$ -FeOOH) surface. *Colloids Surf.* 2: 101-117.
- SINAJ, S., F. MÄCHLER, E. FROSSARD, C. FAISSE, A. OBERSON, and C. MOREL. 1998. Interference of colloidal particles in the determination of orthophosphate concentrations in soil water extracts. *Commun. in soil sci. plant anal.* 29: 1091-1105.
- SKOOG, D. A., D. M. WEST, and F. J. HOLLER. 1996. *Fundamentals of analytical chemistry*, 7th ed. ed. Saunders College Publishing.
- STONE, M., and A. MUDROCH. 1989. The effect of particle size, chemistry and mineralogy of river sediments on phosphate adsorption. *Environ. Technol. Lett.* 10: 501-510.
- STUMM, W. 1992. *Chemistry of the solid-water interface*. John Wiley & Sons, Inc.
- STUMM, W., and J. J. MORGAN. 1996. *Aquatic Chemistry*, 3rd ed. Wiley Interscience.
- WÜEST, A., H. R. BÜRGI, P. HUGGENBERGER, A. JAKOB, and R. MÜLLER. 2003. Veränderungen im Ökosystem Brienzersee. Expertenbericht. In G.-u. B. d. K. B. (GBL) [ed.].
- WÜEST, A., C. HOYLE, D. FINGER, and B. MÜLLER. subm. Quantifying bio-available phosphorus fluxes in particle-laden ultra-oligotrophic lakes. *Water Resources Res.*