

# Untersuchungen über den Schwermetallhaushalt in Seen

VON PETER BACCINI

Seenforschungslaboratorium der EAWAG/ETH, Kastanienbaum

Manuskript eingegangen am 28. Juli 1976

## ABSTRACT

In the mesotrophic Lake of Lucerne (Bay of Horw) and in the eutrophic Lake of Alpnach concentration and sedimentation of iron, copper, zinc, cadmium and lead were investigated as a function of time and depth, and compared with a series of physical and chemical parameters. A metal balance was made for the Lake of Alpnach. A model for the distribution of the metals between biomass, allochthonous material and dissolved phase was employed. Phenomenology and model lead to the following conclusions: the sedimentation of the metals is dominated by allochthonous particles, the biogenic particularization is partially reversed by lake internal decomposition processes and the trace metals reaching the sediment are partially redissolved.

## 1. Einleitung

Die Rolle der Schwermetalle im Stoffhaushalt eines Sees kann noch nicht klar umschrieben werden. Zwar haben Beispiele starker Metallbelastungen anthropogener Herkunft deutlich aufgezeigt, welche toxischen Wirkungen erhöhte Schwermetallkonzentrationen in der aquatischen Biosphäre hervorrufen können. Es existieren auch Modelle [1], welche mögliche Zusammenhänge zwischen Schwermetallspezifizierung und bekannten limnologischen Parametern, wie z. B. pH, SBV, DOC usw., simulieren sollen. Hingegen bedürfen die bereits vorhandenen phänomenologischen Befunde, z. B. in [2-4, 18], noch solcher Ergänzungen, die Schwermetallkonzentrationen eines Sees in Funktion von Zeit und Raum genauer charakterisieren. Zudem mangelt es an experimentellen Informationen über Schwermetallgehalte in anthropogen wenig oder nicht belasteten Seen.

Die vorliegende Arbeit hat zum Ziel, beobachtete Änderungen von Metallkonzentrationen mit Hilfe eines einfachen Verteilungsmodells «Biomasse - allochthone Trübstoffe - gelöste Phase» zu deuten. Für den phänomenologischen Teil wurden aus der Gruppe von Schwermetallen drei essentielle, nämlich Eisen, Kupfer und Zink, und zwei nicht essentielle, nämlich Cadmium und Blei, ausgewählt. Die letzteren vier gehören zur Gruppe jener Elemente, welche aufgrund des Verbrauchs durch die menschliche Gesellschaft ein hohes Verschmutzungspotential [5] aufweisen.

## 2. Methodik

### 2.1 Wahl der Seen und Probenahmestellen

Als Objekte dienten der Alpachersee und der Vierwaldstättersee (Horwer Bucht), zwei benachbarte Seen im nördlichen Voralpengebiet der Schweiz (Abb. 1), welche sich bezüglich Morphologie und Trophiegrad deutlich unterscheiden (Tab. 1). Während die mesotrophe Horwer Bucht durch das Wasser des Vierwaldstättersees dominiert wird, ist der eutrophe Alpachersee durch die Zuflüsse seines Einzugsgebietes geprägt.

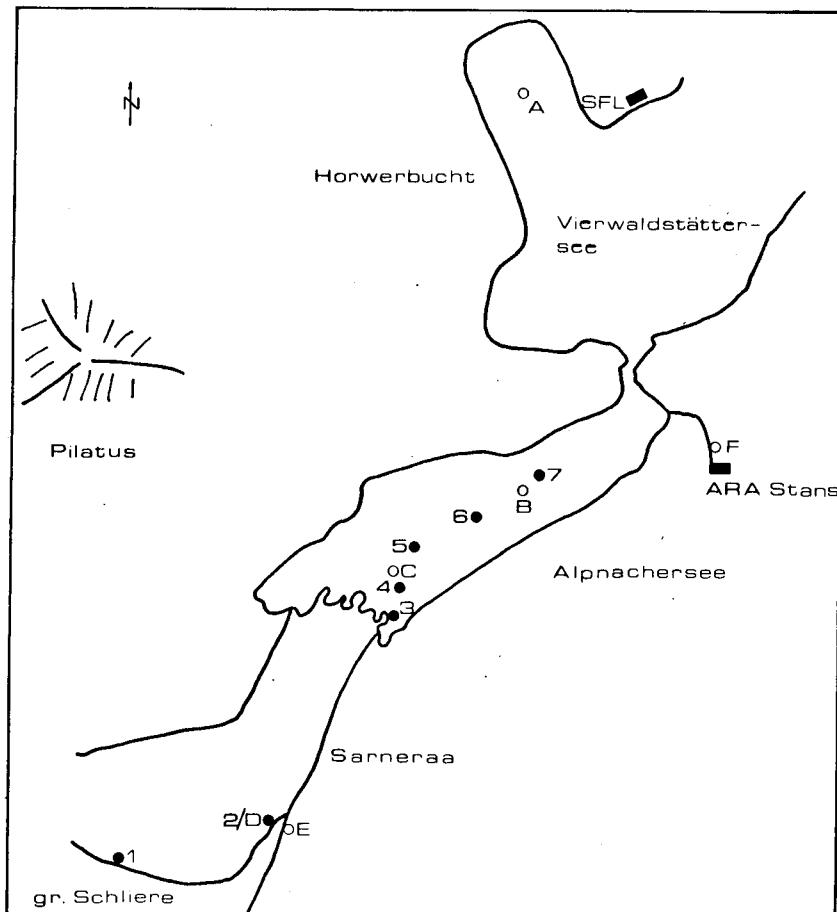


Abb. 1. ○ Lage der Probenahmestellen: A, B Konzentrationsprofile und aktuelle Sedimentation; C Niederschläge; D, E, F Zuflüsse; SFL: Seenforschungslaboratorium EAWAG/ETH, Kastanienbaum. - ● Probenahmestellen rezenter Sedimente: 1, 2 Zuflusssedimente; 3, 4 Deltasedimente (10-20 m Tiefe); 5, 6, 7 Sedimente der Seemitte (30 m Tiefe).

Fig. 1. ○ Map of sampling positions: A, B concentration profiles and actual sedimentation; C precipitation; D, E, F affluents; SFL: Lake research laboratory EAWAG/ETH, Kastanienbaum. - Δ Sampling sites of recent sediments: 1, 2 sediments of affluents; 3, 4 sediments of river deltas (10-20 m depth); 5, 6, 7 sediments of open lake (30 m depth).

Tabelle 1. Morphologie und Typisierung der untersuchten Seen (zusammengestellt aus [6], [7] und [8]).  
Table 1. Morphology and characterization of the lakes investigated (datas from [6], [7] and [8]).

	Alpnachersee	Horwer Bucht
Länge	4,1 km	1,5 km
Breite	1 km	1 km
Fläche	4,76 km <sup>2</sup>	1,69 km <sup>2</sup>
Mittlere Tiefe	21 m	42,6 m
Volumen total	100 · 10 <sup>6</sup> m <sup>3</sup>	72 · 10 <sup>6</sup> m <sup>3</sup>
Tiefe bei Probenahmestelle	30 m	62 m
Gesamtphosphorbelastung des Sees	6,5 (g/m <sup>2</sup> y)	3,6 (g/m <sup>2</sup> y)
Primärproduktion (1975)	312 (g C/m <sup>2</sup> y)	173 (g C/m <sup>2</sup> y)
Gewässerzustand	eutroph	mesotroph

Die Konzentrationsprofile wurden für beide Seen im Jahre 1975 in Abständen von 4 Wochen aufgenommen. Die Entnahmetiefen (m) wurden wie folgt ausgewählt:

Horwer Bucht: 0 - 2,5 - 5 - 7,5 - 10 - 15 - 25 - 35 - 45 - 55 - 60

Alpnachersee: 0 - 2,5 - 5 - 7,5 - 10 - 12,5 - 15 - 25 - 30 Grund

## 2.2 Wahl der Zuflüsse

Eine Abschätzung der Stoffbilanz ist nur für den Alpnachersee möglich. KRUMENACHER [8] hat für diesen die Eisen-, Phosphor-, Stickstoff- und Wasserhaushalte bereits beschrieben. In dieser Arbeit wurde festgehalten, dass die Sarner Aa und die Schlieren mehr als 90% der totalen Wasserfracht bringen. Zudem besitzen Grosse und Kleine Schliere ein ähnliches Einzugsgebiet. Darum konnten die Probenahmestellen auf die Sarner Aa, die Grosse Schliere und die ARA Stans beschränkt werden. Der Abflusskanal der ARA Stans wurde wegen seiner relativ hohen Metallkonzentrationen noch berücksichtigt.

## 2.3 Niederschlagsproben

Ein quadratischer PVC-Trichter von 1 m Kantenlänge diente als Auffanggefäß für nasse und trockene Niederschläge. Die Probenahmestelle (Abb. 1) war stationär auf einem Floss fixiert. Bestimmt wurde der totale Niederschlag pro Fläche und Zeit, in Abständen von 3 bis 20 Tagen, je nach Witterung (Volumen des Auffanggefäßes: 25 l).

## 2.4 Sedimentationsproben

Das aktuell anfallende Sediment, künftig abgekürzt als «aktuelles Sediment» bezeichnet, wurde über dem Grund in zylindrischen Gefäßen aus Plexiglas (Durchmesser 14 cm, Höhe 50 cm) aufgefangen. Die Sedimentationsperioden lagen zwischen 28 und 82 Tagen. Die Lücken in den Messungen der Horwer Bucht wurden mit Daten von BLOESCH [7] ausgefüllt.

## 2.5 Physikalische Messungen

Die Sichttiefe wurde mit der Secchi-Scheibe (Durchmesser 30 cm) bestimmt.

## 2.6 Chemische Analytik

### 2.61 Seewasser

#### 2.611 Probenahmegefäße

Als Schöpfgerät diente eine Nishkin-Flasche. Für die Metallbestimmung wurden Fraktionen à 1 l in Glasflaschen abgefüllt, die wie folgt präpariert waren: Gespült in Salzsäure (18%), gespült mit dest. Wasser, 2 × gespült mit 100 ml der Probe.

#### 2.612 Fraktionierung

Für die Parameter X = Fe, Cu, Zn, Cd und Pb wurden die Totalmenge (TX) sowie der gelöste Anteil (DX), nach Filtration durch ein 0,45- $\mu$ -Filter (Millipore), bestimmt. Das mit dest. Wasser gewaschene Filter wurde zuerst mit 500 ml Probe gespült, um Adsorptionsverluste zu vermeiden. Der partikuläre Anteil (PX) wurde aus der Differenz von TX und DX berechnet.

#### 2.613 Aufschlussverfahren

Für die Metallbestimmung wurden 100 ml für Fe und 500 ml für Cu, Zn, Cd und Pb mit Schwefelsäure und Wasserstoffperoxid aufgeschlossen. Durch dieses Aufschlussverfahren wird das in Kristallgittern von Silikaten und Tonmineralien eingeschlossene Schwermetall nicht erfasst. Das aktuelle Sediment wurde aber analog aufgeschlossen, so dass für die Metallbilanz nur jene Anteile erfasst werden, die möglicherweise im See noch chemische Veränderungen erfahren können.

#### 2.614 Cu, Zn, Cd und Pb

Die im Aufschlussverfahren auf etwa 20 ml konzentrierte Probe wurde aus dem Kjeldahlkolben mit dest. Wasser in ein Becherglas gespült, mit 100  $\mu$ l Essigsäure

Tabelle 2. Metallanalytik mit Anodic Stripping Voltametry.  
Table 2. Analysis of metals by Anodic Stripping Voltametry.

	Cu	Zn	Cd	Pb
Halbwellenpotential (mV)	-50	-1050	-650	-450
Durchschnittliche Empfindlichkeit ( $\mu$ A/10 <sup>-8</sup> M)	0,12	0,07	0,15	0,14
Nachweisgrenze der Methode (in 10 <sup>-8</sup> M/l, bezüglich Seewasser)	0,2	1,0	0,01	0,2
Reproduzierbarkeit R <sup>1)</sup>	4	6	5	3
Analytischer Fehler <i>f</i> der Messmethode <sup>2)</sup>				
- für eine Seewasserprobe	13	26	19	30
- für ein Sediment	11	17	15	9
Fehler $\Delta M^3$ einer				
- Seewasserbestimmung	15	29	22	33
- Sedimentbestimmung	15	20	15	15

1) *R* ist definiert als Standardabweichung der «Peakhöhe» (in %) von 10 wiederholten Messungen in der gleichen Probe.

2) *f* ist definiert als relativer Fehler (in %) einer Messung mit der Standardadditionsmethode und wurde wie folgt berechnet:  $f = 2(R^2 + (B^2/n^2))^{1/2}$ , wobei *R* = Reproduzierbarkeit, *B* = relativer Fehler des Nullwertes, *n* = Verhältnis zwischen Probe- und Nullwertkonzentration.

3)  $\Delta M$  ist definiert als Standardabweichung in % von 10 Proben der gleichen Probenahmestelle (Seewasser) und 6 Proben eines Sediments.

(30%) versetzt und mit Natronlauge (27,5%) auf  $\text{pH} = 3,0 (\pm 0,1)$  eingestellt. Die auf 50 ml verdünnte Lösung wurde in die Messzelle zur polarographischen Bestimmung transferiert.

Die quantitative Bestimmung erfolgte mit Anodic Stripping Voltametry am hängenden Quecksilbertropfen mit dem Gerät 174A der Princeton Applied Research.

Messvorgang: Spülen mit  $\text{N}_2$  während 5 Min., abscheiden bei  $-1,200 \text{ V}$  während 5,5 Min., equilibrieren während 0,5 Min., stripping rate  $5 \text{ mV/sec}$ , stripping range von  $-1,200 \text{ V}$  bis  $+0,300 \text{ V}$ .

Tabelle 2 enthält die wichtigsten Parameter der Messmethode, die mit einer kolorimetrischen Methode für Cu [10] und mit der Atomabsorptionsmethode für alle vier Metalle überprüft wurde.

### 2.615 Fe, PN

Das Eisen wurde kolorimetrisch bestimmt [11]. Der partikuläre organische Stickstoff (PN) wurde nach STADELMANN [12] analysiert.

### 2.62 Sedimente

Trockensubstanz und Glühverlust («Organische Stoffe») wurden nach UNGEMACH [15] bestimmt. Die Parameter PN, Fe, Cu, Zn, Cd und Pb wurden aus Einwaagen von 10 mg (PN, Fe) und 100 mg (Cu, Zn, Cd, Pb) Trockensubstanz mit den unter 2.61 gewählten Methoden analysiert.

ABB. 2 SICHTTIEFEN

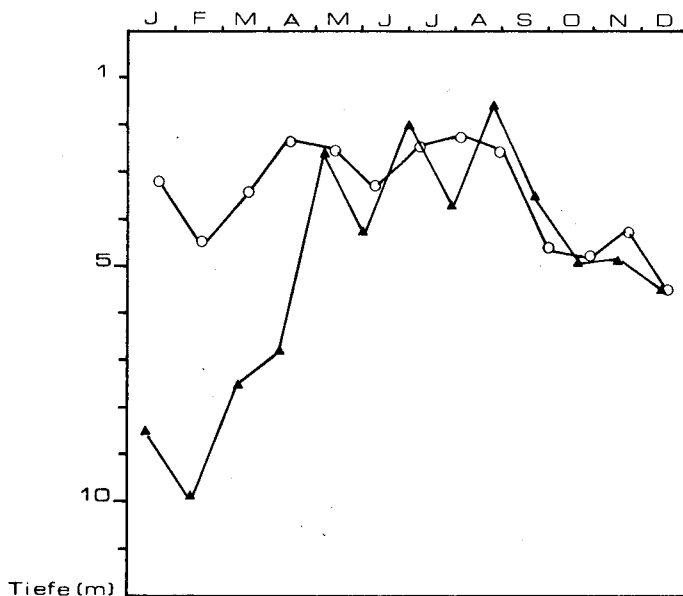


Abb. 2. Sichttiefen; ▲ Horwer Bucht; ○ Alpachersee.

Fig. 2. Secchi disk transparency.

## 2.7 Biologische Untersuchungen

Die Primärproduktion wurde mit der  $^{14}\text{C}$ -Methode gemessen und nach GÄCHTER [16] ausgewertet.

## 3. Resultate

### 3.1 Limnologische Parameter von Horwer Bucht und Alpachersee

#### 3.1.1 Thermische und optische Eigenschaften

Frühere Untersuchungen [6, 8] haben bereits gezeigt, dass beide Seen holomiktisch sind. Ein Vergleich der Sichttiefen (Abb.2) weist auf den unterschiedlichen optischen Charakter der beiden Seen hin. Die Schwankungen im Alpachersee sind wesentlich geringer als in der Horwer Bucht.

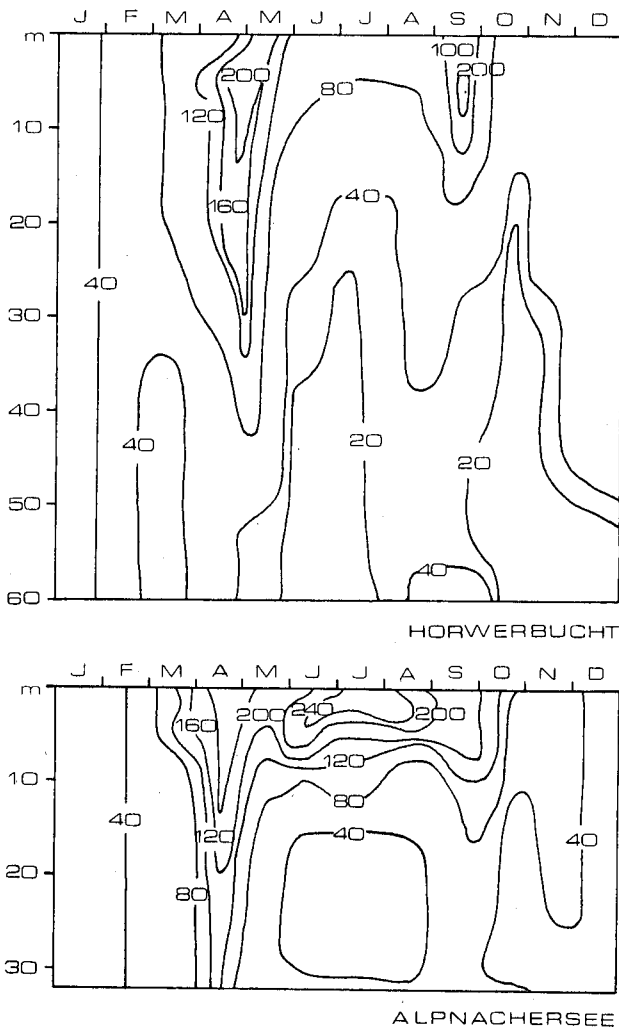


Abb. 3. Isoplethen des partikulären organischen Stickstoffs (PN) [ $\mu\text{g/l}$ ].  
Fig. 3. Isopeleths of particulate organic nitrogen (PN) [ $\mu\text{g/l}$ ].

### 3.12 Element-Konzentrationen

Die Sauerstoffkonzentration in Funktion von Zeit und Tiefe wurde für beide Seen bereits beschrieben [6, 8]. Der Alpnersee bildet im Gegensatz zur Horwer Bucht während der Sommerstagnation ein sauerstoffarmes Hypolimnion aus.

#### 3.121 Partikulärer organischer Stickstoff (PN)

Die PN-Isoplethen (Abb. 3) zeigen zwei Konzentrationsmaxima im Frühjahr und Herbst in der Horwer Bucht und deren drei im Alpnersee. Diese saisonalen Spitzen decken sich mit den in Abb. 4 dargestellten Maxima der Primärproduktion.

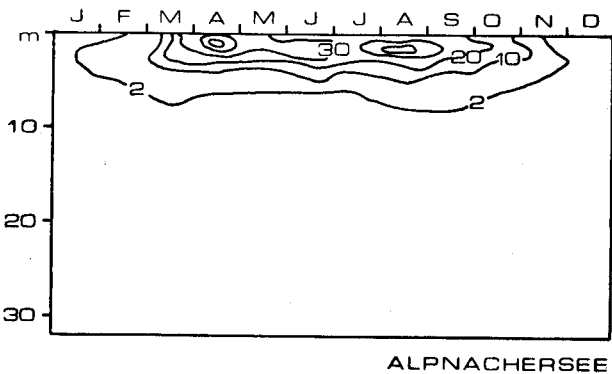
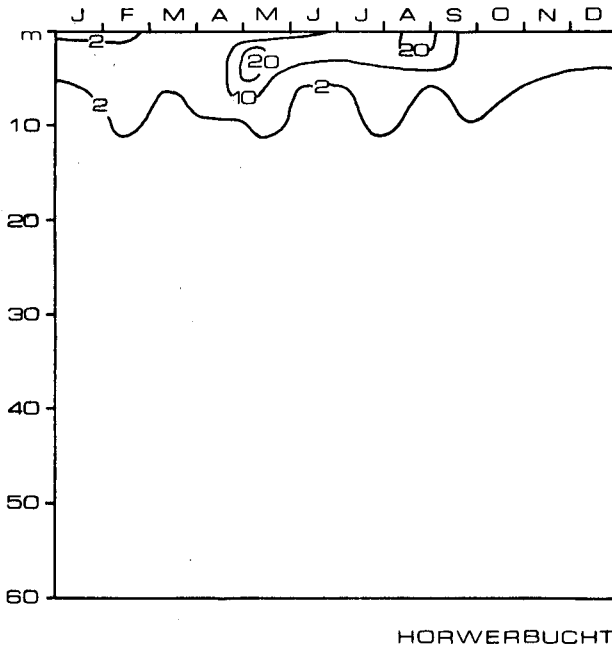


Abb. 4. Primärproduktion (mg  $C_A/m^3h$ ),  $C_A$  = assimilierter Kohlenstoff.  
Fig. 4. Primary production (mg  $C_A/m^3h$ ),  $C_A$  = assimilated carbon.

### 3.122 Eisen (TFe, DFe)

Die Isoplethen des Gesamteisens (Abb.5) zeigen im Falle des Alpnersees starke Schwankungen. KRUMMENACHER [8] stellte fest, dass die Sarner Aa als Hauptzufluss 79% der Wasserfracht bringt. Ihr Eintrag an partikulärem Material (Trübstoffe) ist relativ gering, weil sie vor ihrem Eintritt drei natürliche Klärbecken durchläuft, nämlich den Lungernsee, den Sarnersee und den Wichlerensee. Die Hochwasser der Wildbäche (Grosse und Kleine Schliere) bringen die Hauptfracht der Trübstoffe. Die gleichen Zuflüsse sind auch für die Hauptfracht des partikulären Eisens (ca. 74%) verantwortlich, obwohl der Wasserfrachtanteil dieser

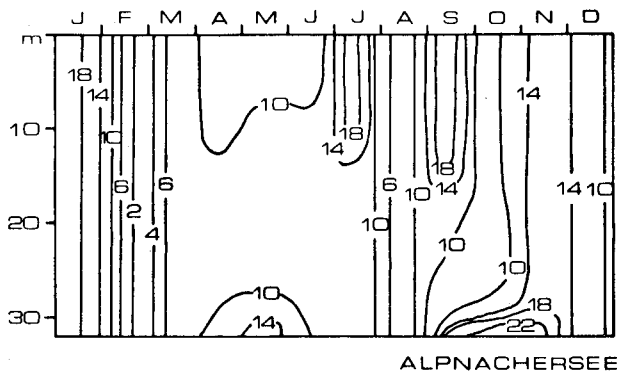
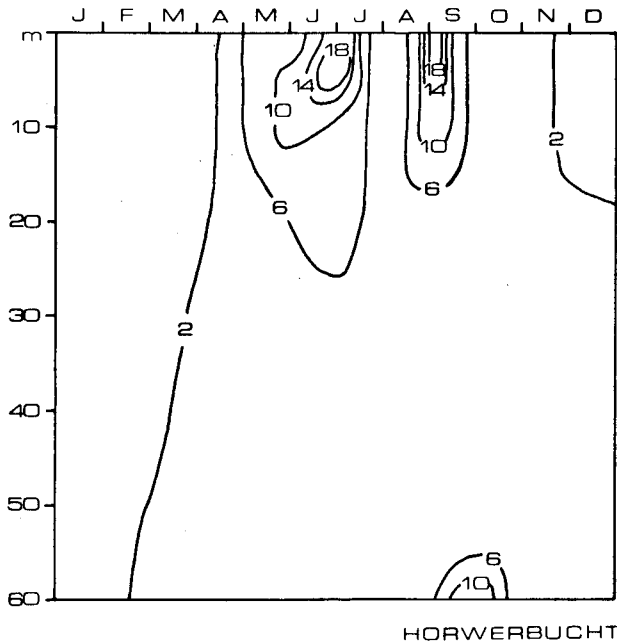


Abb.5. Isoplethen des totalen Eisens (TFe) [ $10^{-7}$  M/l].  
Fig.5. Isopleths of total iron (TFe) [ $10^{-7}$  M/l].



Wildbäche nur etwa 13% beträgt. Deshalb darf in erster Näherung die Konzentration von partikulärem Eisen als Trübstoffindikator verwendet werden.

Der Anteil des gelösten (filtrierbaren) Eisens am Gesamteisen beträgt nur 5-10%. Der Konzentrationsverlauf der gelösten Fraktion (Abb.6) zeigt weniger Schwankungen als das gesamte Eisen. KRUMMENACHER [8] kommt zum Schluss, dass für den Alpnachersee die Sarner Aa der Hauptlieferant dieser Eisenform ist (ca. 70%). Konzentrationsänderungen des DFe korrelieren auch nicht mit jenen des TFe. Der gleiche Autor postuliert auch die These, dass ein Teil des zugeführten DFe noch im See partikularisiert und sedimentiert wird.

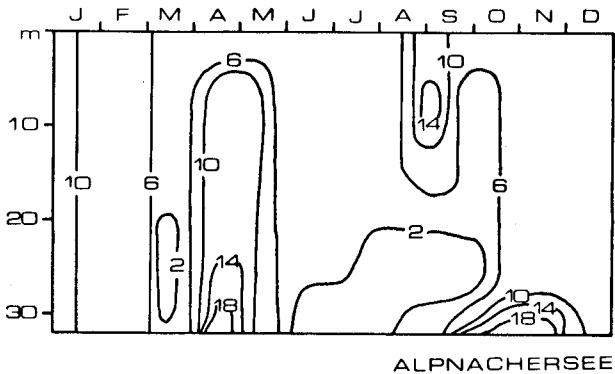
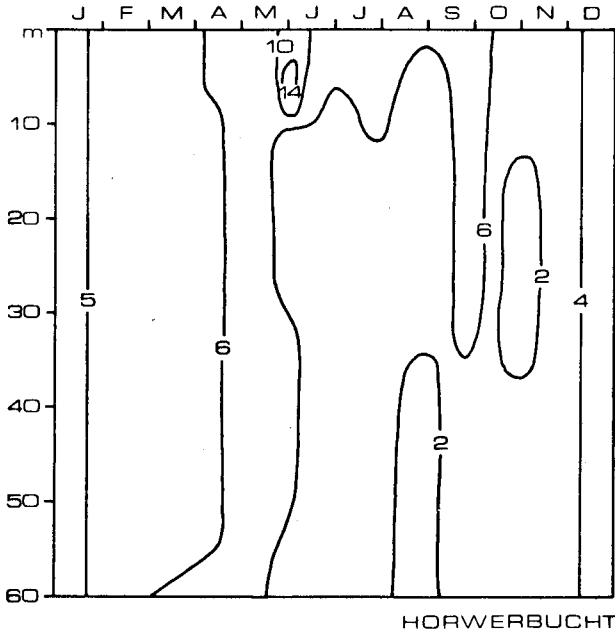


Abb.6. Isoplethen des gelösten Eisens (DFe) [10<sup>-8</sup> M/l].  
Fig.6. Isoleths of dissolved iron (DFe) [10<sup>-8</sup> M/l].

## 3.123 Kupfer (TCu, DCu)

Die Isolethendarstellungen des *Gesamtkupfers* (TCu) in Abb. 7 und des *gelösten Kupfers* (DCu) in Abb. 8 beschreiben folgendes Ergebnis:

- Der gelöste Anteil ist dominant. Er schwankt in den meisten Fällen zwischen 80 und 100% Anteil am Gesamtkupfer.
- Die saisonalen und räumlichen Schwankungen sind im Gegensatz zu anderen Parametern (z. B. TFe, DFe, PN) äusserst gering.
- TCu und DCu zeigen in der Stagnationsperiode einen Konzentrationsanstieg im Epilimnion und eine Abnahme im Hypolimnion.

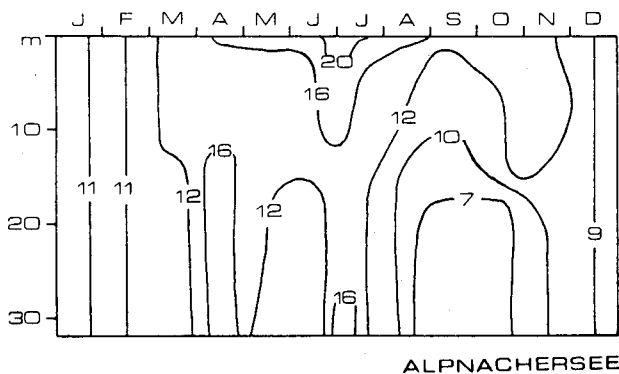
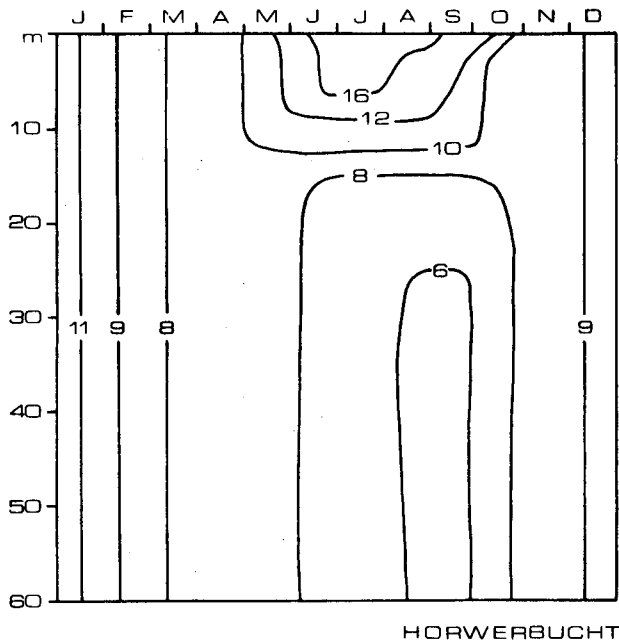


Abb. 7. Isolethen des totalen Kupfers (TCu) [ $10^{-9}$  M/l].  
Fig. 7. Isoleths of total copper (TCu) [ $10^{-9}$  M/l].

3.124 Zink (TZn, DZn)

Der Verlauf der Konzentrationsänderungen des *gesamten Zinks* (TZn) und des *gelösten Zinks* (DZn) ist jenem des Kupfers ähnlich (Abb.9 und 10).

Hervorzuheben sind drei Unterschiede:

- Der gelöste Anteil ist im Durchschnitt geringer und schwankt zwischen 50 und 80%.
- Der Konzentrationsanstieg in den Sommermonaten ist im Vergleich zu Kupfer grösser (von ca.  $2 \cdot 10^{-8} M/l$  bis auf  $6-10 \cdot 10^{-8} M/l$  für TZn).

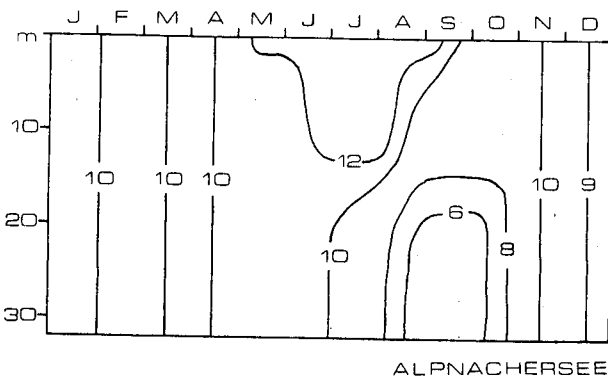
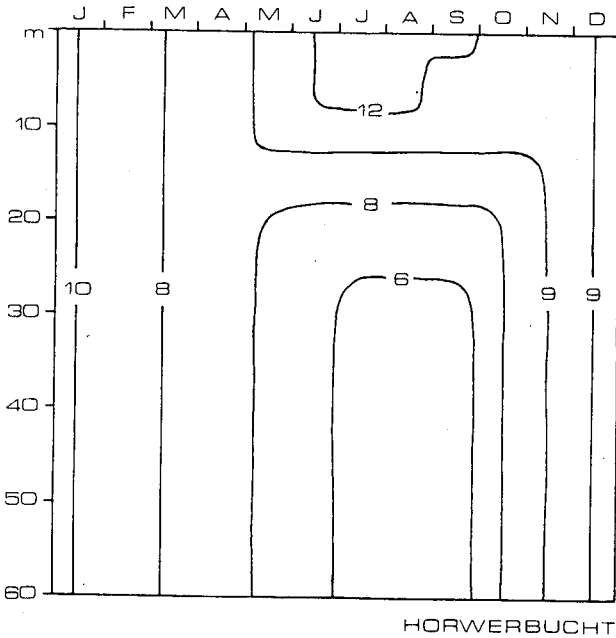
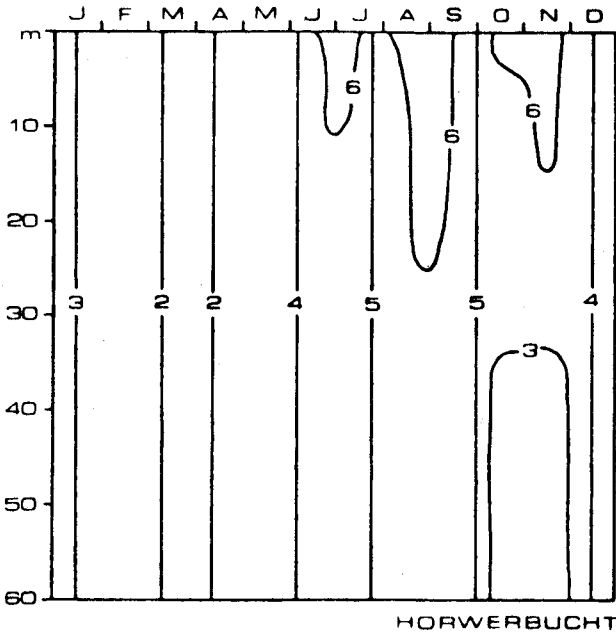


Abb. 8. Isoplethen des gelösten Kupfers (DCu) [ $10^{-9} M/l$ ].  
 Fig. 8. Isoleths of dissolved copper (DCu) [ $10^{-9} M/l$ ].

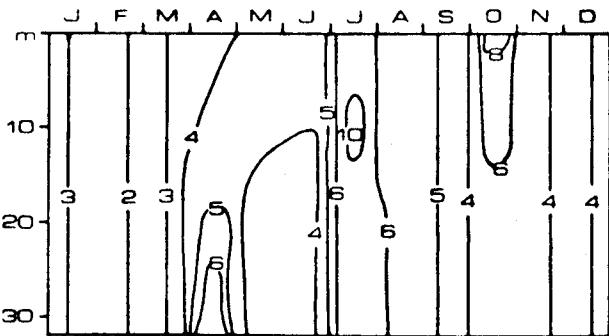
- Eine Schichtung während der Stagnationsperiode ist nicht deutlich erkennbar. Im gleichen Zeitabschnitt ist aber auch der partikuläre Anteil am grössten (ca.40%).

### 3.125 Cadmium (TCd)

Die Konzentrationen des Cadmiums (Abb.11) liegen nahe und teilweise unter der Nachweisgrenze (Tab.2). Mit Ausnahme des Monats April im Alpnersee sind die Konzentrationen von Gesamtcadmium (TCd) und gelöstem Cadmium (DCd) nicht signifikant verschieden. Deshalb sind nur die Isoplethen von TCd aufgeführt. In der Horwer Bucht ist ein Konzentrationsanstieg in den obersten



HORWERBUCHT



ALPNACHERSEE

Abb.9. Isoplethen des totalen Zinks (TZn) [ $10^{-8}$  M/l].  
 Fig.9. Isoleths of total zinc (TZn) [ $10^{-8}$  M/l].

5–10 m während der Monate August bis November angedeutet. Im Gegensatz zu Kupfer und Zink ist der Cadmiumgehalt in der Horwer Bucht im Vergleich zum Alpachersee etwas höher.

### 3.126 Blei (TPb)

Ähnlich dem Cadmium liegen die Bleikonzentrationen nahe und vielfach unterhalb der Nachweisgrenze (Tab.2). Mit wenigen Ausnahmen (Hochwasserperiode im Sommer, Horwer Bucht) liegen sämtliche *gelösten Bleikonzentrationen* unterhalb dieser Grenze ( $2 \cdot 10^{-9} M/l$ ), so dass nur die Isoplethen des Gesamtbleis dargestellt werden (Abb.12). Bei Konzentrationen von TPb im Bereich von 4 bis

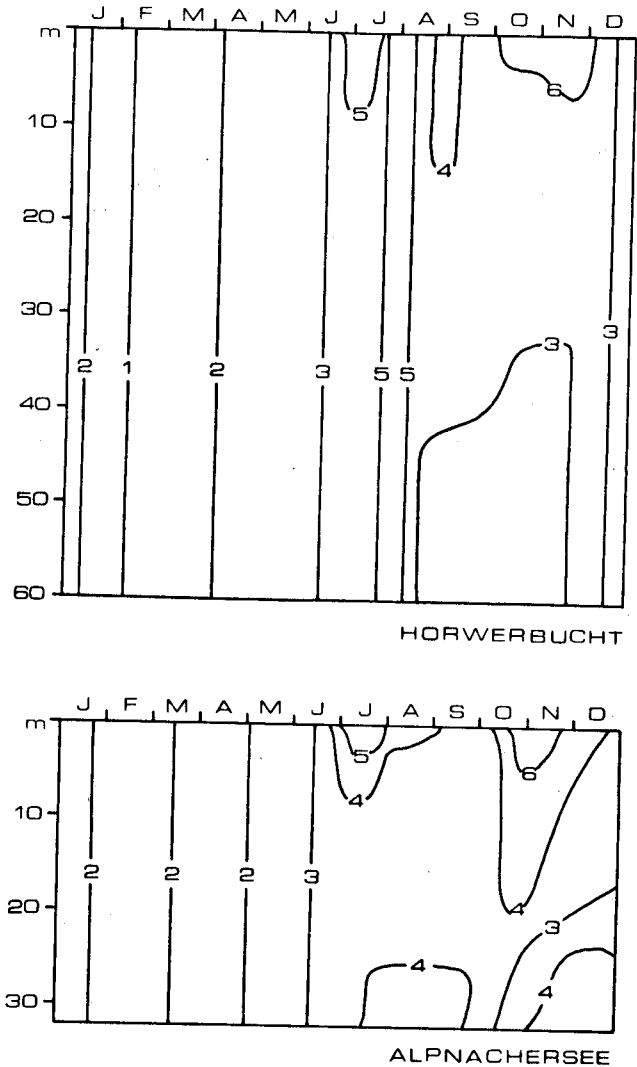


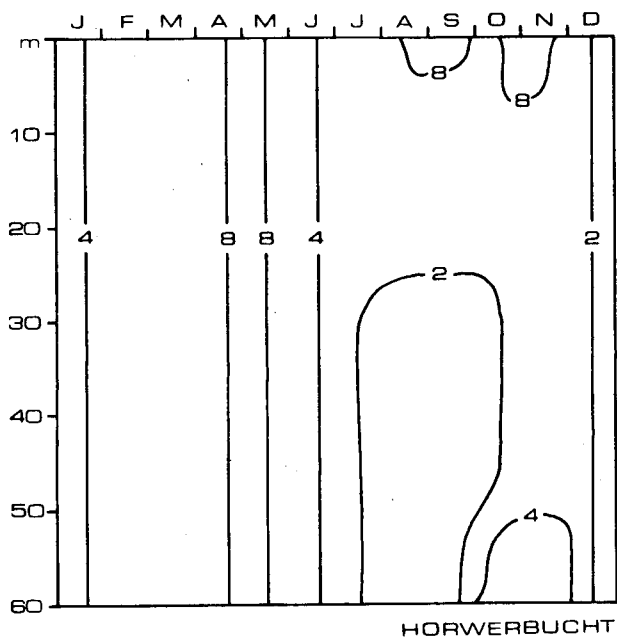
Abb.10. Isoplethen des gelösten Zinks (DZn) [ $10^{-8} M/l$ ].  
Fig.10. Isoleths of dissolved zinc (DZn) [ $10^{-8} M/l$ ].

$6 \cdot 10^{-9} M/l$  ist also der partikuläre Anteil sicher dominant ( $> 50\%$ ). Analog zum Kupfer wurden während der Stagnationsperiode auch für das Blei im Epilimnion höhere Konzentrationen festgestellt als im Hypolimnion.

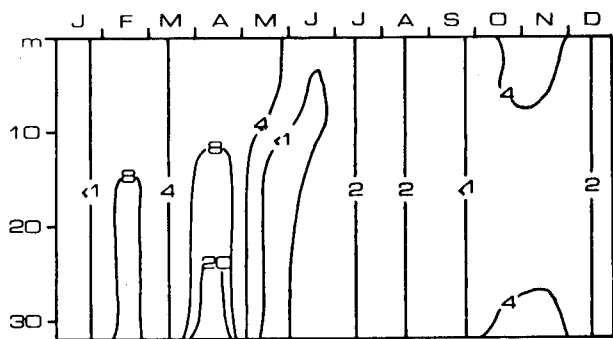
3.127 Gegenüberstellung der Metallresultate

a) Konzentrationsbereiche

Tabelle 3 enthält die Bereiche der Metallkonzentrationen. Die Extremwerte wurden aus den Mittelwerten aller Konzentrationsprofile in der Zirkulationsperiode (Oberfläche bis Grund) und in der Stagnationsperiode (Epilimnion: Oberfläche bis 10 m; Hypolimnion: 25 m bis Grund) ausgewählt.



HORWERBUCHT



ALPNACHERSEE

Abb. 11. Isolethen des totalen Cadmiums (TCd) [ $10^{-10} M/l$ ].  
Fig. 11. Isoleths of total cadmium (TCd) [ $10^{-10} M/l$ ].

Tabelle 3. Konzentrationsbereiche der Metalle in den untersuchten Seen\*  
 Table 3. Concentration ranges of metals in the lakes investigated.

[10 <sup>-8</sup> M/l]	TFe	DFe	TCu	DCu	TZn	DZn	TCd≈DCd	TPb	DPb
Horwer Bucht	17-240	2-12	0,6-1,6	0,5-1,2	1,5-10	1-6	0,01-0,10	<0,2-0,4	<0,2
Alpnachersee	20-200	2-15	0,6-2,0	0,6-1,6	2-10	1,5-6	<0,01-0,10	<0,2-0,4	<0,2

\*) T = total; D = gelöst (dissolved).

Aus dieser Gegenüberstellung ist ersichtlich, dass  
 - sich in den beiden Seebecken die Extremwerte nicht unterscheiden,  
 - die Konzentrationsbereiche, ausgedrückt durch das Verhältnis der Maximal-

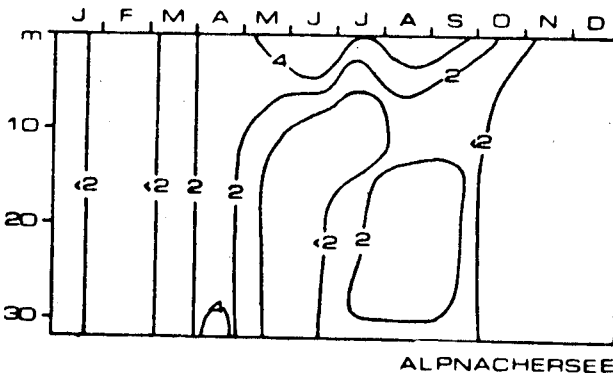
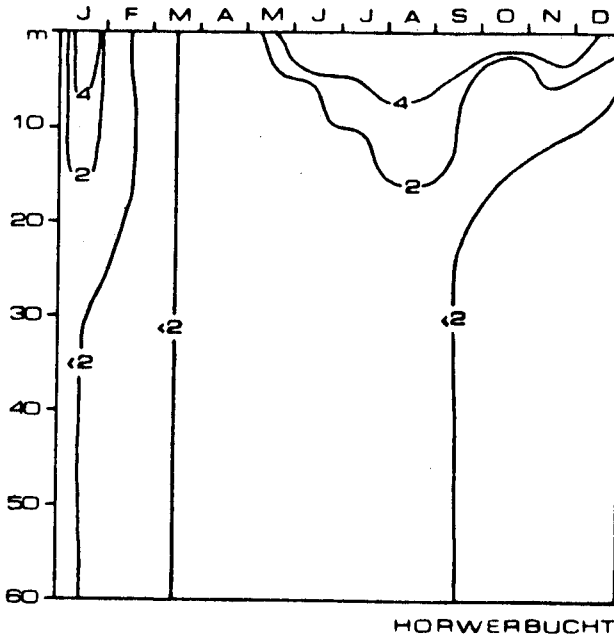


Abb. 12. Isoplethen des totalen Bleis (TPb) [10<sup>-9</sup> M/l].  
 Fig. 12. Isoleths of total lead (TPb) [10<sup>-9</sup> M/l].

zu Minimalkonzentration, bei Eisen und Cd recht gross sein können (ca.10–14), hingegen bei Kupfer ziemlich niedrig sind (ca. 2,5–3).

Ferner ist aus den Isoplethendarstellungen zu entnehmen, dass grosse Konzentrationsänderungen am häufigsten bei Gesamteisen (vor allem im Alpachersee) und selten bei Kupfer (bei Blei und Cadmium analytisch nicht genügend erfassbar) auftreten.

#### b) Verteilung auf die partikuläre und gelöste Phase

Mit Ausnahme eines Extremfalles (Eisen, Alpachersee, Februar 1975) schwankt die Verteilung der Metalle in den in Tabelle 4 angegebenen Bereichen.

Tabelle 4. Anteile (in %) von partikulärer und gelöster Phase an der Totalkonzentration der Metalle (Horwer Bucht und Alpachersee).

Table 4. Portions (%) of particulate and dissolved phase of the total metal concentration (Bay of Horw and Lake of Alpnach).

	Fe	Cu	Zn	Cd	Pb
PM <sup>1)</sup>	80–98	5–20	20–50	0–30	50–100
DM <sup>2)</sup>	2–20	80–95	50–80	70–100	0–50

<sup>1)</sup> PM: partikuläre Fraktion (> 0,45 µm) des Gesamtmetalls, bestimmt aus PM = TM – DM.

<sup>2)</sup> DM: filtrierbare Fraktion (< 0,45 µm) des Gesamtmetalls (TM).

Zusammengefasst kann gesagt werden, dass sich die beiden Seen in ihrem Metallhaushalt kaum unterscheiden, dass aber die räumlichen und zeitlichen Konzentrationsänderungen und die Phasenverteilung für jedes Metall verschieden sind. Vergleicht man die Daten für Cu und Zn mit jenen anderer Seeuntersuchungen, z. B. von RILEY [4] und GROTH [3], so fällt auf, dass diese wesentlich höhere Totalkonzentrationen beobachteten. Auch die von MOREL et al. [1] zusammengestellten «typical values» für Cu, Zn, Cd und Pb liegen deutlich über den hier festgestellten Konzentrationsbereichen.

### 3.13 Aktuelle Sedimentation

In den Tabellen 5 und 6 sind die in den einzelnen Perioden angefallenen Sedimentmengen (Trockensubstanz), ihre Metallgehalte und ihre organischen Komponenten (Glühverlust und Stickstoff) aufgeführt. Berechnet man aus den Jahresbilanzen die Konzentrationen (Tab. 7) dieser Parameter, so stellt man fest, dass mit Ausnahme von Cadmium in beiden Seebecken alle Schwermetalle den gleichen Anteil zeigen. (Relativer Fehler der Eisenbestimmung: ± 10%, jener von Cu, Zn, Cd und Pb siehe Tab. 2.)

Die Unterschiede in der Cadmiumkonzentration in den beiden Seen (Abb. 11) widerspiegelt sich also auch in der aktuellen Sedimentation.

Vergleicht man die mittleren Sedimentationsraten in Funktion der Zeit (Abb. 13 und 14), so fällt auf, dass

- Trockensubstanz und «Organische Stoffe» in beiden Seen ähnlich verlaufen,
- Eisen das Maximum im Zeitraum Juni/Juli, Stickstoff hingegen im August/September besitzt,
- Zink und Kupfer sehr ähnliche Variationen zeigen,
- Cadmium und Blei mit einer Ausnahme (Alpachersee, April/Mai) eine ähnliche Charakteristik zeigen.



Tabelle 5. Sedimentation, Horwer Bucht.

Table 5. Sedimentation, Bay of Horw.

Sedimentations- periode	Tage/ Periode	Trocken- substanz [g/m <sup>2</sup> ]	Org. Stoffe (Glühverlust) [g/m <sup>2</sup> ]	Stickstoff [mM/m <sup>2</sup> ]	Eisen [mM/m <sup>2</sup> ]	Kupfer [µM/m <sup>2</sup> ]	Zink [µM/m <sup>2</sup> ]	Cadmium [µM/m <sup>2</sup> ]	Blei [µM/m <sup>2</sup> ]
10. 1.- 6. 2.75	27	15	2,4	22	3,2	13	73	0,27	4
6. 2.- 7. 3.	29	9	2,6 <sup>1)</sup>	32	1,5	11	64	0,29	5
7. 3.- 4. 4.	28	18	2,9	36	3,4	13	101	0,28	7
4. 4.-16. 5.	42	125	14,2	187	16,0	48	357	2,52	21
16. 5.-12. 6.	27	64	8,3	84	8,9	24	170	0,27	4
12. 6.-28. 8.	77	601 <sup>1)</sup>	59,7 <sup>1)</sup>	599 <sup>1)</sup>	148,9 <sup>1)</sup>	218 <sup>2)</sup>	830 <sup>2)</sup>	10,71 <sup>2)</sup>	56 <sup>2)</sup>
28. 8.- 3.10.	36	278	30,8	529	45,0	137	532	2,88	11
3.10.-21.11.	49	82 <sup>1)</sup>	14,6 <sup>1)</sup>	82 <sup>1)</sup>	32,6 <sup>1)</sup>	30 <sup>3)</sup>	200 <sup>3)</sup>	1 <sup>3)</sup>	11 <sup>3)</sup>
21.11.-23.12.	32	11	1,6 <sup>1)</sup>	21	1,6	11	61	0,32	4
23.12.- 9. 1.76	18	11 <sup>1)</sup>	1,5 <sup>1)</sup>	11 <sup>1)</sup>	5,3 <sup>1)</sup>	8 <sup>3)</sup>	49 <sup>3)</sup>	0,18 <sup>3)</sup>	3 <sup>3)</sup>
10.1.75-9.1.76	365	1214	138,5		266,4	513	2437	18,72	126

1) Aus Untersuchungen des Jahres 1969/70 [7].

2) Aus nachträglichen Analysen von Sedimenten des Jahres 1969 [7].

3) Berechnet aufgrund der bekannten Trockensubstanzmenge der entsprechenden Periode und des mittleren Metallgehaltes aller andern Sedimentproben.

Tabelle 6. Sedimentation, Alpnachersee.

Table 6. Sedimentation, Lake of Alpnach.

Sedimentations- periode	Tage/ Periode	Trocken- substanz [g/m <sup>2</sup> ]	Org. Stoffe (Glühverlust) [g/m <sup>2</sup> ]	Stickstoff [mM/m <sup>2</sup> ]	Eisen [mM/m <sup>2</sup> ]	Kupfer [µM/m <sup>2</sup> ]	Zink [µM/m <sup>2</sup> ]	Cadmium [µM/m <sup>2</sup> ]	Blei [µM/m <sup>2</sup> ]
17. 1.-14. 2.75	28	48	4,9	19	8,1	37	106	0,60	2
14. 2.-14. 3.	28	165	17,8	147	53,8	130	437	0,76	22
14. 3.-11. 4.	28	136	18,2	254	32,8	84	308	0,76	30
11. 4.-16. 5.	35	488	49,8	1130	68,3	288	1533	4,80	27
16. 5.-13. 6.	28	170	32,0	526	50,7	161	899	1,54	122
13. 6.-26. 7.	43	456	85,4	1204	153,1	424	1557	1,16	60
26. 7.-30. 8.	35	1097	75,7	1967	112,0	316	1236	4,80	201
30. 8.- 2.10.	33	278	24,4	413	36,3	117	348	0,89	13
2.10.-23.12.	82	383	47,5	541	146,0	225	943	2,21	18
23.12.75- 9. 1.76	25	43 <sup>*)</sup>	4,4 <sup>*)</sup>	17 <sup>*)</sup>	7,2 <sup>*)</sup>	33 <sup>*)</sup>	95 <sup>*)</sup>	0,53 <sup>*)</sup>	2 <sup>*)</sup>
17.1.75-17.1.76	365	3151	360,1	6218	668,3	1815	7462	18,05	497

\*) Annahme einer gleichen Sedimentationsrate wie in erster Messperiode.

Untersucht man die Metallsedimentationsraten auf ihre Korrelation (lineare Regression) mit anderen Parametern, so kann festgestellt werden, dass in beiden Seebecken die Metalle Fe, Cu und Zn sehr gut mit dem Summenparameter für organische Stoffe (Glühverlust) korrelieren (Tab.8). Nimmt man an, dass von der Jahresproduktion an organischem Kohlenstoff (Tab.1) im flacheren Alpnersee etwa 20%, in der tieferen Horwer Bucht etwa 10% ins Sediment gelangen [17], so beträgt der autochthone C-Anteil (berechnet aus Glühverlust [7]) an der gesamten Jahressedimentation im Alpnersee etwa 30%, in der Horwer Bucht etwa 20%. Der allochthone C-Anteil wäre demnach im aktuellen Sediment dominant.

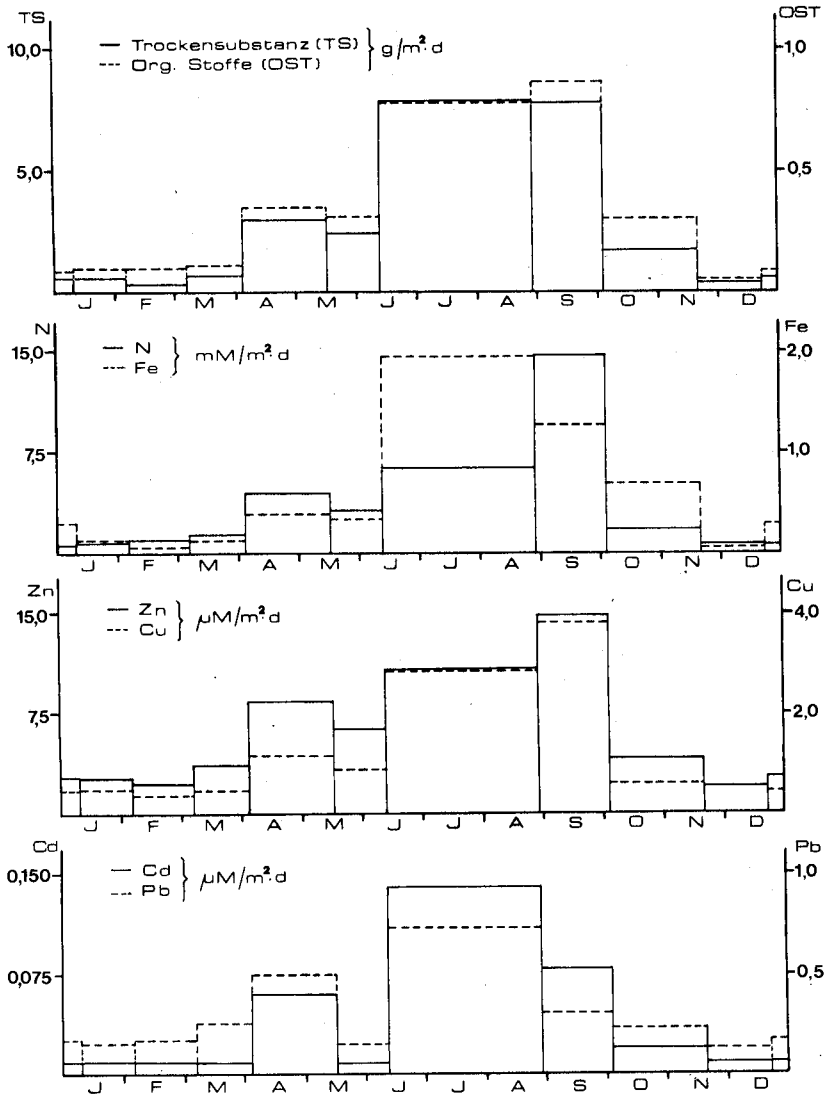


Abb. 13. Sedimentationsraten der Horwer Bucht.

Fig. 13. Sedimentation rates of the Bay of Horw.

Tabelle 7. Vergleich der Trockensubstanzgehalte der Jahressedimentation 1975.  
 Table 7. Comparison of the contents of dry matter of the annual sedimentation 1975.

	Org. Stoffe [g/g]	Stickstoff [mM/g]	Eisen [mM/g]	Kupfer [μM/g]	Zink [μM/g]	Cadmium [μM/g]	Blei [μM/g]
Horwer Bucht	0,11	1,3	0,22	0,58	2,0	0,015	0,16
Alpnachersee	0,11	2,0	0,21	0,42	2,4	0,006	0,11

Als Vergleich zum aktuellen Sediment wurden aus einer Reihe von Sedimentstichen (oberster cm) im Alpnachersee und Sedimentproben der Grossen Schlieri

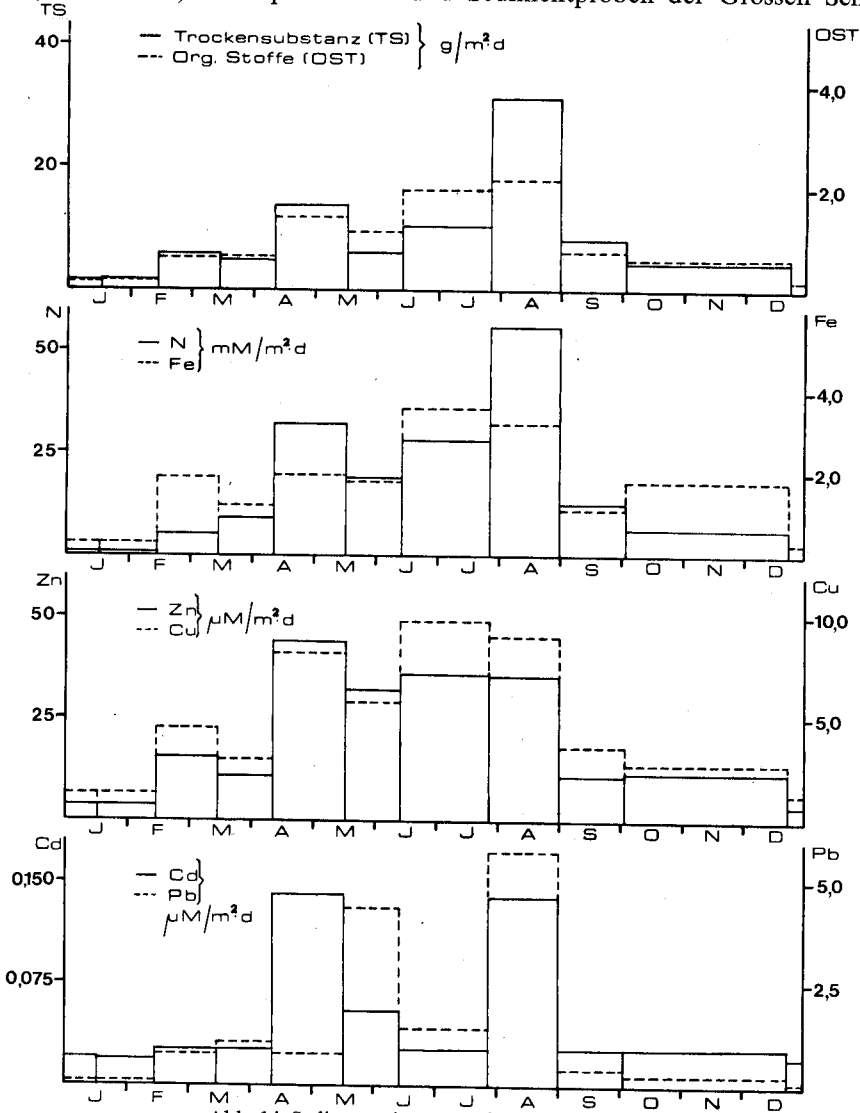


Abb. 14. Sedimentationsraten des Alpnachersees.  
 Fig. 14. Sedimentation rates of the Lake of Alpnach.

(Eisen-Hauptlieferant, siehe 3.122) die Schwermetallgehalte bestimmt. Die Probenahmestellen sind in Abb. 1 angegeben.

Tabelle 8. Matrix der Korrelationskoeffizienten (lineare Regression) der aktuellen Sedimentationsraten in der Seemitte. Oberer Wert: Horwer Bucht. Unterer Wert: Alpachersee.

Table 8. Matrix of the correlation coefficients (linear regression) of the observed sedimentation rates in the middle of the lakes. Upper value: Bay of Horw. Lower value: Lake of Alpach.

	Trocken- substanz	Org. Stoffe	N	Fe	Cu	Zn	Cd	Pb
TS	1							
OST	0,995 0,823	1						
N	0,940 0,960	0,916 0,907	1					
Fe	0,977 0,652	0,975 0,892	0,895 0,679	1				
Cu	0,989 0,747	0,986 0,980	0,978 0,857	0,944 0,881	1			
Zn	0,978 0,708	0,982 0,916	0,969 0,838	0,923 0,796	0,980 0,956	1		
Cd	0,977 0,836	0,962 0,621	0,861 0,826	0,979 0,436	0,942 0,607	0,937 0,725	1	
Pb	0,930 0,771	0,916 0,607	0,779 0,772	0,948 0,387	0,874 0,502	0,895 0,502	0,982 0,575	1

Die in Abb. 15 dargestellten Cu-, Zn- und Pb-Gehalte der Sedimente (Meßstelle 3-7) zeigen keine signifikanten Unterschiede. Hingegen zeichnen sich die Delta-Meßstellen 3 und 4 durch einen höheren Fe-Gehalt und einen niedrigeren Cd-Gehalt aus. Sedimentproben der Grossen Schliere zeigen gegenüber den Seesedimenten durchwegs niedrigere Metallgehalte.

Ein Vergleich der Eisen-Metall-Verhältnisse in Funktion der Probenahmestelle (Abb. 16) erlaubt folgende Feststellungen:

- das Fe/M-Verhältnis nimmt in der Reihenfolge Zufluss-Delta-Seemitte ab, am stärksten bei Cadmium und Blei,
- das aktuelle Sediment zeigt bei allen Metallen ein signifikant tieferes Fe/M-Verhältnis als die obersten Sedimentschichten in 30 m Tiefe (Meßstellen 5, 6 und 7).

### 3.14 Metallgehalte des Planktons

Tab. 9 vergleicht mittlere Metallkonzentrationen des Phytoplanktons der untersuchten Seen mit einigen Literaturwerten.

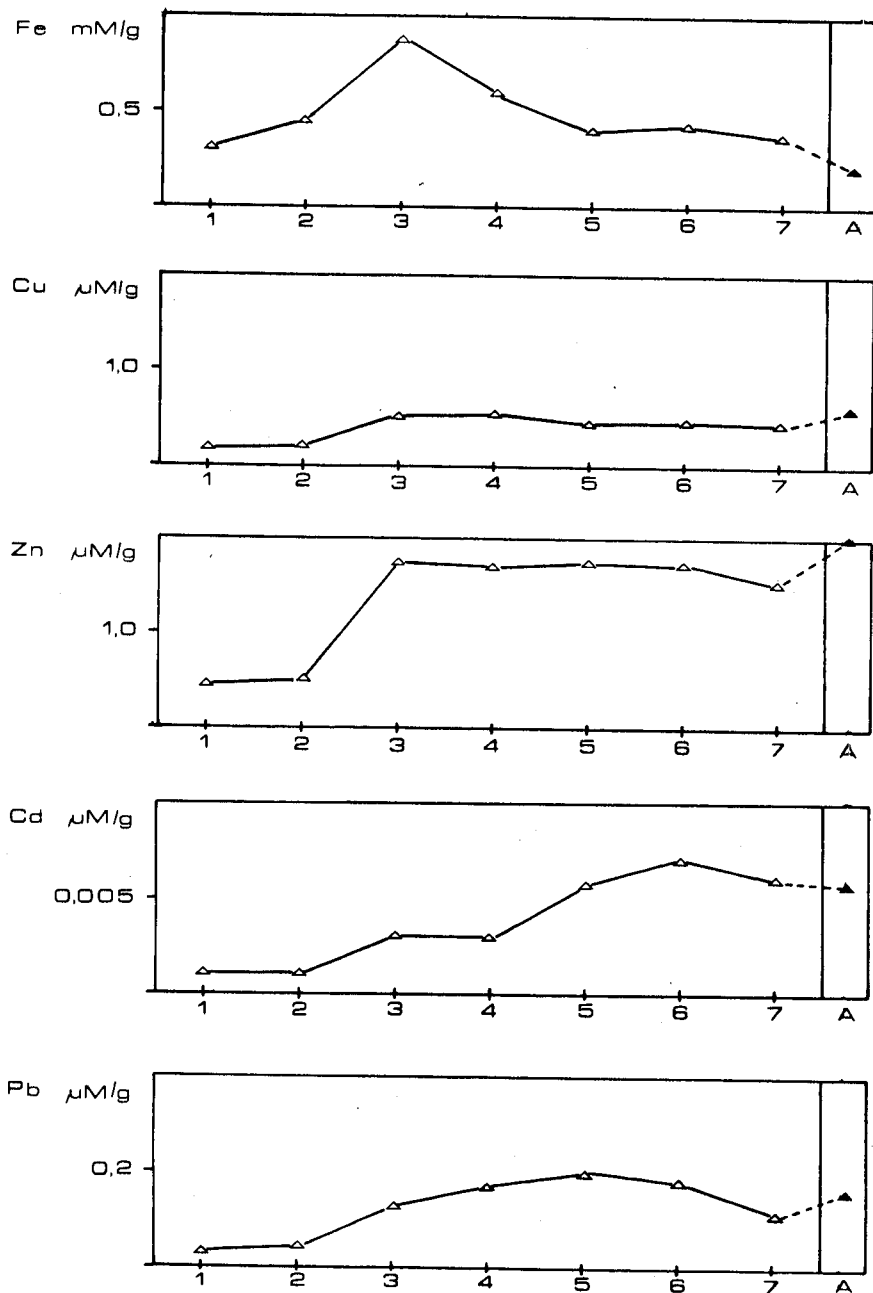


Abb. 15. Metallgehalte rezenter Sedimente.

1-7 Probenahmestellen gemäss Abb. 1; A aktuelles Sediment Seemitte.

Fig. 15. Metal contents of sediments.

1-7 sampling positions according to Fig. 1; A new sediment in the middle of the lake.

Tabelle 9. Metallkonzentrationen des Planktons ( $\mu\text{M/g}$ ).  
Table 9. Metal concentrations of the plankton ( $\mu\text{M/g}$ ).

	Fe	Cu	Zn	Cd	Pb
Horwer Bucht/Alpnachersee	25	0,6	2,5	0,05	0,1
Bielsee [18]	88	1,2	10	-	0,46
Plößsee [3]	17	0,94	1,7	-	-
Ozean [18]	4-27	0,05-0,41	0,29-1,9	-	-

### 3.2 Der Metallhaushalt des Alpnachersees

#### 3.2.1 Metallfrachten der Zuflüsse

Vom September 1975 bis zum Juli 1976 wurden monatlich 1-3 Messungen durchgeführt. Eine Frachtberechnung kann demnach nur eine Grössenordnung angeben. Die Standardabweichungen der erfassten Konzentrationen (Tab. 10) liegen aber nur wenig über dem Fehlerbereich der Analytik (Tab. 2), so dass für die Fracht der Zuflüsse mit mittleren Jahreskonzentrationen gerechnet werden kann. Einzig die Schlieren (siehe 3.122) zeigen starke Unterschiede in der Trübstoffzufuhr. Deshalb wurde die PM-Fracht dieser Zuflüsse mit Hilfe des Fe/M-Verhältnisses der Schlie-sensedimente (Abb. 16) abgeschätzt.

Tabelle 10. Metallfrachten der Zuflüsse.  
Table 10. Metal loads of rivers.

	Sarner Aa	Schlieren (Grosse und Kleine)	ARA Stans	Summe (93% der Totalfracht)	Total
Wasserfracht [8] $10^9$ l/y	280	46	2	328	352
Mittlere Metallkonzentration $10^{-8}$ M/l					
TCu	1,35	2,6	20		
DCu	1,0	1,9	9,0		
TZn	5,2	5,4	200		
DZn	4,0	3,6	125		
DCd	0,025	0,035	0,5		
DCd	0,02	< 0,02	0,4		
TPb	0,3	< 0,2	4,0		
DPb	0,2	< 0,2	1,6		
Metallfrachten $M/y$					
TFe [8]	$9,3 \cdot 10^5$	$35,9 \cdot 10^5$	$< 0,1 \cdot 10^5$	$45,2 \cdot 10^5$	$48,4 \cdot 10^5$
DFe [8]	$0,44 \cdot 10^5$	$0,26 \cdot 10^5$	-	$0,70 \cdot 10^5$	$0,73 \cdot 10^5$
TCu	3780	2800 <sup>1)</sup>	400	6980	7400
DCu	2800	870	180	3850	4100
TZn	14600	5900 <sup>1)</sup>	4000	24500	26300
DZn	11200	1700	2500	15400	17000
TCd	70	8 <sup>1)</sup>	10	88	95
DCd	56	9	8	73	78
TPb	840	320 <sup>1)</sup>	80	1240	1300
DPb	< 560	< 100	32	?	< 700

<sup>1)</sup> Berechnung des partikulären Anteils aufgrund der Fe/M-Verhältnisse der Flußsedimente und der von Krummenacher bestimmten PFe-Fracht.

<sup>2)</sup> Berechnung unter der Annahme, dass die restliche Wasserfracht von 7% die gleiche Metallkonzentration besitzt wie der Anteil von 93%.

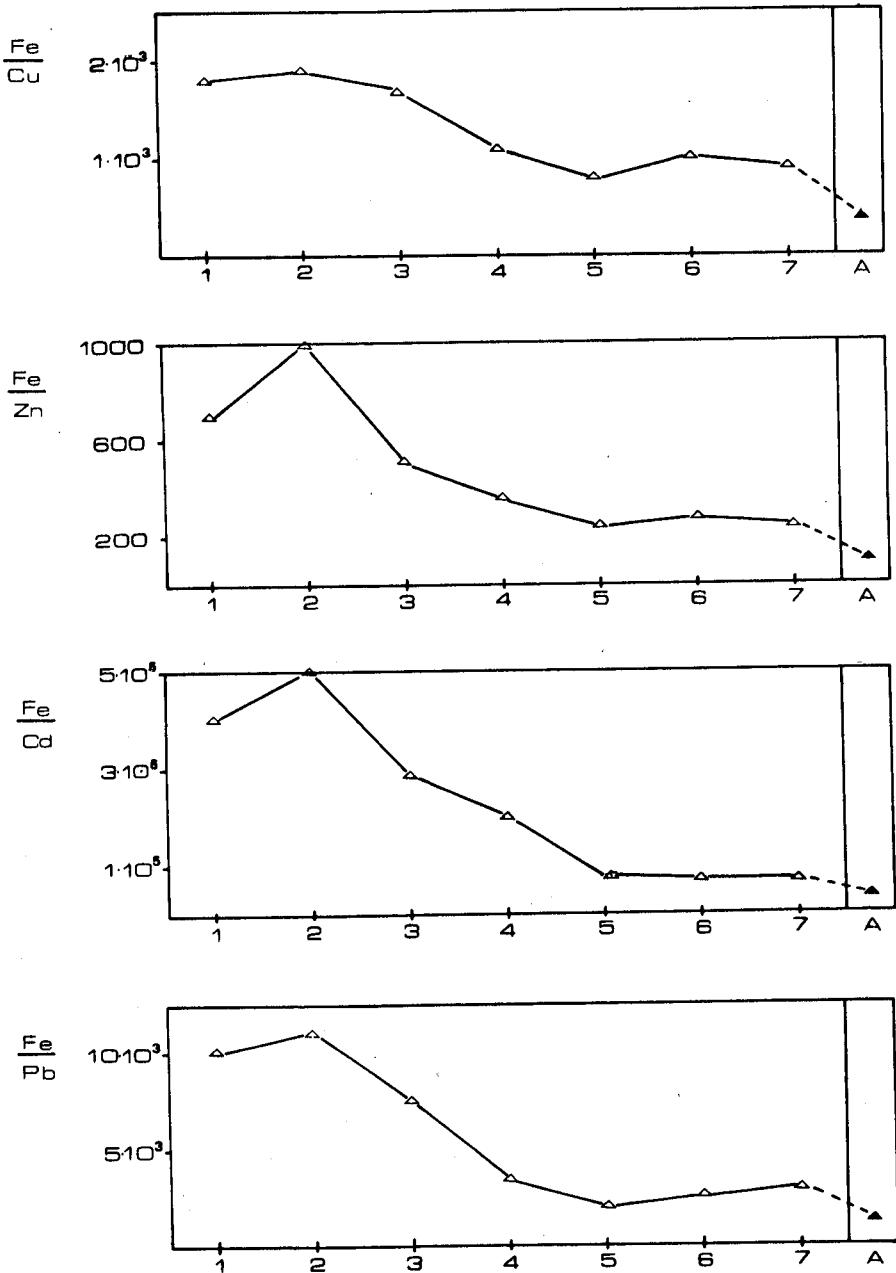


Abb. 16. Eisen-Metall-Verhältnis rezenter Sedimente (Molzahlen).

1-7 Probenahmestellen gemäss Abb. 1; A aktuelles Sediment Seemitte.

Fig. 16. Iron/metal-ratio (mole ratio).

1-7 sampling positions according to Fig. 1; A new sediment in the middle of the lake.

### 3.22 Metallfrachten der Niederschläge

Die Niederschlagsraten und -frachten der Metalle sind in Tabelle 11 aufgeführt.

Die Niederschlagsfrachten zeigen die Reihenfolge  $Zn > Pb > Cu > Cd$ . Im Vergleich zu den Sedimentationsraten (Tab. 6) haben also Cu und Pb die Plätze vertauscht.

Tabelle 11. Metallfrachten der Niederschläge.

Table 11. Metal loads of precipitation.

	Niederschlagsrate [ $\mu M/m^2 \cdot y$ ]	Jahresfracht [ $M/See$ ]
Cu	38	182
Zn	1300	6430
Cd	6,9	33
Pb	120	560
Wasser	11001	$15,2 \cdot 10^9$ l

### 3.23 Abflussmengen

Der Alpachersee ist ein stark durchflossenes Becken [8]. Zur Berechnung des Metallexportes wird deshalb die mittlere Metallkonzentration des Epilimnions bei der Meßstelle B (Abb. 1) als Abflusskonzentration eingesetzt. Zudem werden die von KRUMMENACHER [8] eingeführten Frachtperioden Dezember bis April und April bis Dezember angewandt. In Tabelle 12 sind die so ermittelten Exportmengen aufgeführt.

Tabelle 12. Mittlere Metallkonzentrationen des Epilimnions und Abflussmengen (Alpachersee).

Table 12. Mean metal concentration of the epilimnion and export quantities (Lake of Alpach).

Mittlere Metallkonzentration [ $10^{-8} M/l$ ]	Periode		Total
	Dezember-April	April-Dezember	
TFe [8]	100	17	
DFe [8]	8,0	7,3	
TCu	1,1	1,3	
DCu	1,0	1,2	
TZn	3,0	5,0	
DZn	1,8	3,9	
TCd	0,03	0,03	
DCd	0,03	0,03	
TPb	0,2	0,2	
DPb	?	?	
Abflussmengen [ $M/y$ ]			
Wasser [ $10^9$ l]	72	280	352
TFe [8]	72000	328000	400000
DFe [8]	5760	20440	26200
TCu	792	3640	4432
DCu	720	3360	4080
TZn	2160	14000	16160
DZn	1300	10920	12220
TCd	22	84	106
DCd	22	84	106
TPb	$\leq 140$	560	$\leq 700$
DPb	?	?	?



## 3.24 Metallbilanz des Alpnachersees

Tabelle 13 zeigt, dass der totale Metall-Input von den Zuflussfrachten geprägt ist. Mehr als die Hälfte des eingetragenen Kupfers und des Cadmiums wird wieder exportiert. Auffallend ist der kleine Rückhalt des gelösten Kupfers.

In Tabelle 14 werden die aus dem Seerückhalt berechneten mittleren Sedimentationsraten den effektiv gemessenen gegenübergestellt. Die letzteren liegen, mit Ausnahme von Eisen, signifikant höher.

Vergleicht man hingegen die Eisen-Metall-Verhältnisse der rezenten Sedimente mit jenen des Rückhaltes, so sind keine signifikanten Unterschiede festzustellen (Tab. 15). Die analogen Verhältnisse bei den aktuellen Sedimenten sind im Vergleich zu den rezenten nur für Cu und Zn signifikant verschieden.

Tabelle 13. Metallbilanz des Alpnachersees (Mol/y)<sup>1)</sup>.  
Table 13. Metal balance of the Lake of Alpnach (Mol/y)<sup>1)</sup>.

	Input (I)						Output (O)			Rückhalt (R) <sup>2)</sup>		
	Zuflüsse		Niederschläge		Total	$f_I^3)$	$f_O^3)$			$f_R^4)$		
TFe ( $\times 10^5$ ) [8]	48,4	99	0,3	1	48,7	30	4,0	8	15	4,7	92	33
DFe ( $\times 10^5$ ) [8]	0,73	98	0,01	2	0,74	30	0,26	35	20	0,48	65	73
TCu ( $\times 10^3$ )	7,40	98	0,18	2	7,58	20	4,43	58	20	3,15	42	56
DCu ( $\times 10^3$ )	4,10	96	0,15	4	4,25	20	4,08	96	20	0,17	4	693
TZn ( $\times 10^3$ )	26,3	80	6,4	20	32,7	30	16,2	50	30	16,5	50	59
DZn ( $\times 10^3$ )	17,0	81	4,0	19	21,0	30	12,2	58	30	9,8	42	64
TCd	95	74	33	26	128	30	106	83	25	22	17	174
DCd	78	72	30	28	108	30	106	98	25	2	2	2092
TPb ( $\times 10^3$ )	1,30	70	0,56	30	1,86	35	0,70	38	35	1,16	62	60

1) Der totale Input wird gleich 100% gesetzt. Die Zahlen in der zweiten Kolonne jeder Fraktion geben den prozentualen Anteil an.

2) Der Rückhalt ist definiert als  $R = \text{Input} - \text{Output}$ .

3) Die relativen Fehler von Input und Output wurden wie folgt berechnet:  $f = \sqrt{f_v^2 + f_c^2}$ , wobei  $f_v$  der relative Fehler der Wasserfracht und  $f_c$  der relative Fehler der mittleren Metallkonzentration bedeutet.

4) Der relative Fehler des Rückhaltes wurde wie folgt bestimmt:  $f_R = \sqrt{O^2 f_O^2 + I^2 f_I^2} / I - O$ .

Tabelle 14. Vergleich der berechneten Sedimentationsraten aus dem Metallrückhalt mit der aktuellen Sedimentationsrate des Alpnachersees.

Table 14. Comparison of the calculated sedimentation rates from the retention values with the observed sedimentation rate of the Lake of Alpnach.

	TFe (mM)	TCu ( $\mu M$ )	TZn ( $\mu M$ )	TCd ( $\mu M$ )	TPb ( $\mu M$ )
Mittlere Sedimentationsrate aus Metallrückhalt (Tab. 13)					
m <sup>2</sup> y	940 ± 310	660 ± 370	3500 ± 2100	2,5 ± 4,4	240 ± 140
Gemessene Sedimentation Seemitte (Tab. 6)					
m <sup>2</sup> y	670 ± 130	1820 ± 360	7500 ± 1500	18,0 ± 4,5	500 ± 100

## 4. Diskussion

Die grobe Metallbilanz (Tab. 13) und die Gegenüberstellung der Phasenverteilung PM/DM in den Konzentrationsprofilen (Tab. 4) lassen den Schluss zu, dass

sich die zugeführten Schwermetalle im See unterschiedlich verhalten. Es stellen sich folgende vier Fragen:

- a) Werden dem See zugeführte gelöste Schwermetalle noch partikularisiert?
- b) Werden allochthone partikuläre Metalle im See quantitativ sedimentiert?
- c) In welchem Masse beeinflussen die Organismen die Partikularisierung?
- d) Werden Metalle aus partikulärem Material rückgelöst?

### *Partikularisierung der Schwermetalle*

Für die Partikularisierung können drei Prozesse postuliert werden:

1. Adsorption von gelösten Metallspezies an eingeschlammten allochthonen Partikeln (z. B. Tonmineralien).
2. Bildung von schwerlöslichen Metallspezies (z. B. Sulfide, Hydroxide, Phosphate usw.) durch sich verändernde Redoxverhältnisse und Ligandangebote im See.
3. Aufnahme gelöster Metallspezies durch Organismen.

Der erste Prozess scheint wenig wahrscheinlich, weil die untersuchten Zuflüsse mit hohem Partikeleintrag (Schlieren) auch höhere gelöste Metallkonzentrationen zeigen (Tab. 10). Am Beispiel Kupfer ist auch am deutlichsten zu erkennen, dass bei hohen Partikelkonzentrationen in Hochwassern des Sommers (Abb. 7 und 8) die Konzentration der gelösten Fraktion im See ebenfalls ansteigt. Der zweite Prozess kann mit den Daten dieser Arbeit nicht genügend erfasst werden, weil dazu Kenntnisse der Metallspezies notwendig sind. Der Verlauf der Metallisoplethen gibt aber keine Indizien für eine Partikularisierung, die z. B. durch Sauerstoff-, DFe- oder DOC-Konzentrationsänderungen bedingt ist. Der dritte Prozess findet sicher für alle untersuchten Schwermetalle statt [22]. Da jedoch die im See gebildeten organischen Stoffe zum grossen Teil wieder abgebaut werden, ist auch eine Rücklösung der Metalle aus der Biosphäre in die gelöste Phase zu erwarten, sei es während des Sedimentierens, sei es an der Sedimentoberfläche.

### *Der Beitrag der allochthonen Trübstoffe an die Metallsedimentation*

Ein Vergleich des PM-Input mit dem TM-Rückhalt (Tab. 16) deutet darauf hin, dass der See die eingeführten partikulären Metallspezies fast quantitativ zurückhält. Die Werte nahe bei 1 (innerhalb der Fehlergrenzen) lassen vermuten, dass die im See stattfindenden Partikularisierungsprozesse für den Metallrückhalt nicht gewichtig sind.

Die gelösten Spezies werden unterschiedlich, gemäss Abb. 17 in der Reihenfolge  $Fe > Zn > Cu > Cd$ , partikularisiert. Der dadurch bedingte Rückhalt (Tab. 13) ist, gemessen am Gesamtrückhalt, mit Ausnahme von Zn (42%) gering (1-10%).

Unter 3.122 wurde bereits begründet, warum im Alpnachersee die PFe-Konzentration ein guter Indikator für die allochthone Trübstoffzufuhr ist. Wird der Rückhalt der Metalle Cu, Zn, Cd und Pb in erster Linie von den sedimentierenden allochthonen Trübstoffen geprägt, so sollte sich dies auch in den rezenten Sedimenten widerspiegeln. Tabelle 15 zeigt, dass die Eisen-Metall-Verhältnisse für Cu, Zn und Pb im rezenten Sediment der Seemitte nicht signifikant verschieden von jenen des berechneten Rückhaltes sind. Dazu muss bemerkt werden, dass die rezenten

Sedimente der Seemitte bezüglich ihres Fe- und Cd-Gehaltes nicht repräsentativ für den ganzen See sind (Abb. 15). Diese Beobachtung kann auch die Abweichung der berechneten und gemessenen Fe/Cd-Verhältnisse erklären. OLIVER [19] hat darauf hingewiesen, dass der Spurenmetallgehalt in Partikeln kleinerer Korngrösse ansteigt. Das in der Seemitte niedrigere Fe/M-Verhältnis kann als Ergebnis einer Trübstoff-Fraktionierung durch das Seebecken gewertet werden, wobei die kleineren Partikeln in der Seemitte dominieren.

Tabelle 15. Eisen-Metall-Verhältnisse in den Sedimenten der untersuchten Seen.  
Table 15. Iron/metal-ratios in the lakes investigated.

		Fe/Cu	Fe/Zn	Fe/Cd [ $\times 10^4$ ]	Fe/Pb [ $\times 10^3$ ]
Aktuelles Sediment <sup>1)</sup>	Horwer Bucht	430 $\pm$ 300	110 $\pm$ 70	1,4 $\pm$ 0,9	2,1 $\pm$ 1,7
	Alpnachersee	350 $\pm$ 125	90 $\pm$ 30	4 $\pm$ 3,0	1,3 $\pm$ 1,0
Rezentes Sediment <sup>2)</sup>	Horwer Bucht	760 $\pm$ 78	200 $\pm$ 25	2,9 $\pm$ 0,4	1,7 $\pm$ 0,3
	Alpnachersee	900 $\pm$ 80	260 $\pm$ 25	7 $\pm$ 0,7	2,5 $\pm$ 0,4
Rückhalt aus Metallbilanz <sup>3)</sup>	Alpnachersee	1400 $\pm$ 910	270 $\pm$ 181	37 $\pm$ 65	3,8 $\pm$ 2,6

1) Der Fehler berechnet sich aus der Standardabweichung der Fe/M-Verhältnisse der in Tabellen 5 und 6 aufgeführten Sedimentationsperioden.

2) Der Fehlerbereich entspricht der Standardabweichung der Fe/M-Verhältnisse in sechs Sedimentproben der Seemitte.

3) Der relative Fehler  $q$  wird wie folgt bestimmt:  $q = \sqrt{f_{Fe}^2 + f_M^2}$ , wobei  $f_{Fe}$  der relative Fehler des Fe-Rückhaltes,  $f_M$  jener des Spurenmetall-Rückhaltes bedeutet (Tab. 13).

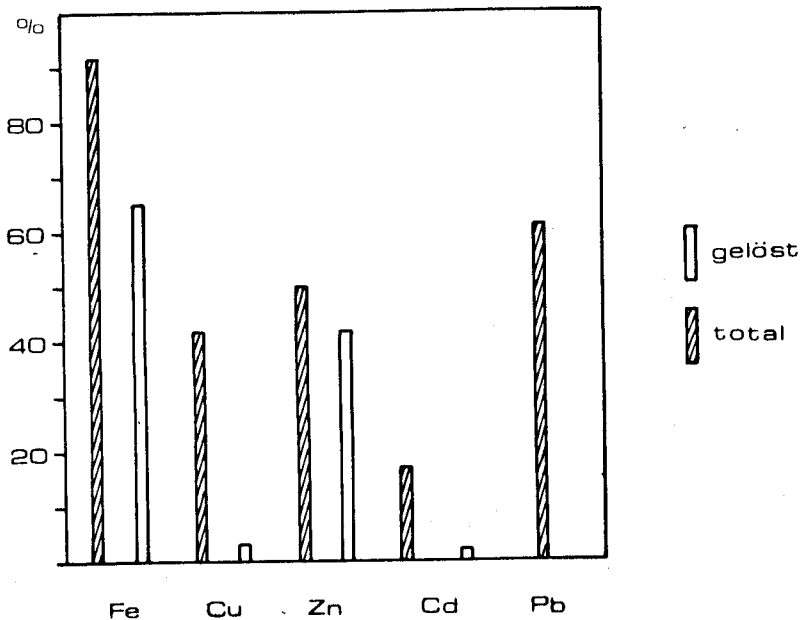


Abb. 17. Vergleich der Metallrückhalte des Alpnachersees (Anteil in % der Gesamtfracht).  
Fig. 17. Comparison of metal retentions in the Lake of Alpnach (percentage of the total load).

Tabelle 16. Vergleich der PM-Inputfrachten mit dem TM-Seerückhalt.  
 Table 16. Comparison of the PM-Input with the total metal retention.

	Fe	Cu	Zn	Cd	Pb
Input PM*)	1,1±0,5	1,1±0,6	0,7±0,6	0,9±0,9	1,3±0,9
Rückhalt					

\*) Der Fehler  $q$  wird berechnet aus  $q = \sqrt{f_I^2 + f_R^2}$ .

Die gute Korrelation zwischen «Organischen Stoffen», Eisen und Spurenmetallen im Seston des Hypolimnions (Tab. 8) kann erklärt werden mit der Existenz organo-mineralischer Verbindungen [21]. Partikeln dieser Art enthalten einen Tonmineralienkern, der von organischen Makromolekülen umhüllt ist. Zwischen diesen

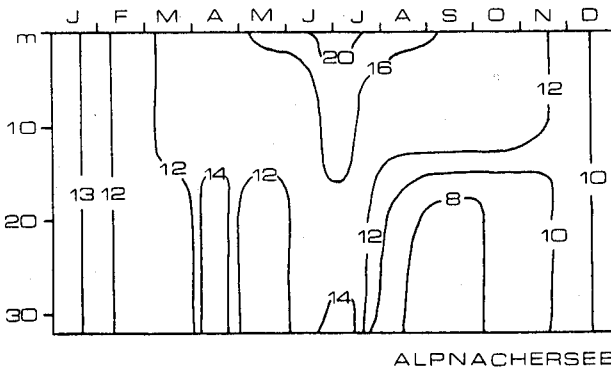
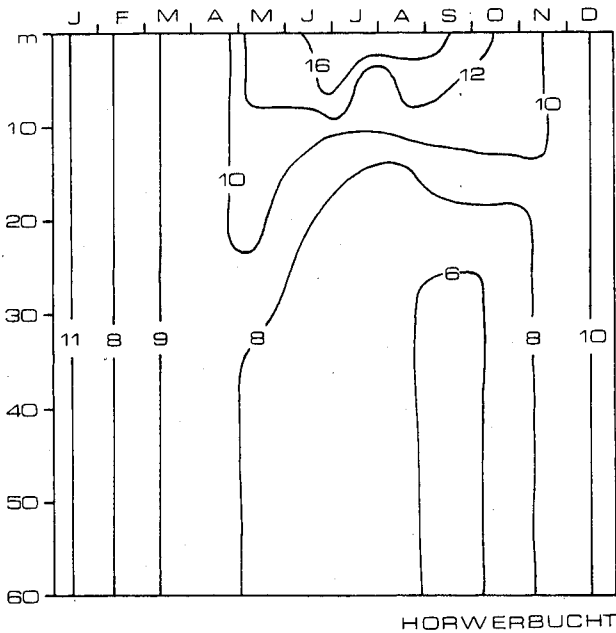
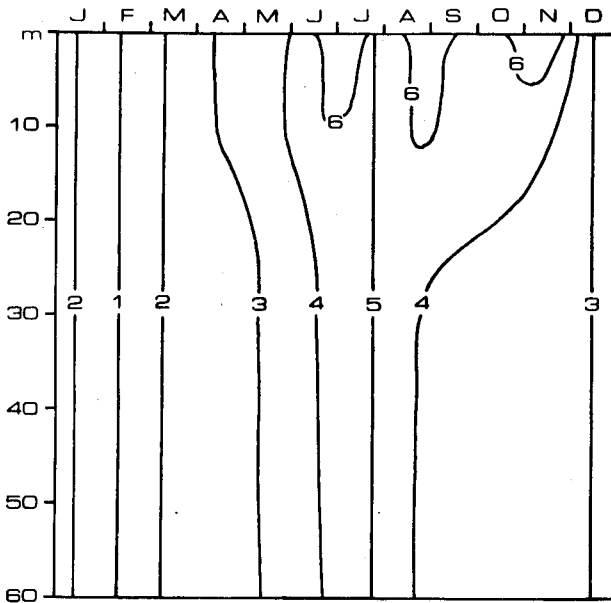


Abb. 18. Simulierte TCu-Iso-plethen (vgl. Abb. 7) [ $10^{-9}$  M/l].  
 Fig. 18. Simulated TCu-Isopleths (compare with Fig. 7) [ $10^{-9}$  M/l].

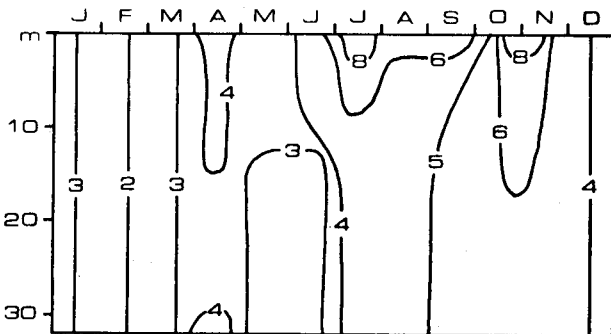
Schichten sind Kationen wie  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  und Spurenmetallkationen eingelagert. Da solche komplexe Verbände bereits im Einzugsgebiet gebildet und dort geo- und biochemischen Prozessen ausgesetzt werden, könnten sie im Vergleich zur autochthonen partikulären Phase eines Sees als chemisch inert eingestuft werden.

### *Der Anteil der biogenen Partikularisierung*

Es wurde in einer grossen Zahl limnologischer Untersuchungen bestätigt, dass der partikuläre Stickstoff ein guter Summenparameter für die Biomasse ist. Der Konzentrationsverlauf des partikulären Stickstoffs (PN, Abb. 3) zeigt in beiden Seebecken hohe Werte bei starker Primärproduktion (Abb. 4) und niedrigere Werte im Winter sowie im Hypolimnion der Stagnationsperiode.



HORWERBUCHT



ALPNACHERSEE

Abb. 19. Simulierte TZn-Isoplethen (vgl. Abb. 9) [ $10^{-8}$  M/l].  
Fig. 19. Simulated TZn-Isopleths (compare with Fig. 9) [ $10^{-8}$  M/l].

In erster Näherung kann der saisonale und räumliche Verlauf der totalen Metallkonzentration wie folgt beschrieben werden:

$$[TM] = [DM] + f[PF\text{e}] + n[PN] \quad (1)$$

oder

$$[TM] = [DM] + [PMT] + [PMB]. \quad (2)$$

Die Faktoren  $f$  und  $n$  der Gleichung (1) werden mit Hilfe der Fe/M-Verhältnisse der allochthonen Trübstoffe und der N/M-Verhältnisse im Plankton bestimmt (Tab. 17). Der Ausdruck [PMT] steht für den allochthonen, [PMB] für den biogenen Anteil.

Tabelle 17. Faktoren der partikulären Anteile.  
Table 17. Factors of particulate portions.

	Cu	Zn	Cd	Pb
$f$	$1,25 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-5}$
$n$	$1,25 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$6,7 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-5}$

Die Partikularisierung des Eisens durch die Organismen kann deshalb vernachlässigt werden, weil die allochthonen Trübstoffe einen viel höheren Fe-Gehalt aufweisen (ca. 2%) als das Plankton (ca. 0,15%). Diese Annahme wird durch die Massenbilanz bestätigt, in der der Rückhalt des gelösten Eisens, teilweise bedingt durch die biogene Partikularisierung, nur mit 1% des totalen Eisenrückhaltes zu Buche steht.

In den Abb. 18 und 19 werden die gemäss Gleichung (1) berechneten TCu- und TZn-Isoplethen mit den gemessenen (Abb. 7 und 9) verglichen. Bei Kupfer kann eine gute Übereinstimmung festgestellt werden. Die simulierten Zinkwerte liegen innerhalb der analytischen Fehlergrenzen der gemessenen TZn-Konzentration.

Vergleicht man die so berechneten Anteile (Abb. 20 und 21), so stellt man fest, dass der biogene Anteil an der gesamten partikulären Phase im Epilimnion beider Seebecken in der gleichen Grössenordnung liegt wie der allochthone, in Zeiten hoher Produktion sogar dominieren kann. Hingegen deutet die analoge Verteilung im Hypolimnion darauf hin, dass der allochthone Anteil zur Zeit der grössten Sedimentationsraten (Monate Mai bis September, Abb. 13 und 14) wieder dominant ist.

Die Konzentrationen von DPb und PCd lagen in den meisten Fällen in beiden Seen unterhalb der Nachweisgrenze, so dass eine Simulation mit dem obigen Ansatz nicht durchgeführt werden kann.

Das Verteilungsmodell «Biomasse – allochthone Trübstoffe – gelöste Phase» für die Metalle Kupfer und Zink lässt also folgende drei Folgerungen zu:

1. Die hauptsächlich in gelöster Form zugeführten Metalle Kupfer und Zink werden im Epilimnion durch das Plankton partikularisiert. Der biogene Anteil an der Totalkonzentration kann für Kupfer zwischen 5 und 15%, für Zink zwischen 5 und 20% schwanken.
2. Mit dem Abbau des sedimentierenden Planktons findet auch eine partielle Rücklösung der Metalle statt. Der Anteil der gelösten Phase steigt im Hypolimnion wieder an.
3. Die allochthonen Partikeln gelangen wenig verändert bis zum Seegrund.

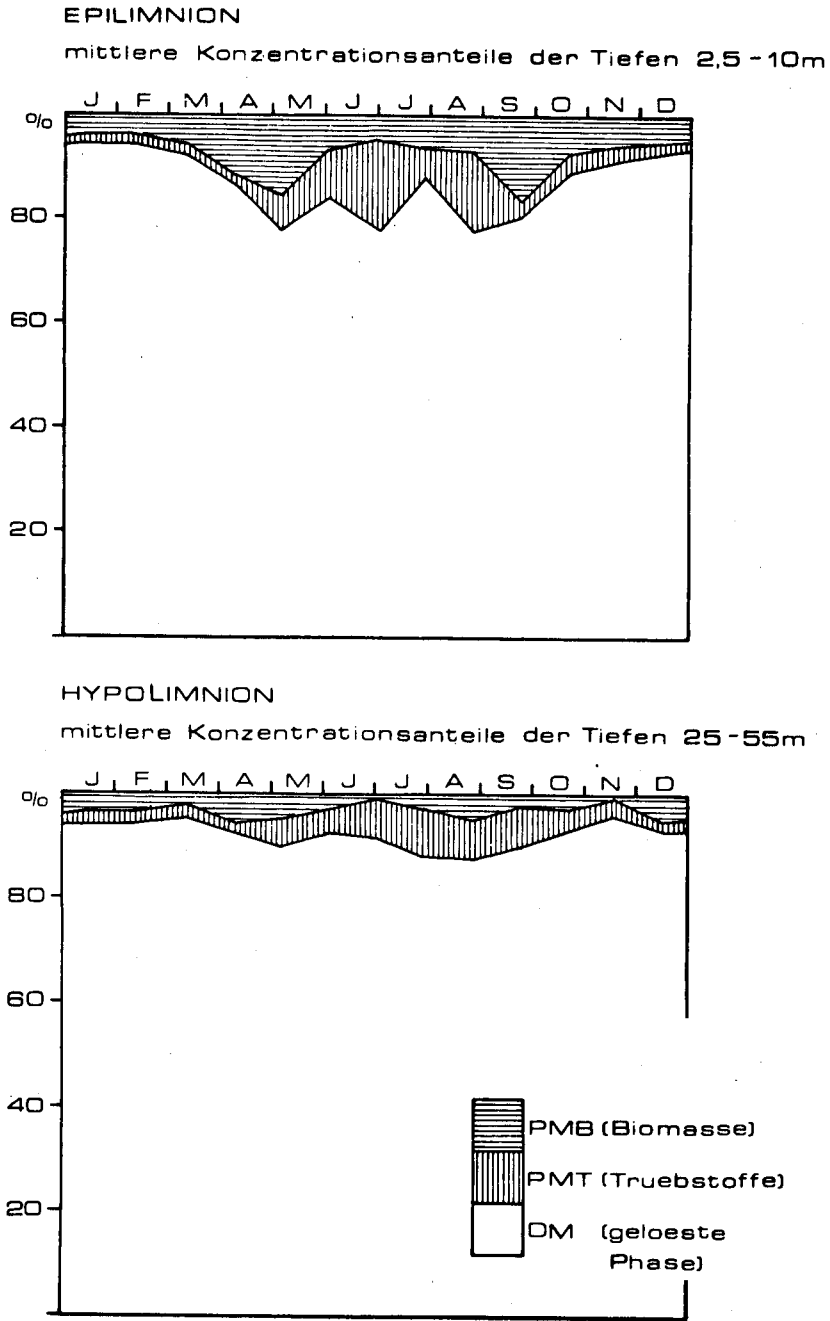


Abb. 20a. Simulierte Phasenverteilung von Kupfer in der Horwer Bucht.  
 Fig. 20a Simulated phase distribution of copper in the Bay of Horw (PMB: biomass; PMT: allochthonous particulate matter; DM: dissolved phase).

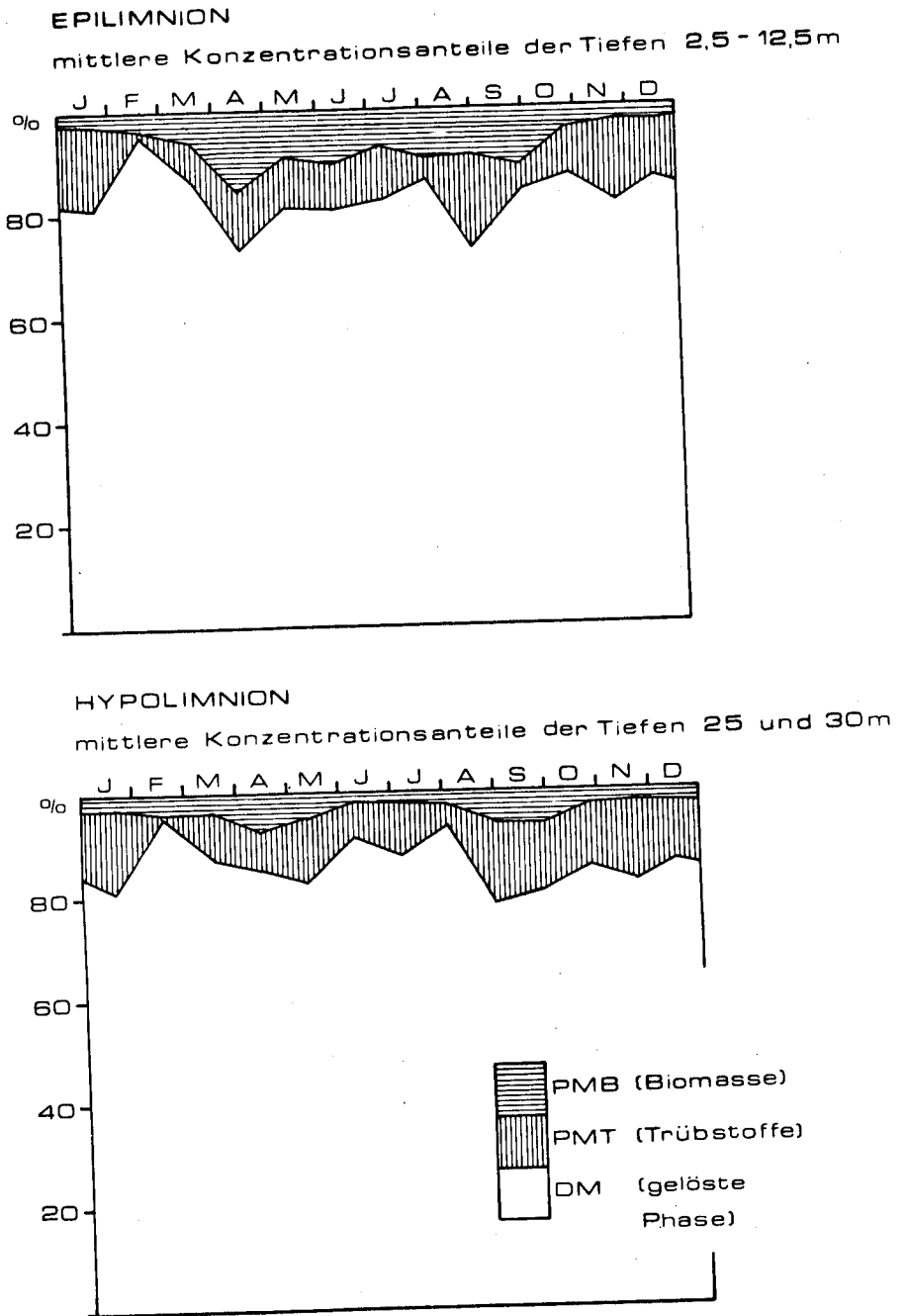


Abb. 20b. Simulierte Phasenverteilung von Kupfer im Alpachersee.  
 Fig. 20b. Simulated phase distribution of copper in the Lake of Alpach (legend see Fig. 20a).



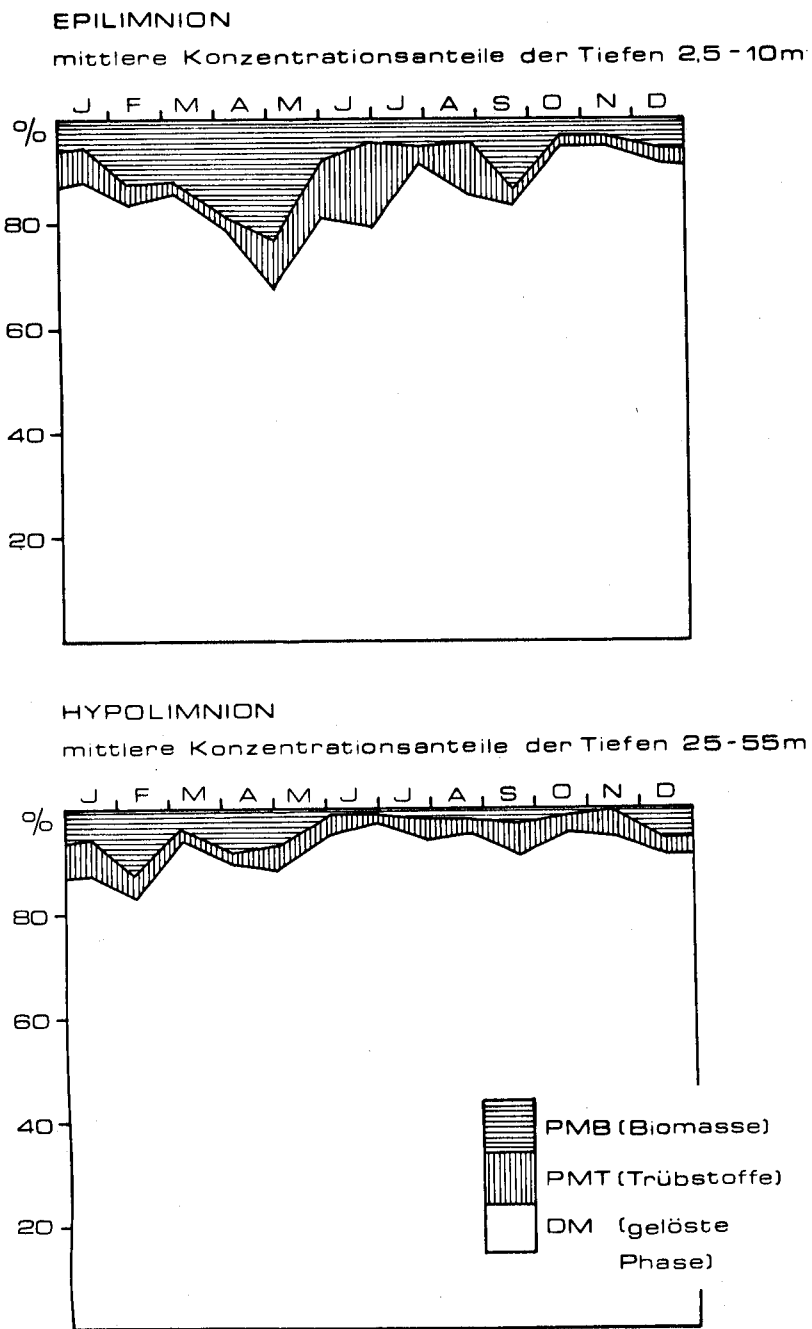


Abb. 21a. Simulierte Phasenverteilung von Zink in der Horwer Bucht.  
Fig. 21a. Simulated phase distribution of zinc in the Bay of Horw.

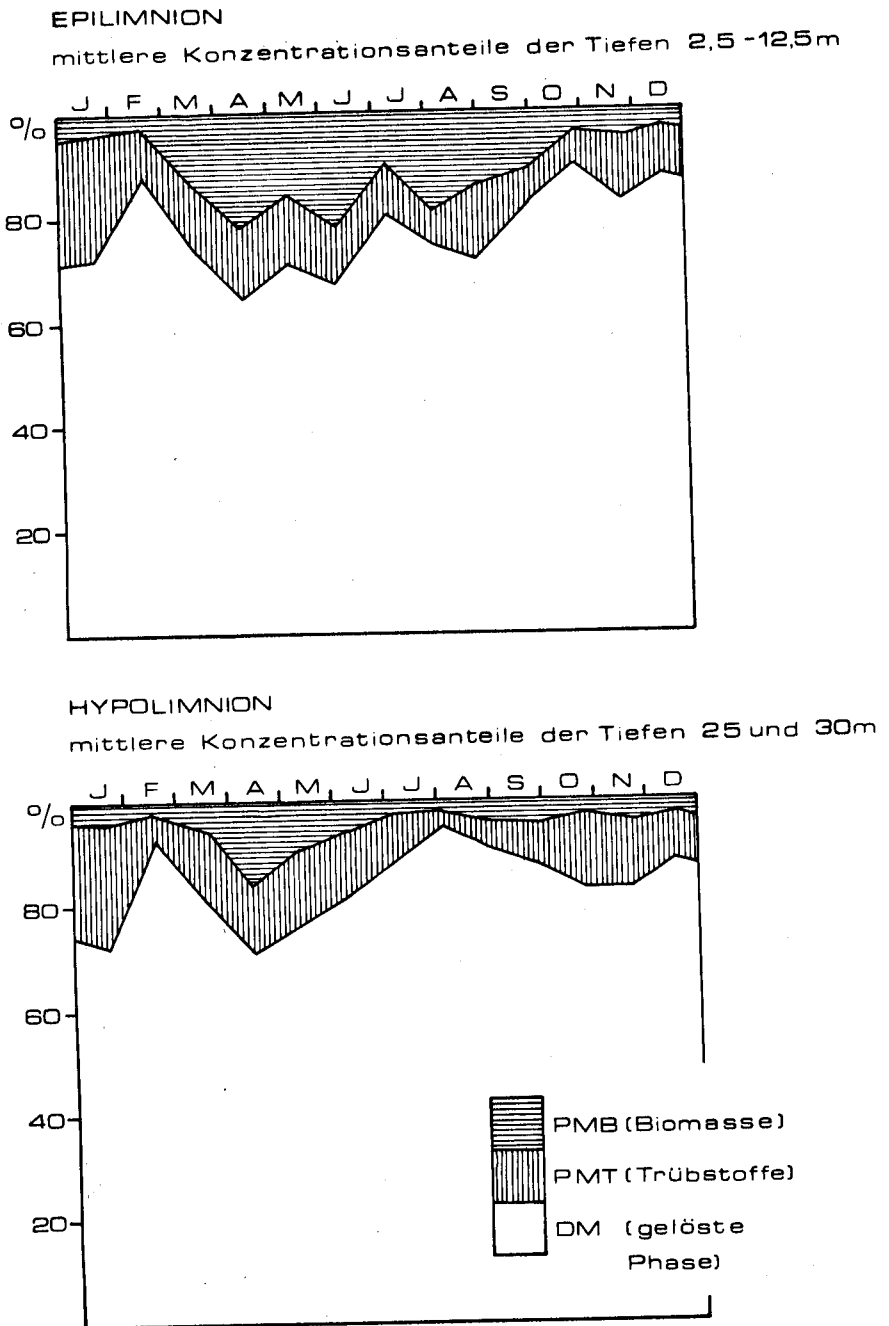


Abb. 21b. Simulierte Phasenverteilung von Zink im Alpachersee.  
Fig. 21b. Simulated phase distribution of zinc in the Lake of Alpach.

### *Indizien für eine Rücklösung der Metalle*

GROTH [3] konnte in eutrophen Seen mit höherem Cu- und Zn-Gehalt sowie geringer allochthoner Trübstoffzufuhr Konzentrationsanstiege des gelösten Anteils im Hypolimnion feststellen. BLOESCH [7] wies darauf hin, dass die Eisengehalte der partikulären Phase mit zunehmender Seetiefe steigen. Im Epilimnion werden die allochthonen Partikeln durch autochthones Plankton verdünnt, was sich durch niedrigere Eisengehalte im Trübstoff des Epilimnions ausdrückt. Durch den teilweisen Abbau des Planktons steigen die Eisengehalte des Sestons wieder an. Cu- und Zn-Analysen der gleichen Sedimente [7] haben ergeben, dass der Gehalt dieser Elemente in Funktion der Tiefe konstant bleibt. Dies ist verständlich, weil allochthone Partikeln und das Plankton ähnliche Spurenmetallgehalte besitzen (Abb. 15, Tab. 9). ELDERFIELD und HEPWORTH [20] haben anhand von Porenwasserkonzentrationen in Sedimenten eines Ästuariums den Diffusionsfluss von Schwermetallen ins überstehende Wasser berechnet. Für Kupfer, Zink und Blei liegt der so geschätzte Rücklösungsanteil, gemessen an der Sedimentationsrate, bei 8 bzw. 2 und 15%. Die Grössenordnungen dieser Abschätzung sind nach Meinung der Verfasser nicht repräsentativ, sollen aber das Phänomen des Konzentrationsanstieges in den obersten Sedimentschichten als Ausdruck eines diagenetischen Prozesses qualifizieren, der eine Rücklösung der Schwermetalle ins Seewasser zur Folge hat. SANTSCHI [18] konnte im Bielersee einen Konzentrationsanstieg von Cu und Zn nahe dem Seegrund erkennen. In den hier beobachteten Seen sind aber die partikulären Anteile (Cu, Zn, Cd) oder die Nachweisgrenze (Pb) zu niedrig, als dass eine dadurch bedingte Konzentrationserhöhung des gelösten Teils, sei es im Hypolimnion, sei es nahe dem Seegrund, analytisch signifikant erfassbar wäre.

Aus den Fe-Isoplethen (Abb. 6) kann man entnehmen, dass am Ende der Stagnationsperiode im Alpnachersee eine Fe-Rücklösung stattfindet. Ein analoges Phänomen ist bei den Spurenmetallen nicht eindeutig feststellbar. Der beobachtete Konzentrationsanstieg am Ende der Stagnationsperiode kann mit dem durch die Zirkulation bedingten Nachschub aus dem Epilimnion erklärt werden.

Geht man von der Feststellung aus, dass das zugeführte Eisen praktisch vollständig sedimentiert wird, so müsste ohne Spurenmetallrücklösung das aktuell anfallende Sediment das gleiche Fe/M-Verhältnis zeigen wie das rezente. Diese Folgerung gilt nur dann, wenn das Eisen nicht an der Oberfläche akkumuliert wird. Analysen von Sedimenten ähnlicher Seetypen, z. B. [3] [18], zeigen aber, dass eine spezifische Akkumulierung von Eisen, d. h. ohne Anstieg des Spurenmetallgehaltes, nicht beobachtet wird.

Das Fe/M-Verhältnis für Cu und Zn ist im aktuellen Sediment des Alpnachersees signifikant niedriger als jenes des rezenten (Tab. 15, Abb. 16). Eine solche Änderung kann mit einer partiellen Rücklösung von Cu und Zn in einem diagenetischen Prozess des Sedimentes erklärt werden.

### **Schlussfolgerungen**

1. Die hauptsächlich in gelöster Form zugeführten Metalle Kupfer und Zink werden in den untersuchten Seen im Epilimnion durch die Biomasse teilweise partiku-

larisiert. Mit dem Abbau des sedimentierenden Planktons findet auch eine partielle Rücklösung statt.

2. Starke kurzzeitige Trübstoffstöße im Alpnachersee können die gelöste Metallkonzentration nicht vermindern. Sie sind gekoppelt mit dem Hochwasser der Wildbäche, die die Epilimnionskonzentration der gelösten Phase ebenfalls kurzfristig erhöhen.

3. Der allochthone partikuläre Anteil von Cu und Zn wird wenig verändert sedimentiert. Er hat im Epilimnion einen ähnlichen Anteil am Gesamtmetall wie die Biomasse, wird aber im Hypolimnion dominant.

4. Die Unterschiede in den Fe/M-Verhältnissen des aktuellen und des rezenten Sediments führen zur Behauptung, dass die Schwermetalle Cu und Zn, eventuell auch Cd und Pb, zum Teil rückgelöst werden.

### Zusammenfassung

1. In der mesotrophen Horwer Bucht und im eutrophen Alpnachersee, dessen hohe Primärproduktion mit einer hohen Trübstoffzufuhr zusammenfällt, wurden Konzentration und Sedimentation von Eisen, Kupfer, Zink, Cadmium und Blei in Funktion von Zeit und Tiefe untersucht. In beiden Seen wurden gleiche Konzentrationsbereiche (Tab. 3, Abb. 5-12) und gleiche Gehalte im aktuell anfallenden Sediment (mit Ausnahme von Cadmium) festgestellt. Hingegen ist die Verteilung zwischen partikulärer und gelöster Phase (Tab. 4) für jedes Metall verschieden.

2. Für den Alpnachersee wurde eine Metallbilanz (Tab. 13) erstellt. Sie zeigt, dass bei allen untersuchten Metallen der «Input» von den Zuflüssen dominiert wird. Während Eisen fast quantitativ zurückgehalten wird, werden Kupfer, Zink, Cadmium und Blei in der Grössenordnung von 50% wieder exportiert. Vergleicht man den Rückhalt der gelösten Anteile, so fällt auf, dass Kupfer nur zu einem geringen Prozentsatz (0-25%) zurückgehalten wird. Die Eisen-Metall-Verhältnisse des rezenten Sediments der Seemitte sind nicht signifikant verschieden von jenen des berechneten Rückhalts. Hingegen zeigt ein Vergleich der analogen Verhältnisse zwischen dem aktuell anfallenden und dem rezenten Sediment signifikante Unterschiede für Kupfer und Zink (Tab. 15).

3. Es wurde ein Verteilungsmodell «Biomasse - allochthone Trübstoffe - gelöste Phase» angewandt, in dem partikuläres Eisen als allochthoner Trübstoffindikator und partikulärer organischer Stickstoff als Biomasseindikator eingesetzt werden. Die mit diesem Modell simulierten TM-Isoplethen von Kupfer und Zink (Abb. 18 und 19) zeigen eine gute Übereinstimmung mit den beobachteten (Abb. 7 und 9). Mit Hilfe dieses Modells, einer Analyse der Metallbilanz und des Vergleichs der Eisen-Metall-Verhältnisse in den Sedimenten wird gefolgert, dass die Metallsedimentation primär durch allochthone Partikeln geprägt ist, die biogene Partikularisierung durch den seeinternen Abbau zum Teil wieder rückgängig gemacht wird und die ins Sediment gelangenden Spurenmetalle partiell rückgelöst werden.

### SUMMARY

1. In the mesotrophic lake of the four cantons (Bay of Horw) and in the eutrophic Lake of Alpnach, whose high primary production coincides with a high input of particulate material, concentration and sedimentation of iron, copper, zinc, cadmium and lead were investigated as a function of time and depth.

In both lakes similar ranges of concentrations (Table 3, Fig.5-12) and similar contents in the new sediment (except for cadmium) were observed. On the other hand, the distribution between particulate and dissolved phase (Table 4) is different for every metal.

2. For the Lake of Alpnach a metal balance was made (Table 13). It is shown that the input of all metals is dominated by the rivers. While iron is retained almost completely, copper, zinc, cadmium and lead are exported in the range of 50%. A comparison of the retention of the dissolved parts shows that copper is only retained to a small extent (0-25%). The iron/metal-ratios of the old (rezent) sediments are not significantly different from those of the calculated retention. On the contrary a comparison of the analogous ratios between the new (aktuell) and the old sediment shows a significant difference for copper and zinc.

3. A distribution model 'biomass - allochthonous particulate material - dissolved phase' is employed in which particulate iron serves as indicator for allochthonous particulate material and particulate organic nitrogen as indicator for the biomass. The simulated TM-isopleths of copper and zinc (Fig.18 and 19) correspond well with the observed ones (Fig.7 and 9). The distribution model, the analysis of the metal balance and the comparison of the iron/metal-ratios in the sediments lead to the following conclusions: the sedimentation of the metals is dominated by allochthonous particles, the biogenic particularization is partially reversed by lake internal decomposition processes and the trace metals reaching the sediment are partially redissolved.

## RÉSUMÉ

1. La concentration ainsi que la sédimentation des métaux fer, cuivre, zinc, cadmium et plomb ont été mesurées en fonction du temps et de la profondeur dans la baie de Horw (mésotrophe) et dans le lac d'Alpnach (eutrophe). Pour ce dernier, la grande production primaire coïncide avec un apport important de matériel particulaire. Des domaines de concentrations similaires (tableau 3, fig.5-12) et des teneurs similaires dans les sédiments annuels ont été observés pour tous les métaux, à l'exception du cadmium. D'autre part la distribution entre la phase particulaire et la phase dissoute est différente pour chaque métal (tableau 4).

2. Un bilan des métaux (tableau 13) a été établi pour le lac d'Alpnach. Ce bilan montre que le «input» est déterminé par les affluents. Le fer est presque totalement retenu, alors que le cuivre, le zinc, le cadmium et le plomb ne le sont qu'à 50% environ. La contribution de la partie dissoute à la partie retenue totale est faible (0-25%) dans le cas du cuivre. Les rapports fer/métal du vieux (rezent) sédiment ne sont pas différents de façon significative des mêmes rapports de la partie retenue calculée. Une comparaison des mêmes rapports entre le sédiment annuel (aktuell) et le vieux sédiment montre par contre des différences significatives dans le cas du cuivre et du zinc.

3. Un modèle de distribution «biomasse - matériel particulaire et allochthone» a été appliqué. Dans ce modèle, le fer particulaire sert d'indicateur du trouble allochthone et l'azote organique particulaire d'indicateur de la biomasse. Les TM-isoplèthes simulées par ce modèle (fig.18 et 19) concordent bien avec les isoplèthes observées (fig.7 et 9). À l'aide de ce modèle, d'une analyse du bilan des métaux et des rapports fer/métal dans les sédiments, on peut conclure que la sédimentation des métaux est dominée par des particules allochtones, que la particularisation biogène est partiellement inversée par la décomposition interne du lac, et que les métaux de trace entrant dans le sédiment sont partiellement redissous.

## VERDANKUNG

Ursula Suter, Erwin Grieder und Antonin Máreš danke ich für die Durchführung der Analysen, R. Gächter für die wertvollen Vorschläge bei der Bearbeitung des Manuskripts.

Adresse des Autors:

Dr. P. Baccini, Seenforschungslaboratorium der EAWAG/ETH, CH-6047 Kastanienbaum (Switzerland).

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] F. MOREL, R.E. McDUFF und J.J. MORGAN, *Trace Metals and Metal-Organic Interactions in Natural Waters* (Ed. P.C. Singer, Ann Arbor Science, 1973).
- [2] J.B. ANDELMANN, *ibid.*
- [3] P. GROTH, *Arch. Hydrobiol.* 68, 305-375 (1971).
- [4] G.A. RILEY, *Ecol. Monogr.* 9, 66-94 (1939).
- [5] U. FÖRSTNER und G. MÜLLER, *Schwermetalle in Flüssen und Seen* (Springer Verlag, 1974).
- [6] R. GÄCHTER, *Schweiz. Z. Hydrol.* 30, 1-66 (1968).
- [7] J. BLOESCH, *Schweiz. Z. Hydrol.* 36/1, 71-186 (1974).
- [8] T. KRUMMENACHER, *Diss. ETH Zürich* (1976).
- [9] H. AMBÜHL, *Schweiz. Z. Hydrol.* 22/1, 23-39 (1960).
- [10] J.D.H. STRICKLAND und T.R. PARSONS, *A Practical Handbook of Seawater Analysis*, Fisheries Research Board of Canada, Bull. 167 (1968).
- [11] D. BLAIR und H. DIEHL, *Talanta* 7, 163 (1961).
- [12] P. STADELMANN, *Schweiz. Z. Hydrol.* 33/1, 1-65 (1971).
- [13] H. SCHMID, *Schweiz. Z. Hydrol.* 30/1, 244-266 (1968).
- [14] H. AMBÜHL und M. SCHMID, *Schweiz. Z. Hydrol.* 27/1, 172-183 (1965).
- [15] H. UNGEMACH, *Diss. Univ. Kiel* (1960).
- [16] R. GÄCHTER, *Schweiz. Z. Hydrol.* 34/2, 211-244 (1972).
- [17] W. OHLE, *Kieler Meeresforsch.* 18/3, 107-120 (1962).
- [18] P. SANTSCHI, *Diss. Univ. Bern* (1975).
- [19] B.G. OLIVER, *Envir. Sci. technol.* 7 (2), 135-136 (1973).
- [20] H. ELDERFIELD und A. HEPWORTH, *Marine Poll. Bull.* 6 (6), 85-87 (1975).
- [21] SCHEFFER und SCHACHTSCHABEL, *Lehrbuch der Bodenkunde*, 9. Aufl. (F. Enke Verlag, 1976).
- [22] R. GÄCHTER, *Schweiz. Z. Hydrol.* 38, (1976).