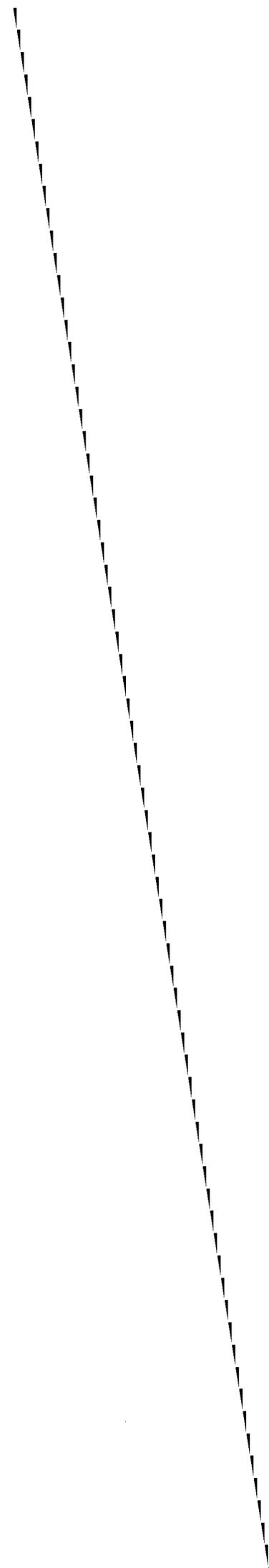


Bericht Nr. 9

Bodensee-Sedimente

Ihre Bedeutung für den Chemismus des Freiwassers
und dessen Belastungen mit eutrophierenden Stoffen
insbesondere mit Phosphorverbindungen

Bearbeiter: W. Schmitz



Einteilung

Bei den Untersuchungen über die Herkunft der eutrophierenden Stoffe im Bodensee stellte sich den Sachverständigen der internationalen Gewässerschutzkommission für den Bodensee auch die Frage, ob aus den Bodensee-Sedimenten ins Gewicht fallende Mengen an eutrophierenden Stoffen, insbesondere an Phosphorverbindungen, in das Freiwasser gelangen können. Nachdem seit Beginn der 60er Jahre Untersuchungen an Bodensee-Sedimenten von Prof. G. MÜLLER, Leiter des Laboratoriums für Sedimentforschung am Mineralogisch-Petrographischen Institut der Universität Heidelberg, im Rahmen des Programms „Bodenseeforschung“ der Deutschen Forschungsgemeinschaft durchgeführt wurden, sind diese Arbeiten durch Vereinbarungen zwischen dem Innenministerium Baden-Württemberg und Prof. MÜLLER auf zusätzliche Spezialuntersuchungen über den Phosphorgehalt der Sedimente und zur Klärung der Beziehungen zwischen Sediment und Freiwasser ausgedehnt worden.

Die sedimentpetrographischen Arbeiten am Bodensee sind inzwischen soweit abgeschlossen, daß ein Bericht über die Ergebnisse anhand des von Prof. MÜLLER zur Verfügung gestellten Materials sowie weiterer Literatur vorgelegt werden kann. Der Bericht faßt die wichtigsten Untersuchungsergebnisse zusammen und befaßt sich mit den Folgerungen, welche für Gewässerschutzmaßnahmen am Bodensee aus diesen Ergebnissen zu ziehen sind.

I. Die Sedimente des Bodensees

1. Zusammensetzung der Sedimente

Einen ersten zusammenfassenden Überblick über die Sedimente des gesamten Bodensees vermitteln im Anschluß an einige sehr kursorische Untersuchungen älterer Autoren [1], [28], [10], [29], [33] die Untersuchungen von MÜLLER aus den Jahren 1963 bis 1966 [16], [17]. Hierbei wurden 79 Sedimentproben aus dem Uferbereich des Sees und 143 Proben aus dem uferferneren Seegrund entnommen. Die obersten 5 cm des Sedimentes der Proben wurden zusammengefaßt auf Korngröße, Korngrößenverteilung, physikalische, chemische und mineralogische Eigenschaften der Sedimente untersucht.

a) Korngrößen-Zusammensetzung und Sortierung

Zur Kennzeichnung der Korngrößenzusammensetzung der Sedimente verwendet MÜLLER die Prozentanteile, in denen bestimmte Korngrößenbereiche im Sediment vertreten sind. Dabei wird zwischen den Bereichen von 2,0 bis 0,063 mm = Sand, zwischen 0,063 und 0,002 mm = Silt und < 0,002 mm = Ton unterschieden. Das Verhältnis dieser drei Komponenten kann man graphisch in einem Konzentrationsdreieck mit den Endpunkten Sand — Silt — Ton darstellen (Abb. 1). Die Abb. 2 zeigt die Lage der untersuchten Bodensee-Sedimente im Sand — Silt — Tondreieck an. Dabei ergibt sich, daß gewisse Mischungsproportionen im Bodensee vorzugsweise auftreten, andere jedoch praktisch ganz fehlen.

MÜLLER unterscheidet nach der Korngrößenzusammensetzung 5 Sedimenttypen im Bodensee (Abb. 1):

Sedimenttyp	I:	Sand (z. T. tonig, siltig)
Sedimenttyp	II:	Siltsand + Sandsilt (z. T. tonig)
Sedimenttyp	III:	Silt (z. T. tonig, sandig)
Sedimenttyp	IV:	Tonsilt (z. T. sandig)
Sedimenttyp	V:	Siltton (z. T. sandig)

In die vorstehende Einteilung und in der Abb. 1 sind die ganz ufernahen Sedimente, die vorwiegend aus Sanden, gemischt mit Partikeln von $> 2,0$ mm (Kies) bestehen, nicht mit einbezogen worden.

Aufgrund des über den gesamten See regelmäßig verteilten Probeentnahmernetzes war es MÜLLER möglich, eine Karte der Verteilung dieser Sedimenttypen im Bodensee zu entwerfen (Abb. 3).

Die Korngrößen-sortierung war, abgesehen von den strandnahen Ablagerungen, schlecht. Dies beruht jedoch in erster Linie darauf, daß bei den Sedimentuntersuchungen das gesamte Material der obersten 5-cm-Schicht verwendet wurde. Infolge der extremen Wasserführungsschwankungen der Zuflüsse, insbesondere des Alpenrheins, ändert sich die Schleppkraft und die Schwebstofffracht des zuströmenden Wassers ständig und somit auch die Größe der an einer bestimmten Stelle des Sees absinkenden Teilchen. Innerhalb der berücksichtigten 5-cm-Schicht sind daher dünnere zusammenhängende Schichten besser sortiert.

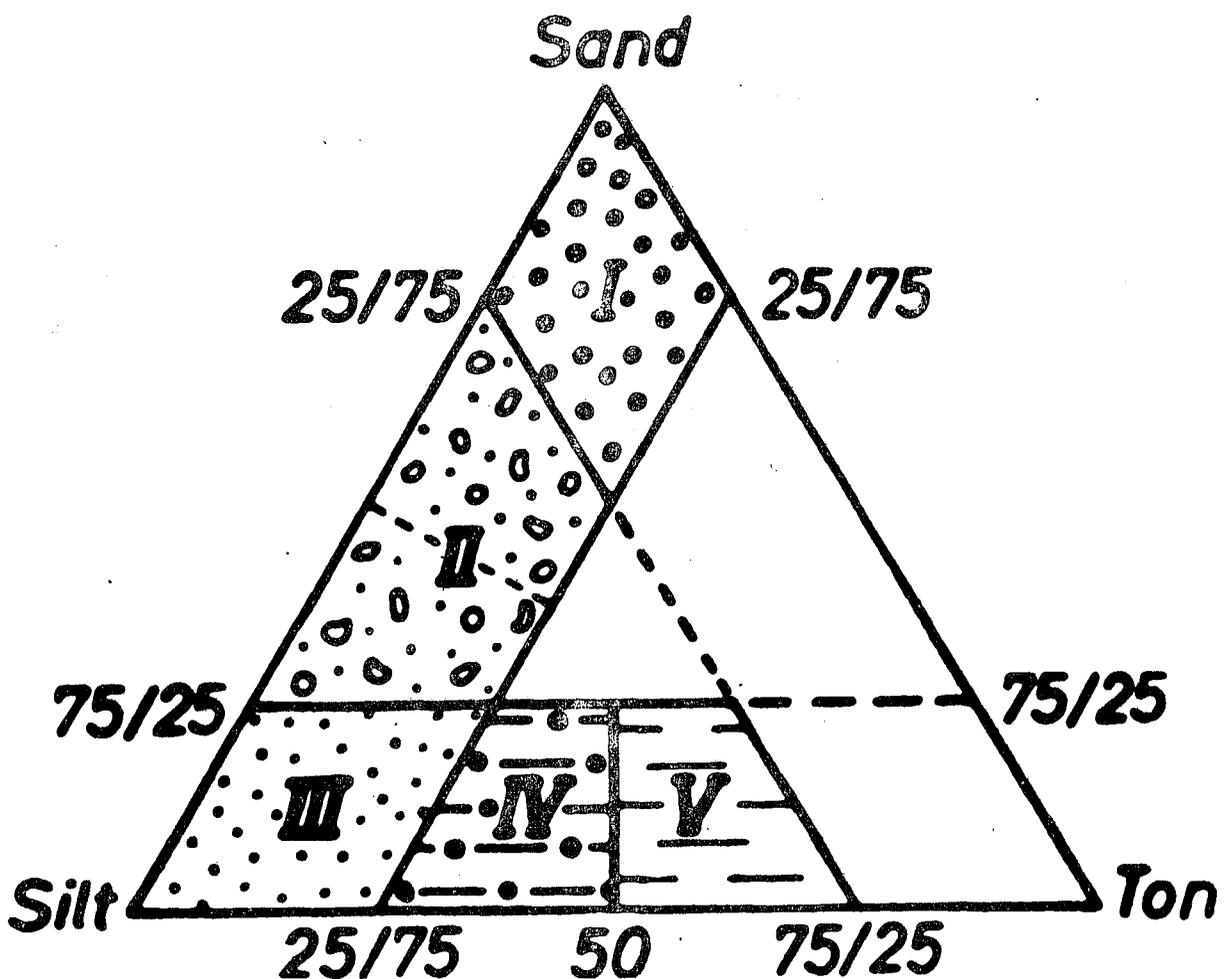


Abb. 1. Die Sedimenttypen des Bodensees auf Grund ihres Sand-Silt-Ton-Verhältnisses. Nach MÜLLER [16].

b) Wassergehalt

Die Bodensee-Sedimente sind sehr wasserhaltig. Der Wasseranteil, bezogen auf Naßgewicht, liegt zwischen etwa 35 % in Ufersanden und über 70 % in ton- oder karbonatreichen Sedimenten. Während im Obersee, wie zu erwarten, eine gewisse Abhängigkeit zwischen dem Tonanteil und dem Wassergehalt (Abb. 4) besteht, hängt im Untersee die Höhe des Wassergehaltes weitgehend vom Karbonatgehalt (Abb. 5) des Sediments ab.

c) Mineralbestandteile

Über die mineralische Zusammensetzung der Sedimente des Bodensees, die von MÜLLER ebenfalls untersucht wurde, unterrichtet die Tab. 1. Aus ihr ist zu ersehen, daß eine Vielzahl von Mineralen am Aufbau der Sedimente beteiligt ist. Abgesehen von den karbonatischen Anteilen, die in den Sedimenttypen I bis V anzutreffen sind, scheiden sich die mineralischen Bestandteile natürlich-detritischer Herkunft in „Ton-Komponenten“, die in den Sedimenttypen I bis II allein vertreten sind, jedoch auch in gewissem Umfang in IV bis V beigemischt sind. Der Sedimenttyp III stellt im Obersee ein Mischsediment aus vorwiegend „Sand“- und „Ton-Komponenten“ dar.

Tabelle 1

Stoffliche Zusammensetzung der Bodensee-Sedimente
Aus MÜLLER [16]

A. natürlich-detritische Bestandteile	hauptsächliche Verbreitung in Sedimenttyp:	B. detritische Abfallstoffe	hauptsächliche Verbreitung in Sedimenttyp:
„Sand-Komponenten“ Gesteinsfragmente Quarz Kalifeldspat Saure Plagioklasse Muskowit Biotit Schwerminerale	I–II	Kohle Schlacken Gläser Baumaterialien	I–II
		C. Biogene Bildungen und Neubildungen im Sediment	
Calcit Dolomit	I–V	Calcit Aragonit	II–III I–II
„Ton-Komponenten“ Kaolinit Glimmertone Chlorit quellfähige Tonminerale und mixed-layer Tonminerale	IV–V	Opal Hydrotroilit Organische Substanzen	III–V III–V I–V

Die Tonminerale, und zwar vorherrschend Glimmertone, in geringerem Maße Chlorit, machen in den Sedimenten des Typs IV bis V bis zu 50 % der Mineralsubstanz aus. Es ist dies die typische Ton-Mineral-Kombination des vom Alpenrhein in den Bodensee gelieferten Detritus. Der Karbonatgehalt der Bodensee-Sedimente, der ebenfalls untersucht wurde (Abb. 6), kann außerordentlich schwanken, im Extrem zwischen 8 und 89 %. Im Obersee beträgt der Karbo-

natgehalt im größten Bereich der Bodenfläche 20 bis 30 %, im Untersee und in flachen, ufernahen Zonen am südlichen Ufer des Bodensees beträgt er durchweg über 40 %. Der Karbonatanteil 5 bis 10 %, woraus sich ein mittleres Verhältnis Calcit : Dolomit von 3:1 bis 4:1 ergibt, gonit. Über weite Flächen des Seebodens beträgt der Calcitanteil 20 bis 30% und der Dolomitanteil 5 bis 10%, woraus sich ein mittleres Verhältnis Calcit : Dolomit von 3:1 bis 4:1 ergibt, wie es auch in der Schwebstofffracht des Alpenrheines vorliegt. Bei Sedimenten mit höherem Gesamtkarbonatgehalt steigt das Calcit- : Dolomitverhältnis auf Werte von > 10:1 bis > 50:1 an. Dies erklärt sich daraus, daß zusätzlicher Calcit aus dem See durch Ausfällung dem Sediment zugeführt wird.

Neben diesen Hauptbestandteilen der Sedimente spielen Nebenbestandteile noch eine gewisse Rolle, von denen der Gehalt an organischem Kohlenstoff, die Beimischung an Abfallstoffen und die Phosphorverbindungen genauer untersucht worden sind.

Über den Gehalt der Sedimente an organisch gebundenem Kohlenstoff informiert die Karte der Abb. 7. Aus ihr ergibt sich, daß der C-Gehalt der Proben im Untersee mit im Mittelwert 3,68% höher ist als im Obersee und Überlinger See, wo er im Mittelwert 1,50 % beträgt. Der organische Kohlenstoffgehalt der Sedimente zeigt Einflüsse von Abwassereinleitungen oder von erhöhter Produktivität des betreffenden Seeteiles an.

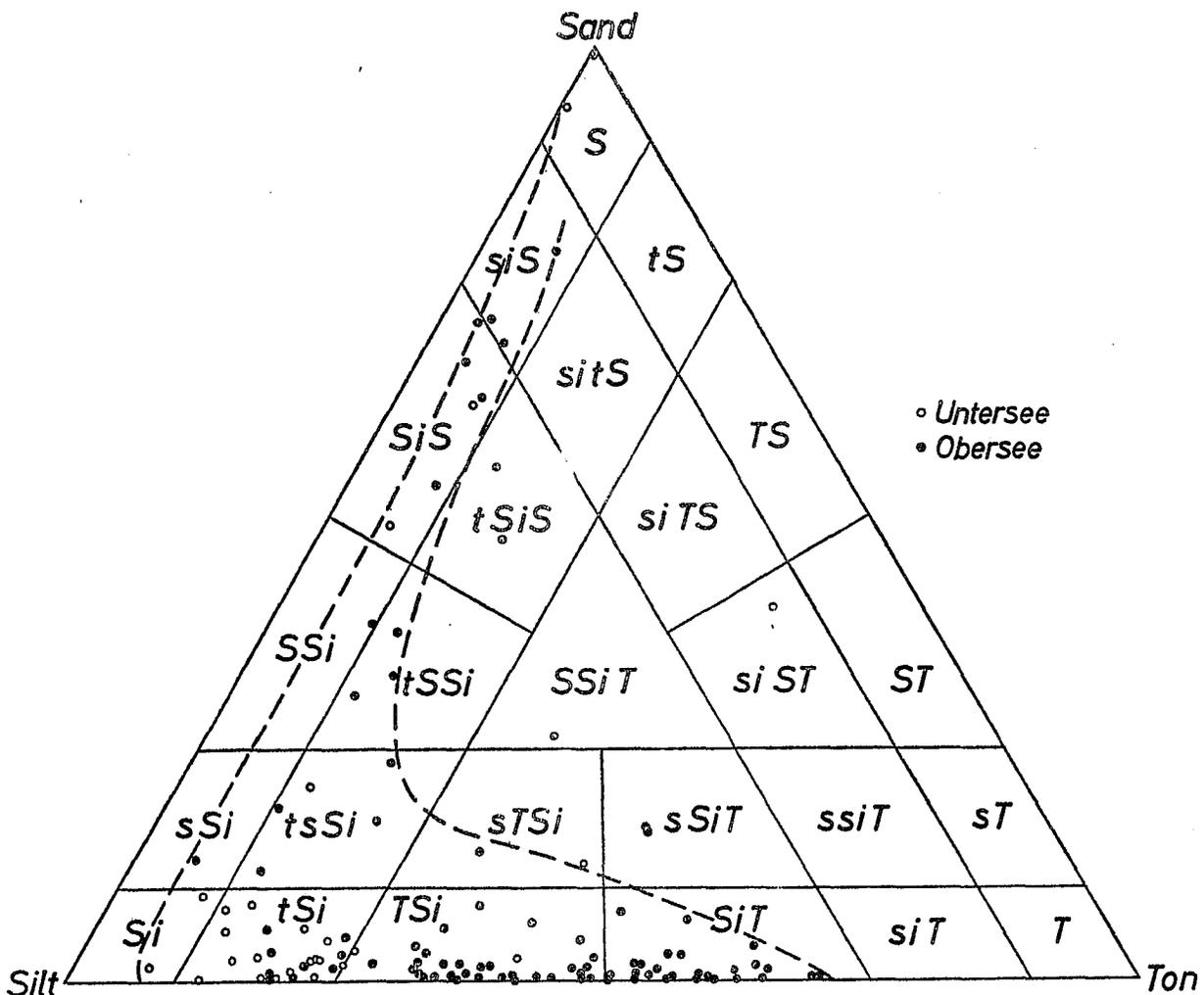


Abb. 2. Mechanische Zusammensetzung der Bodensee-Sedimente, dargestellt im Sand-Silt-Ton-Dreieck. Benennung der Sedimente nach MÜLLER [16]. Es bedeuten: S = Sand, s = sandig, Si = Silt, si = siltig, T = Ton, t = tonig; Beispiel: tSSi = toniger Sandsilt; tsSi = tonig sandiger Silt

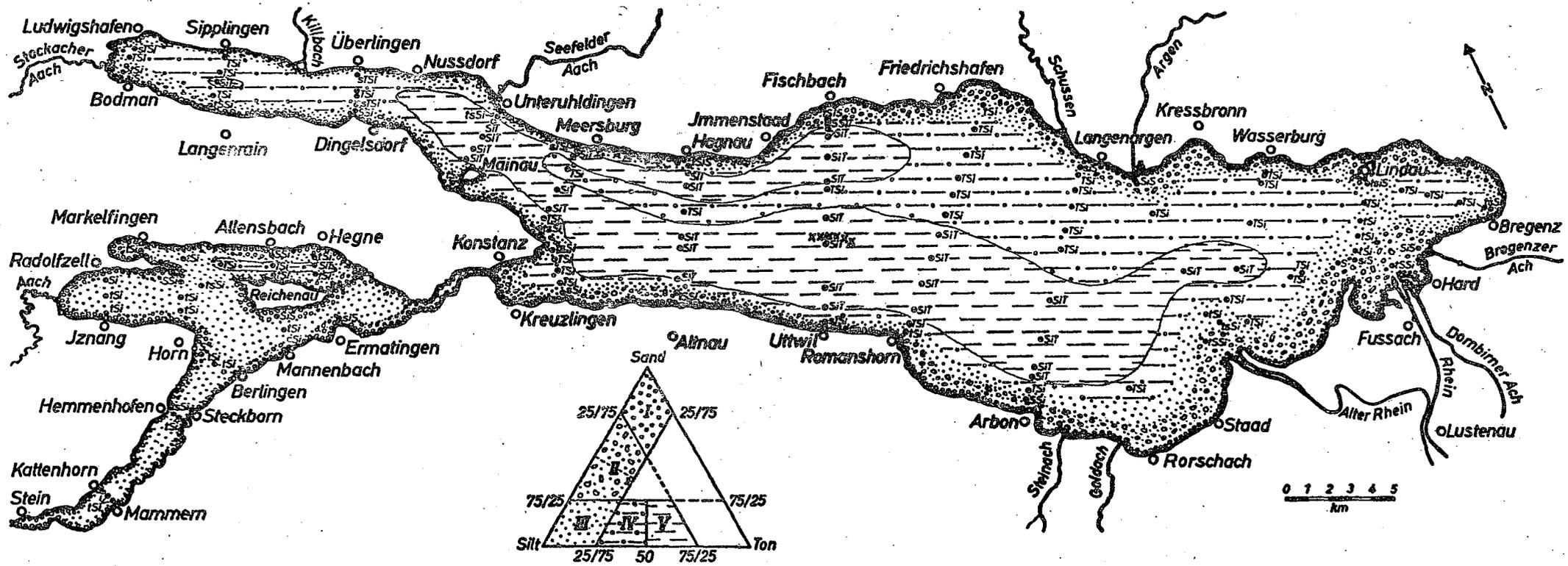


Abb. 3. Karte der Sedimenttypen im Bodensee. Nach MÜLLER [16].

Die Bestimmung des Gehaltes an Eisenmonosulfid (Hydrotroilit, $\text{FeS} \cdot n\text{H}_2\text{O}$) erfolgte, um Aufschluß über das Ausmaß des Sauerstoffschwundes im Sediment zu erzielen. Die Anwesenheit von Eisenmonosulfid macht sich in einer deutlichen Schwarzfärbung der Sedimentschichten bemerkbar. Die vertikale Verteilung solcher Schichten in den Bodensee-Sedimenten ergibt, daß solche Hydrotroilitzonen in dünnen, scharf begrenzten Schichten auftreten, denen graue oxidierte Sedimentschichten zwischengelagert sind. Hieraus ist zu schließen, daß sich entsprechend dem unterschiedlichen Gehalt an organischen Stoffen Zeiten stärkerer Sauerstoffzehrung mit Zeiten geringeren Sauerstoffschwundes im Sediment abgewechselt haben. Die Verteilung des Hydrotroilit-Gehaltes im Bodensee zeigt die Abb. 8.

In der Uferzone des Sees finden sich Abfallstoffe abgelagert, die, soweit sie gegen Zersetzung beständig sind, zum dauerhaften Bestandteil der ufernahen Sedimente werden. Hauptbestandteile solcher Fremdstoffe sind zerkleinerte Reste von Kohle, Schlacke, Ziegelsteinen und gefärbten Gläsern. Der Anteil kann mit über 10 % stellenweise recht erheblich werden. Eine Übersicht darüber liefern Abb. 9 und Tab. 2.

Über die Phosphorverbindungen in den Sedimenten wird weiter unten in einem speziellen Abschnitt berichtet.

II. Herkunft und Verteilung einzelner Sedimenttypen und Sedimentbestandteile im Bodensee

1. Schwebstofffracht der Zuflüsse

Ebenso wie die älteren Sedimentablagerungen im Bodensee stammen auch die heutigen Sedimente in erster Linie aus detritischen Einschwemmungen der Zuflüsse. Neuere Untersuchungen (MÜLLER [23]) haben ergeben, daß im Postglazial, d. h. also etwa in den letzten 15 000 Jahren, je nach Lage im Seebecken Sedimente von 40 bis 100 m Mächtigkeit abgelagert worden sind, was einem Sedimentzuwachs von etwa 2 bis 6 mm/Jahr entspricht. Die Ablagerungen im Bereich des Alpenrheindeltas oder anderer Zuflüsse sind jedoch erheblich größer und können stellenweise im Durchschnitt mehr als 1 m/Jahr betragen (FORSTNER et al. [8], WAIBEL [31], [32]). Der derzeitige Sedimentzuwachs im gesamten See wird von MÜLLER auf etwa 2 bis 4 mm im Obersee und 1 mm im Untersee im Jahr geschätzt.

98 % des eingeschwemmten Feststoffmaterials besteht aus Schwebstoffen. Der Anteil des rollenden Materials an der Sedimentbildung im Rheindelta ist also sehr gering.

Die Schwebstofffracht der Zuflüsse ist abhängig von der Fließgeschwindigkeit und damit von der Wasserführung. Für den Alpenrhein wurden in den Jahren 1931 bis 1960 bei einem durchschnittlichen Abfluß von $223,6 \text{ m}^3/\text{s}$ im Mittel $454,1 \text{ mg/l}$ Schwebstoffe (Trockengewicht) festgestellt, das entspricht einer mittleren Zufuhr von $3,33 \cdot 10^6 \text{ t/Jahr}$. In den einzelnen Jahren kann die Schwebstoffzufuhr der jeweiligen Wasserführung entsprechend sehr unterschiedlich sein, z. B. ergab sich für das abflußarme Jahr 1949 ein Betrag von $0,723 \cdot 10^6 \text{ t/Jahr}$, für das hochwasserreiche Jahr 1935 $6,59 \cdot 10^6 \text{ t/Jahr}$ (WAIBEL [31], [32]).

Ähnliche Unterschiede ergaben sich auch für andere Zuflüsse. Im Jahre 1965 betrug die Schwebstoffeinschwemmung in der Schussen $34\,000 \text{ t/Jahr}$, wovon 1000 t auf niedrige Wasserstände und $33\,000 \text{ t}$ auf Hochwasserführung entfielen. Für die Argen ergab sich in derselben Zeit eine Einschwemmung von $57\,000 \text{ t/Jahr}$ mit einem Hochwasseranteil von $45\,000 \text{ t}$ [30].

Durch statistische Auswertung der Abflußwerte (Q) und Schwebstofffrachten (Cs) hat MÜLLER [8,22] für den Alpenrhein die Beziehung

$$C_s = 0,20 \cdot Q^{2,2}$$

aufgestellt, für den Seerhein, den Abfluß des Obersees, ergab sich

$$C_s = 0,20 \cdot Q^0,$$

d. h. die Schwebstofffracht des Seerheins ist äußerst gering und unabhängig von der Wasserführung. Die dem Obersee zugeführten Schwebstofffrachten verbleiben also als Sediment in diesem Seeteil.

2. Verbreitung der Sedimenttypen im Bodensee

Wie zu erwarten ist, sinken bei alsbald nachlassender Schleppkraft der Zuflüsse nach Eintritt in den Bodensee die gröberen Detrituspartikel ab, während feinere Fraktionen noch weiter in der Schwebel bleiben können. Diese Vorgänge spiegelt auch das Verteilungsbild der Sedimente im Obersee und im Überlinger See wider. Es ist hier eine regelmäßige Abfolge der Typen in Zonen mehr oder weniger parallel zum Ufer zur Seemitte zu beobachten (Abb. 3).

Typ I findet sich in der Flachwasserzone im unmittelbaren Uferbereich sowie in den zeitweilig wasserbedeckten Deckschichten des Rheindeltas.

Typ II ist das typische Sediment der Uferbank (beim Bodensee „Wysse“ genannt) und des ufernahen Bereiches der Halde, wie auch der den Deckschichten des Rheindeltas nahegelegenen Vorschüttungsschichten (Foreset beds).

Typ III findet sich als Übergangssediment zwischen Typ II und Typ IV mit geringer flächenhafter Ausdehnung im oberen Bereich der Halde. In den Flußdeltagebieten findet sich dieser Typ in den Deckschichten ferngelegener Vorschüttungsschichten und teilweise in den Basischichten.

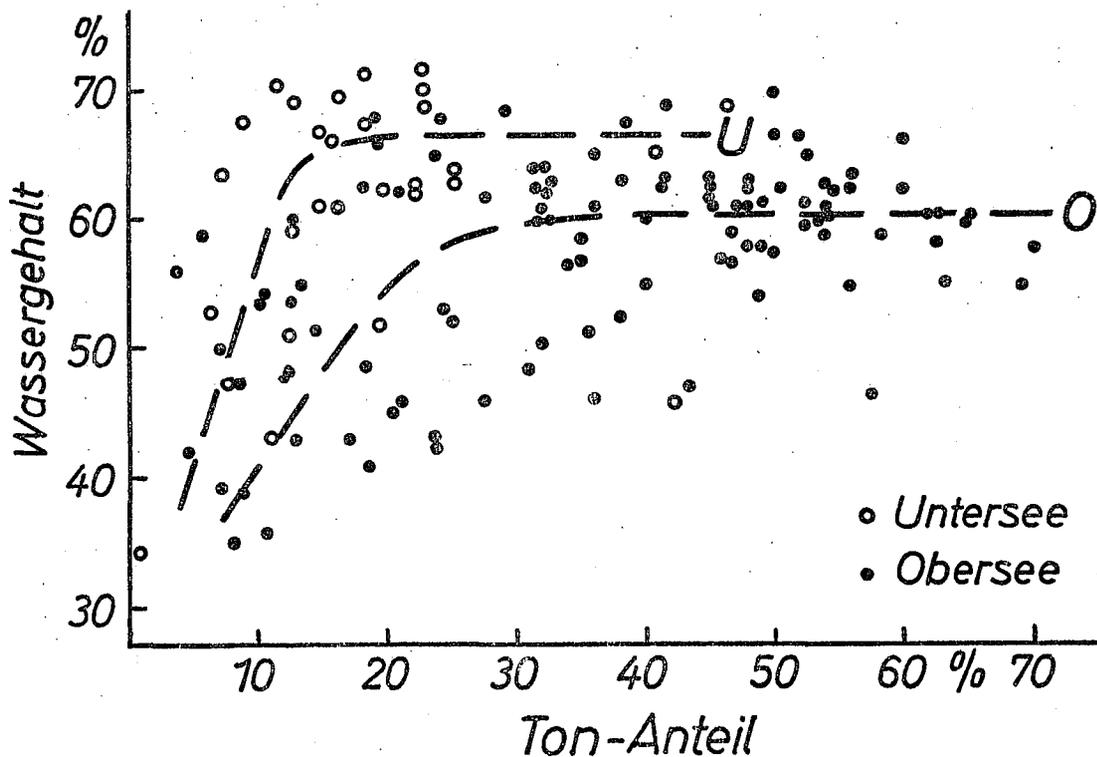


Abb. 4. Abhängigkeit des Wassergehaltes der Sedimente vom Ton-Anteil. Nach MÜLLER [16].

Die *Sedimenttypen IV und V* zeigen keine eindeutige uferparallele Abgrenzung, vielmehr ist zu beobachten, daß im nördlichen Seebereich der Ton-Silt-Typ einen viel größeren Teil des Seebeckens ausfüllt als am südlichen Uferstrand. Ein zungenförmiger Ausläufer dieses Sedimenttyps teilt, weit nach Westen vorspringend, die Ablagerungen des Silt-Ton-Typs (Typ V) in einen nördlichen und südlichen Bereich auf.

Diese Verteilung der feinkörnigen Sedimente steht im Zusammenhang mit den im Bodensee herrschenden Strömungsverhältnissen. Die Einströmung des Alpenrheinwassers setzt sich in den Seeströmungen fort, die hauptsächlich am Nordrand des Bodenseebeckens weit nach Westen vorstoßen und hier offensichtlich noch über eine so starke Schleppkraft verfügen, daß feinste Schubstoffe noch nicht zum Absetzen kommen.

Im Untersee spielen Ton-Silt- oder Silt-Ton-Ablagerungen, wenn man von einer schmalen Rinne des Sedimenttyps IV im Gnadensee absieht, gar keine Rolle, während sich im Überlinger See die feinkörnigen Einschwemmungen des Alpenrheins immer noch, wenn auch in geringerem Maße, bemerkbar machen.

Es zeigt sich also, daß, ähnlich wie bei der Gestaltung des Chemismus des freien Wassers, dem Alpenrhein als Hauptzufluß des Bodensees auch bei der Gestaltung der Sedimentverhältnisse im See die größte Rolle zufällt.

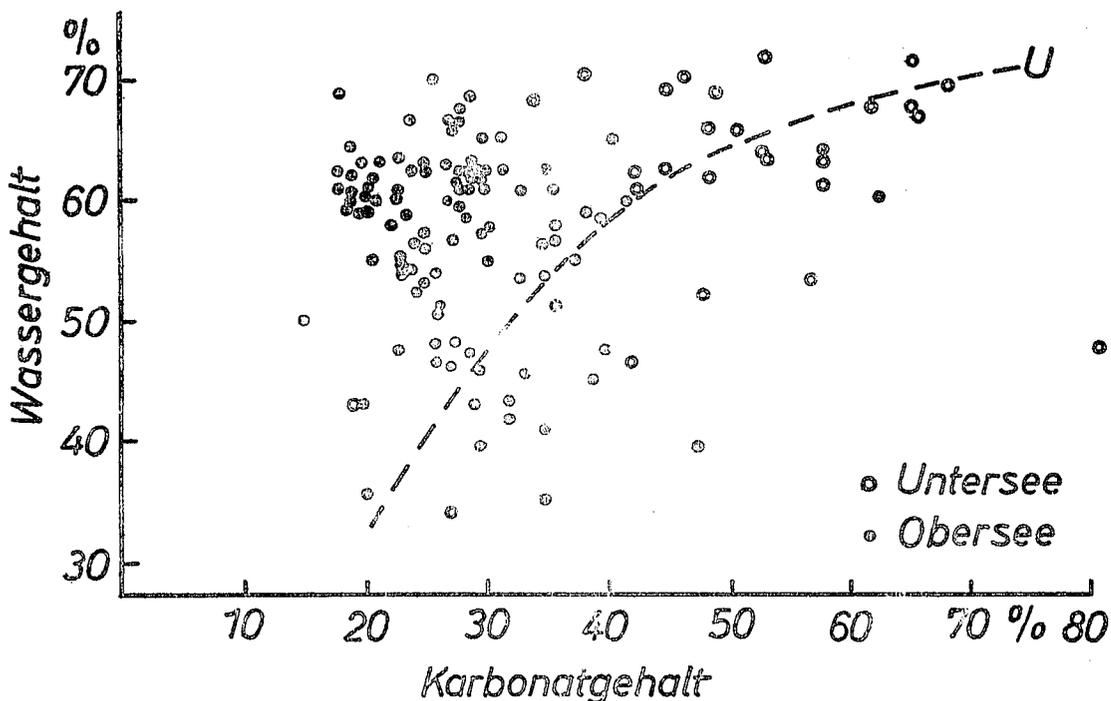


Abb. 5. Abhängigkeit des Wassergehaltes der Sedimente vom Carbonat-Anteil. Nach MÜLLER [16].

3. Verteilung und Herkunft der Ton-Mineralen

Der hohe Ton-Mineralen-Anteil des Sedimenttyps IV und V, mit dem der Seeboden des Obersees in den meisten Bereichen bedeckt ist, mit der Kombination Glimmertone—Chlorit entspricht der typischen Ton-Mineral-Kombination des vom Alpenrhein in den Bodensee gelieferten Detritus. Andere Ton-Mineralen, vor allem Vermiculit sowie ein höherer Chlorit-Anteil in den Sedimenten zeigen eine Herkunft aus dem westlichen Einzugsgebiet des Sees (Hegau — Provinz) oder aus der am Ufer anstehenden Molasse an und sind daher im Überlinger See am stärksten angereichert, während der Glimmer-Ton-Gehalt der Sedimente von der Alpenrheinmündung in den Überlinger See hinein abnimmt. (Abb. 10).

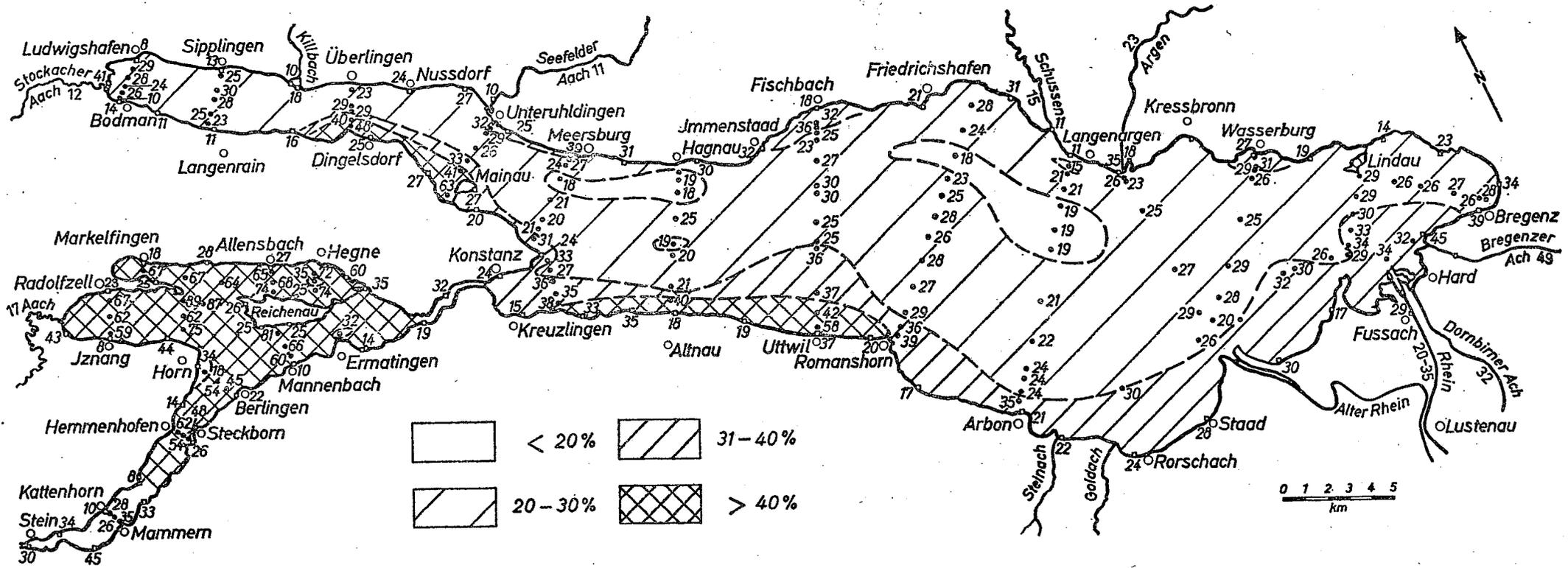


Abb. 6. Der Carbonatgehalt der Bodensee-Sedimente. Nach MÜLLER [16].

4. Verteilung und Herkunft des Karbonatgehaltes

Die Verteilung der Karbonatgehalte der Bodensee-Sedimente läßt gleichfalls erkennen, daß in überwiegendem Maße der Detritus des Alpenrheins zu diesem Bestandteil beisteuert. Untersuchungen an 150 Schwebstoffzentrifugaten des Alpenrheines ergaben, daß der Calcitanteil 20 bis 30 % und der Dolomitanteil 5 bis 10 % beträgt, und zwar bei einem Calcit- : Dolomitverhältnis von 3:1 bis 4:1, wie er auch im größten Teil der Obersee-Sedimente zu finden ist. In den Schwebstoffen der Schussen liegt der Anteil von 19 % Calcit und 5,6 % Dolomit und in der Argen von 25 % Calcit und 6,5 % Dolomit in derselben Größenordnung [17]. Der Karbonatanteil in den Schwebstoffen weiterer Zuflüsse ist in der Regel geringer als der des Alpenrheines. Das Calcit- : Dolomitverhältnis schwankt dabei zwischen 1,5:1 und 8:1.

Aus all dem ist zu folgern, daß Bodensee-Sedimente, die dem Detritus der Zuflüsse entstammen, einen Karbonatanteil von 20 bis 35 % und ein Calcit- : Dolomitverhältnis von < 10:1 besitzen sollten, was auch im größten Flächenbereich der Bodensee-Sedimente der Fall ist. Höhere Karbonatgehalte im Sediment lassen sich nur durch zusätzliche Ausfällungen von Calcit aus der Lösung im Seewasser erklären. Im Bereich der im Seewasser vorhandenen Hydrogenkarbonatgehalte ist dies jedoch nur im Zusammenhang mit dem biologischen Prozeß der Photosynthese, welcher zu biogener Ausfällung von Calciumkarbonat führt, zu erklären. In der Tat zeichnet sich der biologisch hoch produktive Untersee durch besonders hohe Karbonatgehalte im Sediment aus. Am höchsten ist der Karbonatgehalt in Sedimenten des Gnadensees, die aus Seekreide bestehen. Aus dem Untersee sind die sogenannten „Schneeglisande“, onkolytische Krümelkalke, die unter der Mitwirkung von Spaltalgen gebildet wurden, beschrieben worden [1]. An anderen Stellen des Sees steigen die Karbonatgehalte besonders im Bereich der Uferzonen mit kräftiger Ufervegetation an. Die biogene Entkalkung verläuft an der Blattoberfläche assimilierender höherer Wasserpflanzen besonders intensiv. Nach den Abschätzungen von MÜLLER werden im Obersee jährlich auf diese Weise mehrere 100 000 t Calcium-Karbonat als Calcit ausgeschieden. Eine Bestätigung dafür findet sich auch in den ständigen Untersuchungen des Chemismus des Alpenrheines, des Seerheines und weiterer Zuflüsse des Bodensees, die MÜLLER in den Jahren 1962 bis 1963 angestellt hat und aus denen hervorgeht, daß weit weniger Bikarbonat den Obersee verläßt als in ihn durch den Alpenrhein hineingelangt [17]. Zwar erscheint das im Seerhein abfließende Wasser noch etwas an HCO_3^- und Ca^{++} angereichert, jedoch bei weitem nicht so stark, wie dies unter Berücksichtigung des Chemismus und der Wasserführung aller Zuflüsse zu erwarten wäre [21].

5. Verteilung und Herkunft des organisch gebundenen Kohlenstoffs in den Sedimenten

Die Verbreitung des organisch gebundenen Kohlenstoffs in den Sedimenten ist in Abb. 7 dargestellt. Es zeigt sich, daß, ausgehend vom Alpenrhein, bis weit in den zentralen Bodensee hinein Sedimente mit geringem organischem Kohlenstoffgehalt vorherrschen, während die ufernahen Zonen im gesamten Bereich des Ober- und Überlinger Sees C-Gehalte von 1,2 bis 2,5 % aufweisen. Noch höhere C-Gehalte treten in zusammenhängenden Flächen nur im Untersee, insbesondere im Gnadensee und im Mündungsgebiet der Radolfzeller Aach auf, daneben an einigen lokal begrenzten Stellen des Uferbereiches des Obersees (bei Fischbach und Langenargen) und des Überlinger Sees (Einnündung der Stockacher Aach). Nicht berücksichtigt in der Abb. 7 wurden die Ufersande und Kiese, deren C-Gehalt nach MÜLLER [17] zwischen 1 bis

2 % liegt oder im Bereich der ufernächsten Grobablagerungen noch geringer sein kann [30]. In diesen Ufersanden ist jedoch ein großer Teil des festgestellten Kohlenstoff-Gehaltes durch Steinkohlenabfälle verursacht. Sonst jedoch deutet ein erhöhter Anteil an organischem Kohlenstoff im Sediment auf Einschwemmung von organischen Schwebstoffen durch Abwasser oder abwasserverunreinigte Zuflüsse. Dies ist an den erwähnten Anreicherungsflächen im Bereich der Einmündung nördlicher Bodenseezuflüsse der Fall. Der Kohlenstoffanteil steigt im Sediment aber auch in denjenigen Seeteilen, die eine besonders starke Primärproduktion aufweisen. Da in solchen Fällen auch die biogene Entkalkung des Wassers sich verstärkt bemerkbar macht, geht ein erhöhter C-Gehalt des Sedimentes mit erhöhtem Karbonatgehalt einher. Innerhalb der Bereiche starker Seekreideablagerungen erfolgt die Überdeckung der sedimentierten organischen Substanz so rasch, daß erhebliche Teile davon unzersetzt bleiben. Hinzu kommt ferner, daß am Seeboden des Gnadensees und des Zeller Sees während der warmen Jahreszeit infolge vollständigen Sauerstoffschwundes im Sediment- und Tiefenwasser der oxidative Abbau organischer Substanz stark gehemmt wird.

Während in typischem Faulschlamm der Gehalt an gesamter organischer Substanz etwa 3- bis 4mal so groß ist wie der Gehalt an organischem Kohlenstoff [32], dürfte sich für die Kohlenstoffanreicherungszone im Uferbereich wohl eher ein Verhältnis von 2:1 für organische Substanz zu organischem Kohlenstoff ergeben [19].

Ein Vergleich mit dem C-Gehalt in Sedimenten anderer Alpenseen [32] zeigt, daß die Kohlenstoffgehalte im Überlinger und Obersee durchschnittlich etwas höher liegen als der von ZÜLLIG festgestellte Einzelwert für den oligotrophen Walensee. Die Werte des Untersees sind mit jenen eutropher Seen-Sedimente vergleichbar, erreichen aber bei weitem nicht den Kohlenstoffgehalt im Sediment des stark eutrophen Zürich-Sees.

6. Verbreitung und Herkunft des Hydrotroilitgehaltes in Bodensee-Sedimenten

Die Betrachtung der Hydrotroilitverteilung in den Bodensee-Sedimenten zeigt, daß höhere Anteile ($< 0,2$ %) auf folgende Stellen beschränkt sind:

Im Obersee finden sie sich in der Bregenzer Bucht, ferner in einer parallel zum Ufer verlaufenden Zone zwischen Altnau und Rohrschacher Bucht, in ebensolcher Zonierung zwischen Fischbach und Wasserburg und zwischen der Einmündung der Stockacher Aach und Überlingen. Im Untersee treten sie vor der Einmündung der Radolfzeller Aach und auf Strecken zwischen Mannenbach und Mammern auf. Die FeS-Gehalte steigen hier meist über 0,4 %, im Höchstfalle sogar bis 1,1 % an.

Vertikalschnitte des Sedimentes zeigen, daß die durch Hydrotroilit verursachte Schwarzfärbung in horizontalen, scharf begrenzten bis schlierigen Schichten von wenigen mm bis maximal 2 cm Dicke auftritt, die mit helleren, meist mittelgrauen Sedimentschichten abwechseln. Die oberste ca. 1 mm dicke Sedimentauflage hat im tieferen Obersee eine mittelgraue bis bräunlichgraue Farbe. In der Bregenzer Bucht, in großen Teilen des Überlinger Sees und des Untersees, vereinzelt auch im Übergangsbereich zwischen Litoral und Profundal des Obersees, ist die Farbe durch feinverteilten Hydrotroilit grauschwarz bis schwarz. In diesen Fällen hat offensichtlich auch eine Vollzirkulation nicht mehr zu einer vollständigen Oxidation der obersten Sedimentschicht ausgereicht. Im Falle der beobachteten Wechsellagerung oxidiert und im reduzierten Zustand befindlicher Schichten muß angenommen werden, daß die Reduktion und damit das Auftreten von FeS erst innerhalb des Sedimentes, nachdem bereits Abdeckung mit neu sedimentiertem Material erfolgt, stattfand und die FeS-Bildung mit besonders hohem Gehalt an reduzierend wirkender organischer Substanz einherging.

Niedrig ($< 0,2$ %) ist der FeS-Gehalt im gesamten zentralen Becken des Obersees, wobei in einigen Fällen (Rheinmündung, anstehende Moräne im Profil Fischbach-Uttwil) überhaupt

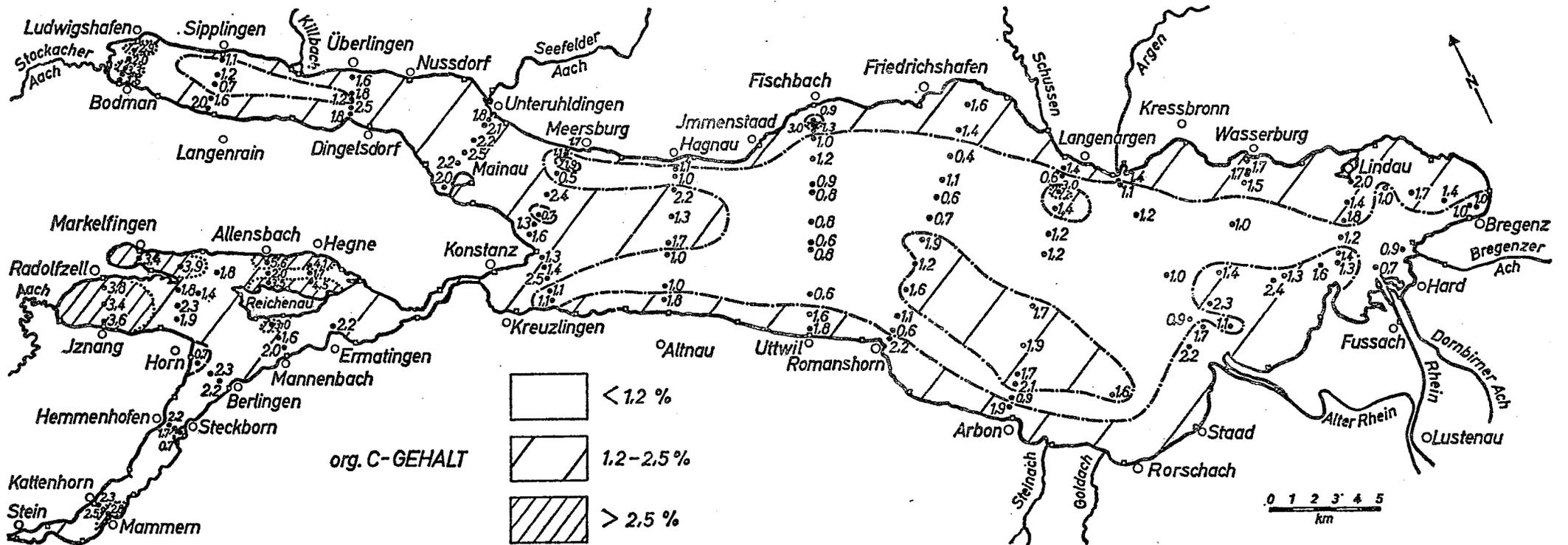


Abb. 7. Organisch gebundener Kohlenstoff in den Sedimenten des Bodensees nach MÜLLER [19].

kein Hydrotroilit nachzuweisen ist. Desgleichen fehlt er in sämtlichen Ufersanden. Sehr geringe Gehalte weisen auch die Seekreideablagerungen im Untersee auf.

Auffallend ist, daß Hydrotroilit in allen flachen Seeteilen, wie z. B. in den Ufersanden oder in den Seekreideablagerungen des Untersees, fehlt, obwohl hier durchaus mit einer verstärkten Zufuhr organischer Substanz aus Abwässern oder aus der pflanzlichen Produktion gerechnet werden kann. Die Bildung des Hydrotroilits wird jedoch durch die starke Wasserbewegung in diesen Flachwasserbereichen und die damit verbundene Wiederbelüftung verhindert. Dazu reichen offensichtlich, wie im Gnadensee zu sehen ist, die jährlichen Zirkulationszeiten voll aus, denn während der Stagnationsperiode wird das Hypolimnion im Gnadensee sauerstofffrei. Die Zonen höherer Sulfidgehalte liegen ausnahmslos im Bereich der Ton-Silt-Sedimente. MÜLLER [19] nimmt an, daß dies damit zusammenhängt, daß sich in diesem Bereich, der zwischen dem Sandbereich der ufernahen Zone und dem Silt-Ton-Bereich der tieferen Bodenseegebiets liegt, mehr organische Substanz ablagert als in den uferferneren Bereichen.

In der Tat zeigen in vielen Fällen hier die Sedimente bei hohem Gehalt an organischem C auch größere Anteile von FeS, z. B. in den Mündungsgebieten der Stockacher und Radolfzeller Aach oder an der Schussenmündung, wo WAGNER feststellte, daß die Maxima des FeS-Gehaltes mit dem Maxima der Konzentrationen von Kohlenstoff, Stickstoff und organischem Phosphor zusammenfielen.

Bei der Bildung von FeS im Sediment ist ferner zu bedenken, daß auch Eisenionen in entsprechendem Maße vorhanden sein müssen. In einem Mangel an Eisen sieht MÜLLER die Ursache dafür, daß im Gnadensee nur sehr geringe FeS-Mengen im Sediment vorhanden sind. Andererseits ist die organische Substanz nicht unbedingt die Quelle für den Schwefelgehalt der FeS-Ablagerungen. Hierbei ist vielmehr anzunehmen, daß die bakterielle Sulfatreduktion zu H₂S eine Rolle spielt, d. h. daß die organische Substanz das wesentliche Nährsubstrat für die bakteriellen Reduktionsprozesse im Sediment darstellt, und es ist denkbar, daß tonige Sedimente unter Umständen besseres Substrat für sulfatreduzierende Bakterien darstellen als die Seekreiden.

Untersuchungen von MORTIMER [15] haben näheren Einblick in die Redoxvorgänge im Sediment erbracht. Da der Reduktionsbereich von SO₄ - S⁻² bei einem Redoxpotential von 0,1 bis 0,06 - niedriger gegenüber dem Übergangsbereich Fe⁺⁺⁺ - Fe⁺⁺ von 0,2 bis 0,2 V liegt, tritt Fe⁺⁺ in mobiler Ionenform auf, ehe S⁻²-Ionen festzustellen sind, die erst bei noch weiterer Reduktion der Sedimente entstehen.

7. Die Verteilung und Herkunft der Abfallstoffe in den Sedimenten

Diese durch die menschliche Besiedlung oder Industrietätigkeit beigesteuerten Bestandteile der Bodensee-Sedimente beschränken sich in ihrer Ausbreitung der Natur ihrer Herkunft gemäß auf die Uferzonen. Stabile und der Zersetzung widerstehende Materialien, insbesondere Gläser, verschiedene Baumaterialien und Schlacken sowie Steinkohle werden zu beständigen Bestandteilen der Sedimente. In den Ufersanden des Bodensees machen diese Bestandteile immerhin 8,6 Volumen% aus.

In den einzelnen Uferbereichen können die Anteile verschiedener Bestandteile stark schwanken (Tab. 2). Am stärksten sind diese Schwankungen beim Kohle-Anteil, wo das Nordufer der Überlinger und Obersees einen drei- bis sechsfach höheren Kohle-Anteil als die gegenüberliegende südliche Uferregion aufweist. Es ist anzunehmen, daß dies auf die am Nordufer über weite Strecken unmittelbar am Seeufer verlaufende Eisenbahn zurückzuführen ist, die bis vor wenigen Jahren vorwiegend auf Kohlebasis betrieben wurde.

Tabelle 2

Regionale Verteilung der nichtmineralischen Anteile in den Ufersanden des Bodensees.
 Hier % = Vol.-% der Fraktion 0,315–0,63 mm
 Aus MÜLLER [20]

	Proben- zahl	Nichtmineralische Stoffe				Summe %
		Kohle %	Schlacke %	Ziegelst. %	Gläser %	
Bodensee, insgesamt	73	0,57	4,48	2,74	0,81	8,60
Überlinger u. Obersee, Nordufer	21	1,43	5,90	2,20	1,08	10,61
Obersee, österr. Ufer	3	0,07	7,13	3,23	0,74	11,17
Obersee, Südufer	12	0,41	3,81	2,33	0,42	7,34
Überlinger See, Südufer	10	0,23	3,14	2,61	1,28	7,26
Untersee	27	0,19	3,94	3,55	0,61	8,39

III. Phosphor in den Bodensee-Sedimenten

1. Gesamt-Phosphor in den Sedimenten

In den von MÜLLER über den gesamten Bodensee entnommenen Sedimentproben wurde ebenfalls der Gesamtphosphorgehalt ermittelt. Die Ergebnisse sind in Abb. 11 angeführt [24]. Insgesamt schwanken die P_2O_5 -Gehalte der untersuchten Sedimente zwischen 0,043 und 0,214 %. Für den Bodensee ergibt sich ein Mittelwert von 0,124 %, wobei der Überlinger See höhere Gehalte (Mittelwert 0,166 %) gegenüber dem Obersee (Mittelwert 0,115 %) aufweist. Für die einzelnen Profile ergeben sich die Mittelwerte

Ludwigshafen-Bodman	0,181 %
Klausenhorn-Überlingen	0,153 %
Bregenzer Bucht	0,126 %
Rheinspitz-Argenmündung	0,125 %
Kattenhorn-Mammern	0,107 %
Konstanzer Trichter	0,107 %
Uttwil-Fischbach	0,107 %
Uferproben im Überlinger See	0,062 %

Soweit Proben im Untersee entnommen wurden, ergaben sich hier verhältnismäßig geringe P_2O_5 -Werte.

Eine Zusammenstellung der Meßwerte ergab, daß zwar keine allgemeine Beziehung des Phosphorgehaltes der Sedimente zur Wassertiefe besteht, daß jedoch innerhalb eines Profils die P_2O_5 -Gehalte mit zunehmender Seetiefe in der Regel zunehmen (Abb. 12). Dies erklärt sich daraus, daß mit zunehmender Tiefe in der Regel die Sedimente feinkörniger werden. Vergleicht

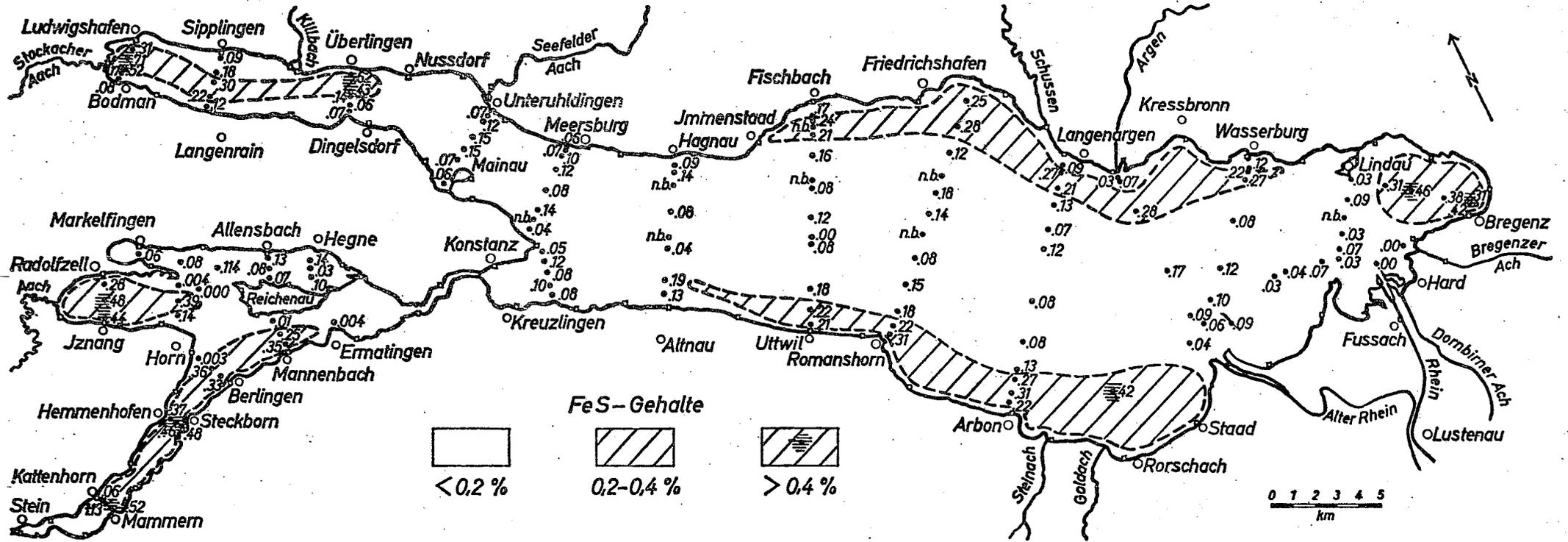


Abb. 8. Eisenmonosulfid-Gehalte (berechnet als FeS) in den Sedimenten des Bodensees. Zahlenangaben (mit Ausnahme eines Wertes im Untersee zwischen Kattenhorn und Mammern) in 0, ... % (aus MÜLLER [19]).

man den Tonanteil (Korngrößenfraktion $< 2\mu$) der Sedimente mit ihrem P_2O_5 -Gehalt, so ergibt sich in vielen Fällen eine Zunahme des P_2O_5 -Gehaltes mit anwachsendem Tonanteil (Abb. 13). Eine Ausnahme bilden alle diejenigen Profile, die in der Nähe der Einmündung von abwasserreichen Zuflüssen liegen (Abb. 14). In diesem Fall (z. B. Stockacher Aach, Argenmündung, Bregenzer Hafengebiet alter Rhein) liegen die höheren P_2O_5 -Gehalte uferwärts im Bereich der weniger tonhaltigen Sedimente. Durch näheres Studium dieser Verhältnisse im Gebiet der Schussen- und Argenmündung hat WAGNER [30] zeigen können, daß ganz nahe uferwärts die im wesentlichen sandigen Sedimente wieder einen geringeren P_2O_5 -Gehalt aufweisen (Abb. 15, 16).

Im Bodensee haben Sedimente mit höherem Karbonatgehalt in der Regel geringere P_2O_5 -Gehalte, was mit sonstigen geochemischen Befunden über den Phosphorgehalt von Tongesteinen, Sandsteinen und Kalken übereinstimmt [2].

Keine Abhängigkeit konnte zwischen dem Anteil an organisch gebundenem Kohlenstoff und dem P_2O_5 -Gehalt an Sedimentproben im Bodensee beobachtet werden.

2. Bindungsarten und Herkunft des Sediment-Phosphors

Nach dem derzeitigen Stand unserer Kenntnisse kann mit folgenden möglichen Bindungsarten des Phosphors gerechnet werden:

- a) Als definierte Phosphate (vor allem Apatit, daneben $FePO_4$ und $AlPO_4$)
- b) als silikatisch gebundener Phosphor
- c) als adsorptiv gebundener Phosphor
- d) als organisch gebundener Phosphor
- e) in Karbonatmineralen
- f) in künstlichen Schlacken

a) *Definierte Phosphate*

Apatit $Ca_5(OH, F)(PO_4)_3$ gelangt mit den Trübstoffen des Alpenrheins sowie anderer Zuflüsse oder unmittelbar aus der anstehenden Molasse in den Bodensee. Er ist Bestandteil aller Sand- und Silt-Sedimente, kommt jedoch in Korngrößen unter 10μ kaum noch vor und spielt daher in stark tonigen Sedimenten nur eine völlig untergeordnete Rolle. In Sanden und Grobsilten entfallen auf ihn im allgemeinen 90 % des Gesamtphosphors [24].

Zu rechnen ist ferner mit einem gewissen Auftreten an sekundärem Calciumphosphat ($CaHPO_4$ bzw. $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$) und Oktocalciumphosphat ($Ca_4H(PO_4)_3$), das aus Düngephosphat entstammt und durch Ausschwemmungen der Bodenkrume in den Bodensee gebracht werden kann. Ein direkter Nachweis dieser Verbindungen in Bodensee-Sedimenten ist noch nicht erfolgt.

Eisenphosphat und Aluminiumphosphat sind in vielen Süßwassersedimenten enthalten und können auch im Bodensee eine Rolle spielen. Nähere Untersuchungen darüber liegen zur Zeit noch nicht vor. Die Bedeutung der Bildung von $FePO_4$ bei der Wiederbelüftung eines sauerstofffreien Hypolimnions in eutrophen Seen und damit verbundene Festlegung von Phosphoreserven im Sediment und die Verbindung des Eisenkreislaufes mit dem Phosphorkreislauf in hochgradig eutrophen Seen ergibt sich aus den Untersuchungen von EINSELE [4].

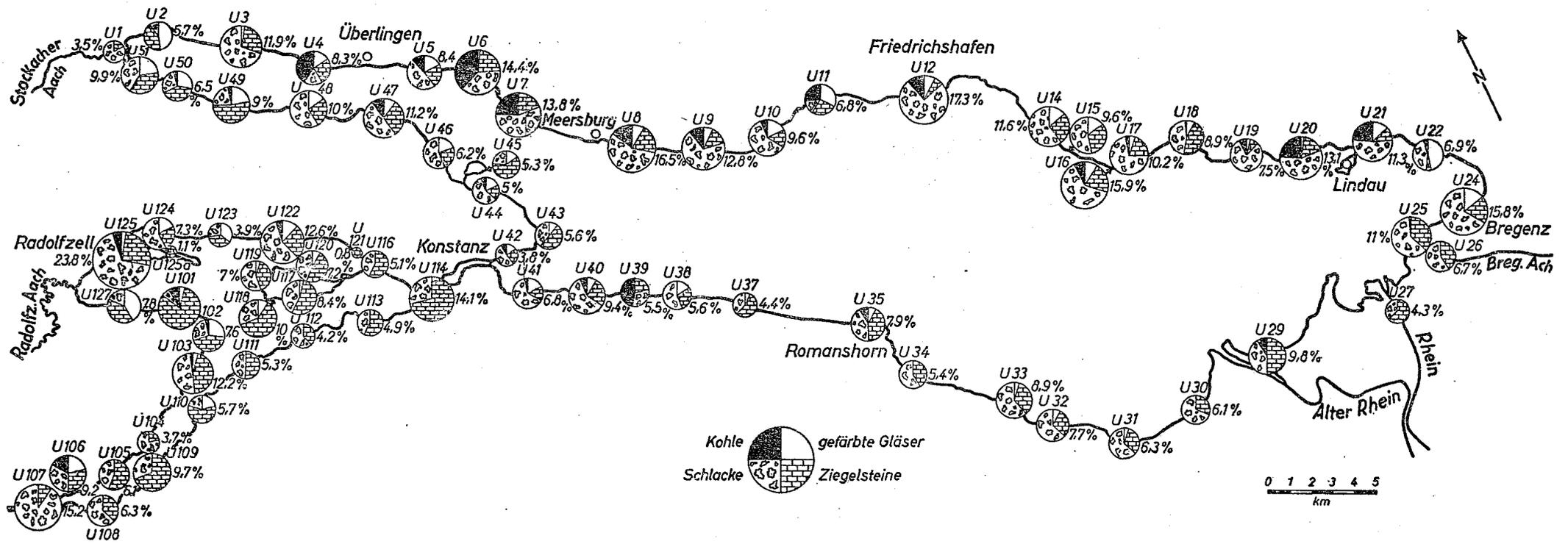


Abb. 9. Nichtmineralische Abfallstoffe in der Kornfraktion 0,315–0,63 mm der Ufersande des Bodensees. Hier % = Volum-Prozent. Nach MÜLLER [20].

b) *Silikat-Phosphor*

In Siliziumverbindungen können wegen der ähnlichen Ionenradien von Silizium und Phosphor Phosphorverbindungen eingelagert werden. Der prozentuale Anteil des eingelagerten Phosphors in silikatischen Gesteinen, deren Detritus in den Bodensee-Sedimenten eine Rolle spielt, ist nicht sehr groß (etwa 0,005 % P). Da diese Minerale in allen im Bodensee angetroffenen Sedimenten jedoch wesentliche Bestandteile sind, dürfte der durch sie bedingte Anteil des silikatisch gebundenen Phosphors am Gesamtphosphor in der Größenordnung von einigen Prozent liegen [24].

c) *Adsorptiv gebundener Phosphor*

Tonminerale und freie Oxide vermögen an ihrer Oberfläche Phosphat-Ionen zu binden. Diese Bindung (Anionen-Austausch) geschieht bei Tonmineralen insbesondere an den AlOH-Gruppen der Bruchflächen senkrecht zur Basis, wo OH gegen Phosphat ausgetauscht werden kann. Dieser Vorgang kann in mehrere Phasen zerlegt werden:

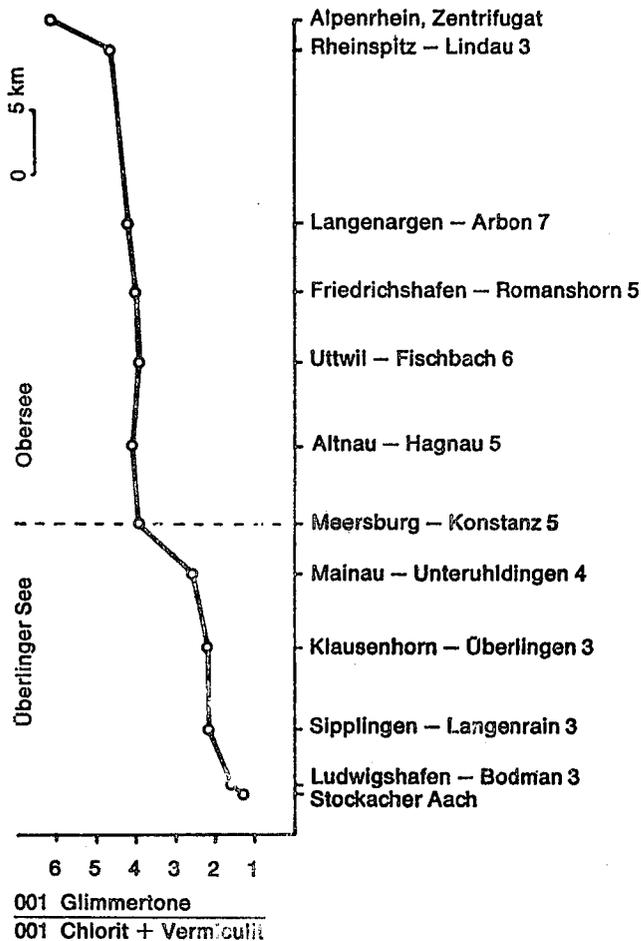
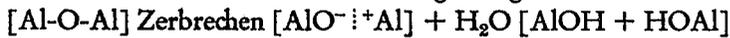
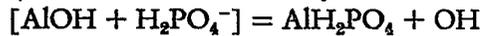


Abb. 10. Verhältnis der gemessenen Intensität der 001-Reflexe von Glimmertonen (bei etwa 10 Å) und Chlorit + Vermiculit (bei etwa 14 Å) in einem Profil Stockacher Ach-Alpenrhein. Nach MÜLLER [16].

Beim Bruch der Al-O-Al-Bindung (z. B. bei der mechanischen Zerkleinerung) entstehen freie Ladungen, die zunächst durch die Ionen des Wassers gesättigt werden:



Anstelle der OH-Gruppe (mit basischem Charakter) treten nunmehr die Phosphat-Ionen:



Mit zunehmender Größe der Oberfläche (und damit abnehmender Teilchengröße) steigt das Ionenaustauschvermögen und somit die Möglichkeit, Phosphat zu adsorbieren.

Zwischen der phosphatführenden Lösung und dem feinkörnigen Sediment stellt sich sehr rasch ein Gleichgewicht ein. Setzt man die adsorbierten Phosphormengen in Beziehung zur Gleichgewichtskonzentration der Lösung, erhält man im doppelt logarithmischen Maßstab mit guter Annäherung eine Gerade. Dies bedeutet, daß sich die Adsorption in Form der FREUNDLICH'schen Adsorptionsisotherme darstellen läßt:

$$x = k \cdot c^n$$

wobei x = adsorbierte Phosphormenge
 c = Konzentration der Lösung
 k und n = Materialkonstanten (n stets < 1)

An die Adsorption schließt sich eine zweite, langsam verlaufende Reaktion an, die in einer teilweisen Zersetzung der Tonminerale besteht und als „Phosphatolyse“ bezeichnet wird. Hierbei bildet sich ein unlösliches Al-Phosphat, eine äquivalente Menge SiO_2 erscheint in Lösung. Dieser Vorgang ist irreversibel.

v. ENGELHARDT und v. SMOLINSKI [7] konnten zeigen, daß Adsorption und Phosphatolyse in ähnlicher Weise vor sich gehen, wenn an Stelle von Orthophosphat-Ionen Polyphosphat-Ionen auf Tonminerale einwirken. Lediglich bei der Phosphatolyse ergibt sich ein wesentlicher Unterschied: Es werden keine unlöslichen Al-Orthophosphate, sondern lösliche Al-Polyphosphat-Komplexe gebildet.

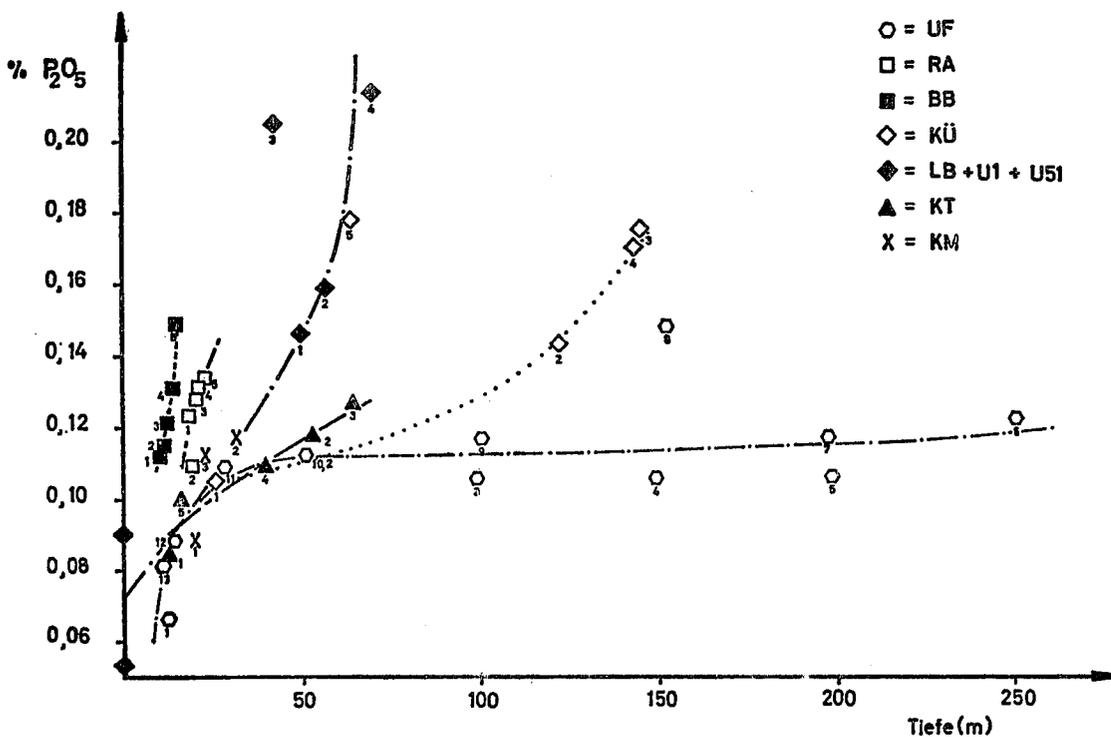


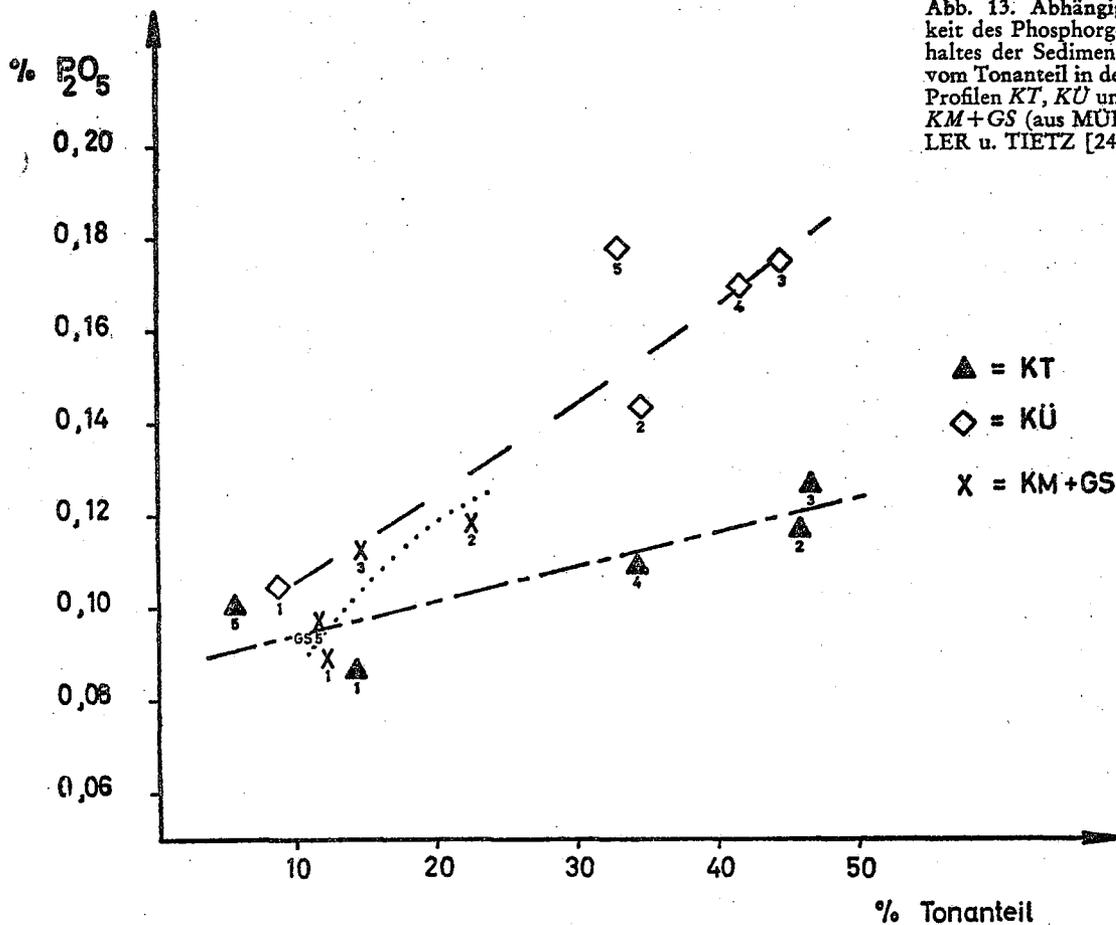
Abb. 12. Beziehungen zwischen Phosphorgehalt und Seetiefe, aus welcher die Proben entnommen werden. Nach MÜLLER und TIETZ [24].

Die Adsorption von Polyphosphat (bei ihren Versuchsreihen verwendeten v. ENGELHARDT und v. SMOLINSKI Na-tripolyphosphat, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$) verläuft ebenfalls gemäß einer FREUNDLICH'schen Isotherme, für Kaolinit und Montmorillonit wurden bei 20°C für $n = 0,69$ bzw. $0,43$ und für $k = 1,68$ bzw. $2,87$ gefunden.

Neben Phosphaten können auch organische Phosphorverbindungen an Tonminerale und freien Oxiden adsorbiert werden, ein Vorgang, der bei der Bodenbildung eine gewisse Rolle spielt. Von Eisenhydroxid-Gelen ist ebenfalls bekannt, daß sie in der Lage sind, freies Phosphat aus dem Wasser zu absorbieren oder abzugeben, je nachdem, wie weit die Verhältnisse vom Adsorptionsgleichgewicht entfernt liegen [26, 27].

d) Organisch gebundener Phosphor

In den natürlichen Gewässern übersteigt die Menge des gelösten organischen gebundenen Phosphors vielfach den des anorganischen $\text{PO}_4\text{-P}$ -Gehaltes um ein Mehrfaches. Bei der Zersetzung organischer Substanz im Wasser entstehen zunächst vorwiegend verhältnismäßig beständige organische P-Verbindungen [13]. Es ist auf jeden Fall damit zu rechnen, daß der Abbau organischer Substanzen im Sediment gleichfalls im erheblichen Umfang zur Bildung solcher Intermediärprodukte führt. Zwar konnten MÜLLER und TIETZ [24] keine Beziehung des Gehaltes an Gesamt-Phosphor zum organischen Kohlenstoff in den Bodensee-Sedimenten finden (Abb. 17). Das überrascht jedoch nicht, weil der Anteil an organischer Substanz in den Sedimenten insgesamt nicht sehr hoch ist. WAGNER [30] hat bei seinen Untersuchun-



gen im Mündungsgebiet der Schussen und Argen organischen und anorganischen Phosphor im Sediment getrennt bestimmt. Unter anorganischem Phosphor versteht er dabei die Fraktion, die in 2n-Schwefelsäure nach einstündiger Behandlung im Schüttelapparat in Lösung gegangen ist. In diesem Fall gehen der Apatit-Phosphor, der Karbonat-Phosphor sowie der adsorptiv gebundene Phosphor und Anteile des Schlackenphosphors, vielleicht auch Anteile des organischen Phosphors, in Lösung. In der nicht säurelöslichen Fraktion verbleibt der silikatisch gebundene Phosphor vollständig, sowie wohl der größte Teil des organischen Phosphors und Aluminium-Phosphat. WAGNER nimmt an, daß in seinem Untersuchungsgebiet praktisch der gesamte anorganische Phosphor auf diese Weise in Lösung gebracht wurde, da in einer ganzen Reihe von Proben der anorganische Phosphorgehalt nahezu gleich dem Gesamtphosphorgehalt des Sediments war. Durch den Naßaufschluß mit Schwefelsäure unter Zusatz von Kupfersulfat als Katalysator, den WAGNER bei der Analyse der Gesamtphosphorgehalte anwendet, ist anzunehmen, daß silikatisch gebundener Phosphor nicht in dem Maße mit erfaßt wird, wie das bei den Untersuchungen von MÜLLER und TIETZ [24], die mit Flußsäure-Perchlorsäure bei 150 ° C aufgeschlossen haben, der Fall war. WAGNER konnte daher zeigen, daß im Mündungsgebiet der Schussen der Gehalt an organischen Phosphorverbindungen im Sediment weitgehend dem Gehalt an organischem C sowie auch an Gesamt-Stickstoff entspricht. Eine solche Relation war nicht zwischen Gesamt-C und dem anorganischen P zu finden (Abb. 16, 18, 19, 20).

Über die Natur der organischen P-Verbindungen in den Sedimenten ist nichts Genaueres bekannt. Aus Versuchen über die Zersetzung von Süßwasserplanktonorganismen (13) weiß man jedoch, daß eine Reihe von P-haltigen Substanzgruppen aus dem Tierkörper austritt, und zwar vorwiegend säurelöslicher Phosphat und Nukleinsäure-Phosphor und schließlich Phosphorprotein-Phosphor, der den geringsten Anteil ausmacht. Der freigesetzte Phosphat-Phosphor beträgt etwa 20 % des Gesamtphosphors.

e) *Phosphor in Karbonat-Mineralen*

Die im Bodensee vorkommenden Karbonat-Mineralen Calcit, Aragonit und Dolomit vermögen in ihre Strukturen nur wenig Phosphor aufzunehmen. Dem entspricht der niedrige Durchschnittswert von 0,04 % P_2O_5 für Kalkstein.

f) *Phosphor in Schlacken*

Der Phosphorgehalt der im Bodensee befindlichen Schlackenreste, die durch Verbrennung von Koks und Kohle entstanden sind, dürfte etwa in der gleichen Größenordnung wie bei Kohlenasche (0,23 – 0,69 % P_2O_5) und damit im Durchschnitt höher als beim mineralischen Anteil der Sedimente liegen. Die Untersuchung von MÜLLER deutet darauf hin, daß Fraktionen mit einem größten Anteil an Schlacke (über 5 %) einen merklich höheren Phosphorgehalt besitzen.

3. Verbreitung einzelner Phosphorfraktionen im Bodensee

Aus der Zusammensetzung der Trübstofffrachten der Bodenseezuflüsse und der Zusammensetzung und Verbreitung der Bodensee-Sedimente lassen sich eindeutige Beziehungen über die Verteilung der Phosphorgehalte in den Bodensee-Sedimenten aufdecken. In der Tab. 3 sind die Phosphorgehalte nebst einigen anderen Kriterien in Trübstoffanteilen verschiedener Zuflüsse angeführt. Hieraus ergibt sich, daß der Gesamt-Phosphorgehalt der Sedimente im größten Teil des zentralen Oberseebeckens dem der Alpenrhein-rübe entspricht. Es steht fest, daß vorwiegend adsorptiv gebundener Phosphor in diesen tonreichen Bodensee-Sedimenten vorliegt.

Es wurde bereits darauf hingewiesen, daß in Sand- und Silt-Sedimenten, wenn keine Störung durch Abwassereinflüsse stattfindet, der Apatitphosphor 90 % des Gesamt-Phosphors ausmacht.

Tabelle 3

Phosphorgehalte des Trübstoffanteils von Zuflüssen
Aus MÜLLER [24]

Zentrifugat	Tonanteil	Carbonat- gehalt	H ₂ O + organ. Substanz %	% P ₂ O ₅
Alpenrhein	21,2	28,9	6,06	0,138
Argen	24,3	23,5	17,9	0,332
Stockacher Aach	18,6	20,9	24,2	0,403
Schussen	22,1	19,4	37,3	0,849

In abwasserbeeinflussten Zuflüssen übertrifft der Gesamt-Phosphorgehalt der Trübstoffe den des Alpenrheins um ein Vielfaches, was zu der ebenfalls bereits geschilderten Erhöhung der Phosphorgehalte in den Sedimenten in der Nähe der Mündungsgebiete führt. Im einzelnen schwankt allerdings der Phosphoranteil an den Schwebstoffen dieser Flüsse nicht unbedeutend, jedoch wird man näheren Aufschluß über Erscheinungen wohl erst erhalten, wenn auch hier die einzelnen Fraktionen des Gesamt-Phosphors getrennt bestimmt werden. Die Untersuchungen von WAGNER [30] lassen erkennen, daß ein großer Teil des Phosphors in Sedimentationsräumen solch belasteter Zuflüsse aus noch organisch gebundenem Phosphor besteht (Abb. 18, 20).

IV. Austauscherscheinungen zwischen Bodensee-Sedimenten und dem Freiwasser

1. Austauschversuche zwischen Bodensee-Sedimenten und Bodenseewasser

Zwischen dem Bodenseewasser und den Bodensee-Sedimenten oder auch in Schwebefindlichen Trübstoffen werden sich dann immer Austauschvorgänge im Phosphorgehalt einstellen, wenn die Konzentrationen der Phosphorverbindungen in beiden Phasen sich nicht miteinander im Gleichgewicht befinden. Dabei handelt es sich bei den definierten Phosphorverbindungen um ein Lösungsgleichgewicht, das sich entsprechend dem Löslichkeitsprodukt mit dem Seewasser einstellen kann. Beim adsorbierten Phosphor vollzieht sich dieser Austausch gemäß einer FREUNDLICH'schen Adsorptionsisotherme. Die jeweils von den Feststoffen adsorbierte Menge PO₄³⁻ hängt von der angebotenen Menge PO₄³⁻ im umgebenden Wasser ab. Bei einem hohen Phosphatgehalt der Lösung kann also auch eine höhere Phosphormenge adsorbiert werden als bei einem geringen Phosphorgehalt. Hohe Phosphorgehalte in der Trübstoffkomponente von Zuflüssen zum Bodensee deuten auf ein hohes Angebot an gelöstem Phosphat zum Zeitpunkt der Adsorption.

Nimmt der Phosphorgehalt der Lösung ab, muß so viel Phosphat in Lösung gehen (Desorption), wie es der Beziehung $x = k \cdot c^n$ entspricht. Die Einstellung auf das neue Gleichgewicht geht nur sehr langsam vor sich, wie Versuche mit Bodensee-Sedimenten zeigten, die vorsichtig

in Standzylindern mit destilliertem Wasser überschichtet wurden. In Tab. 4 sind die Ergebnisse eines solchen 108 Tage lang andauernden Experimentes mit mehreren Sedimentproben und Zentrifugaten aus Argen und Stockacher Aach zusammengestellt. Während die Phosphat-abgaben an das überstehende Wasser in den stagnierenden Versuchszylindern nur äußerst gering waren, lösten sich beim Schütteln der Sedimentproben mit destilliertem Wasser oder Bodenseewasser erheblich größere Mengen an Orthophosphat im Wasser. Besonders hoch war die Abgabe von Phosphat aus den Zentrifugaten der Argen und der Stockacher Aach [24].

Tabelle 4

Abgabe von P (PO_4) in γ/l bei stagnierenden Bedingungen und nach Schütteln. Die Schwebstoffe (Zentrifugate) von Argen und Stockacher Aach wurden nicht in dest. Wasser, sondern in Bodenseewasser geschüttelt.

Aus MÜLLER und TIETZ [24]

Probe:	U 4	UF 13	KÜ 3	UF 10	Zentrifugate	
					Argen	Stock. Aach
30–20 cm	0	4	2	n. b.	n. b.	n. b.
20–10 cm	0	3	1	n. b.	n. b.	n. b.
10–0 cm	1	4	8	n. b.	n. b.	n. b.
geschüttelt	88	12	71	56	855	240

Tabelle 5

P-(PO_4 -)Gehalte (in $\gamma/150$ ml Bodenseewasser) nach Schütteln von 500 mg Zentrifugat der Argen und der Stockacher Aach.

Aus MÜLLER und TIETZ [24]

		Orthophosphat P (PO_4) ohne Vorbehandlung	Orthophosphat P (PO_4) nach Hydrolyse
Argen	a)	130	112
	b)	127	119
Stockacher Aach	a)	36	36
	b)	37	37

Aus derartigen Schüttelversuchen ergab sich ferner, daß die Trübstoffe aus Argen und Stockacher Aach nur Orthophosphat, jedoch keinerlei Polyphosphat abgeben (Tab. 5) [19].

Da bei dem großen Polyphosphatangebot in stark abwasserbelasteten Gebieten mit Sicherheit eine Polyphosphat-Adsorption an die Ton-Mineralien angenommen werden darf, andererseits aber die Schwebstoffe beim Eingbrachtwerden in den Bodensee kein Polyphosphat mehr enthalten, kann dies nur bedeuten, daß das adsorbierte Polyphosphat im Laufe des Transportes in Orthophosphat umgewandelt oder in Orthophosphat ausgetauscht wird.

Um zu beurteilen, in welchem Maße sich aus den Sedimenten beim Kontakt mit Bodenseewasser Apatit zu lösen vermag, wurde feinst zermahlener Apatit mehrere Wochen lang in membranfiltriertem Wasser aus dem Bodensee und dem Seerhein geschüttelt. Vor und nach

dem Schütteln wurden die gelösten Orthophosphatmengen bestimmt. Die Ergebnisse (Tab. 6) zeigen, daß nur eine verhältnismäßig geringe Apatitmenge in Lösung geht. Nach den Untersuchungsergebnissen darf angenommen werden, daß alle bei den vorstehend beschriebenen Schüttelversuchen erzielten Werte, die 15 bis 20 mg/m³ überschreiten, aus adsorbiertem Orthophosphat stammen. Bereits 1964 wurde bei einem mittleren P-PO₄-Gehalt des Bodenseewassers von 17 mg/m³ die Einstellung des Apatit-Sättigungsgleichgewichtes erreicht. Inzwischen liegt der mittlere P-PO₄-Gehalt des Bodenseewassers mit 26 mg/m³ bereits über dem Apatit-Sättigungsgleichgewicht.

Tabelle 6

Löslichkeit von Apatit in Bodenseewasser
Aus MÜLLER und TIETZ [24]

Entnahmestelle, Entnahmedatum	P-(PO ₄ -)Gehalt des Seewassers (γ/l)	zusätzlich gelöster Apatit-P (γP[PO ₄]/l)	gelöster Apatit (γ/l)
Seerhein bei Konstanz			
1. 10. 62	9,3	6,6	36
21. 1. 63	9,3	8,8	44,5
1. 1. 63	11,4	4,4	24
11. 2. 63	9,3	4,4	24
Seemitte zwischen Langenargen-Arbon			
28. 1. 64 aus 50 m Tiefe	11,4	4,4	24
Seemitte zwischen Uttwil-Fischbach			
28. 1. 64 aus 50 m Tiefe	11,4	4,4	24

2. Austauscherscheinungen zwischen Phosphor aus Trübstoffen und dem Wasser während des Sedimentationsvorganges

Die eingehenden Untersuchungen des Phosphorgehaltes des Alpenrheines durch MARKI [14] haben ergeben, daß der gesamte in Lösung befindliche Phosphor sich in der Größenordnung von 8 bis 20 mg/m³ bewegt, wovon etwa ein Drittel bis die Hälfte auf PO₄-P entfällt. Demgegenüber ist der in den Schwebstoffpartikeln enthaltene Phosphoranteil ca. 10- bis 50mal so hoch. Während die PO₄-P-Werte an der Alpenrheinmündung nur im erwähnten, verhältnismäßig geringen Ausmaß schwankten, war dies beim Gesamtphosphor in Abhängigkeit von der Schwebstofffracht in ganz erheblichem Maß der Fall. Dies läßt aber darauf schließen, daß an der Alpenrheinmündung ein gewisser Gleichgewichtszustand zwischen adsorbierten Phosphaten und freiem Orthophosphat vorhanden ist. Da der Chemismus des Alpenrheines die Verhältnisse im Freiwasser im gesamten Obersee wesentlich beeinflusst, ist nicht zu erwarten, daß sich diese Adsorptionsgleichgewichtsverhältnisse beim langsamen Sedimentieren der feinen Trübstoffe wesentlich verändern. Mithin wird hier also die Zufuhr an gelösten Phosphorverbindungen durch den Alpenrhein allein den entscheidenden Beitrag hinsichtlich der Phosphorzufuhr zum Freiwasser des Bodensees leisten. Hingegen ist anzunehmen, daß die mit dem Alpenrhein eingeschwemmten Trübstoffe PO₄ dann adsorbieren, wenn sie im See mit abwasserbelasteten zufließenden Wassermassen in Berührung kommen. Die PO₄-Konzentration kann in

solchem Wasser sehr hoch sein (z. B. 388 mg/m³ am 18. 7. 1963 in der Schussen und 1510 mg/m³ am 6. 2. 1962 in der Steinach) und liegt also sicher weit über dem Adsorptionsgleichgewicht zur Alpenrheintrübe.

Ganz anders liegen die Verhältnisse jedoch im Einflußbereich der im Verhältnis zu ihrer geringen Wasserführung außerordentlich hoch mit Abwässern belasteten Zuflüsse, wie z. B. der Schussen oder Argen. Es läßt sich zur Zeit noch nicht sagen, ob an deren Einmündung im Flusse hinsichtlich der Phosphate die Adsorptionsgleichgewichte erreicht sind. Nach dem Ergebnis der Austauschversuche mit Zentrifugaten aus diesen Flüssen und Bodenseewasser steht jedoch fest, daß eine ganz erhebliche Menge an Orthophosphat in Lösung gehen muß, wenn diese Trübstoffpartikel mit dem an Phosphat relativ armen Bodenseewasser in innige Verbindung geraten. Die Sinkgeschwindigkeit kleiner Partikel von etwa 5 bis 10 m μ Größe liegt bei 1 bis 2 m pro Tag, kann jedoch durch Turbulenzen sicher noch verringert werden. Diese feinsten Partikel, die gerade für die Phosphatadsorption in Betracht kommen, stehen daher, ehe sie sich in größeren Tiefen im Bodensee absetzen können, in wochen- oder monatelangem Kontakt mit dem Bodenseewasser und werden durch die turbulenten Wasserbewegungen im See sicher so intensiv bewegt, daß mit einer stärkeren Abgabe von Phosphat an das freie Wasser während dieses Sedimentationsvorganges gerechnet werden muß.

Sicher liegt im Schwebstoff solcher Zuflüsse der Phosphor auch zu erheblichem Teil noch in organischer Bindung vor und vermag in dieser Form beim Absinken der Partikel in Lösung zu gehen. Auf alle diese Austauscherscheinungen zwischen Trübstoffen und dem Bodenseewasser während des Sedimentiervorganges deuten auch die mit zunehmendem Uferabstand eintretenden Abnahmen in den Verhältnissen organisch C : organisch P in den Sedimenten vor der Schussenmündung, die WAGNER festgestellt hat [30].

3. Austauscherscheinungen zwischen Freiwasser und sedimentierten Feststoffen

Aus dem Ergebnis ihrer Austauschversuche folgern MÜLLER und TIETZ [24], daß ein Austausch zwischen Phosphat aus den im Bodensee abgelagerten Sedimenten und dem Freiwasser nur in untergeordnetem Maße stattfinden kann, sofern nicht Wasserbewegungen günstigere Austauschmöglichkeiten verschaffen. Dies ist in erster Linie in den ufernahen Bereichen, ins-

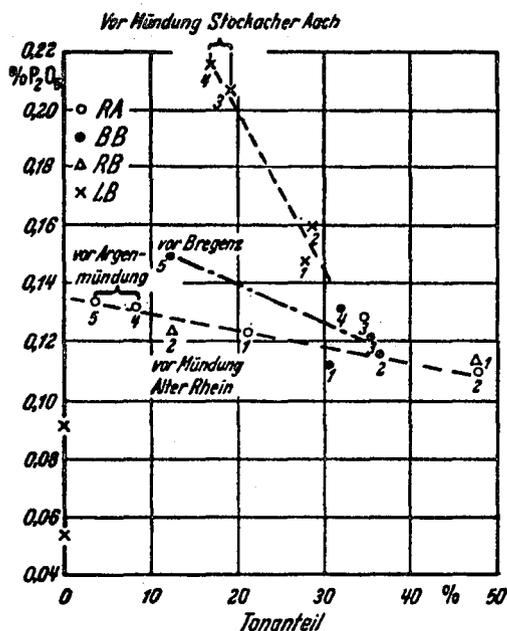


Abb. 14. Abhängigkeit des Phosphorgehaltes der Sedimente vom Tonanteil in stark abwasserbelasteten Mündungs- und Ufergebieten (aus MÜLLER und TIETZ [24]).

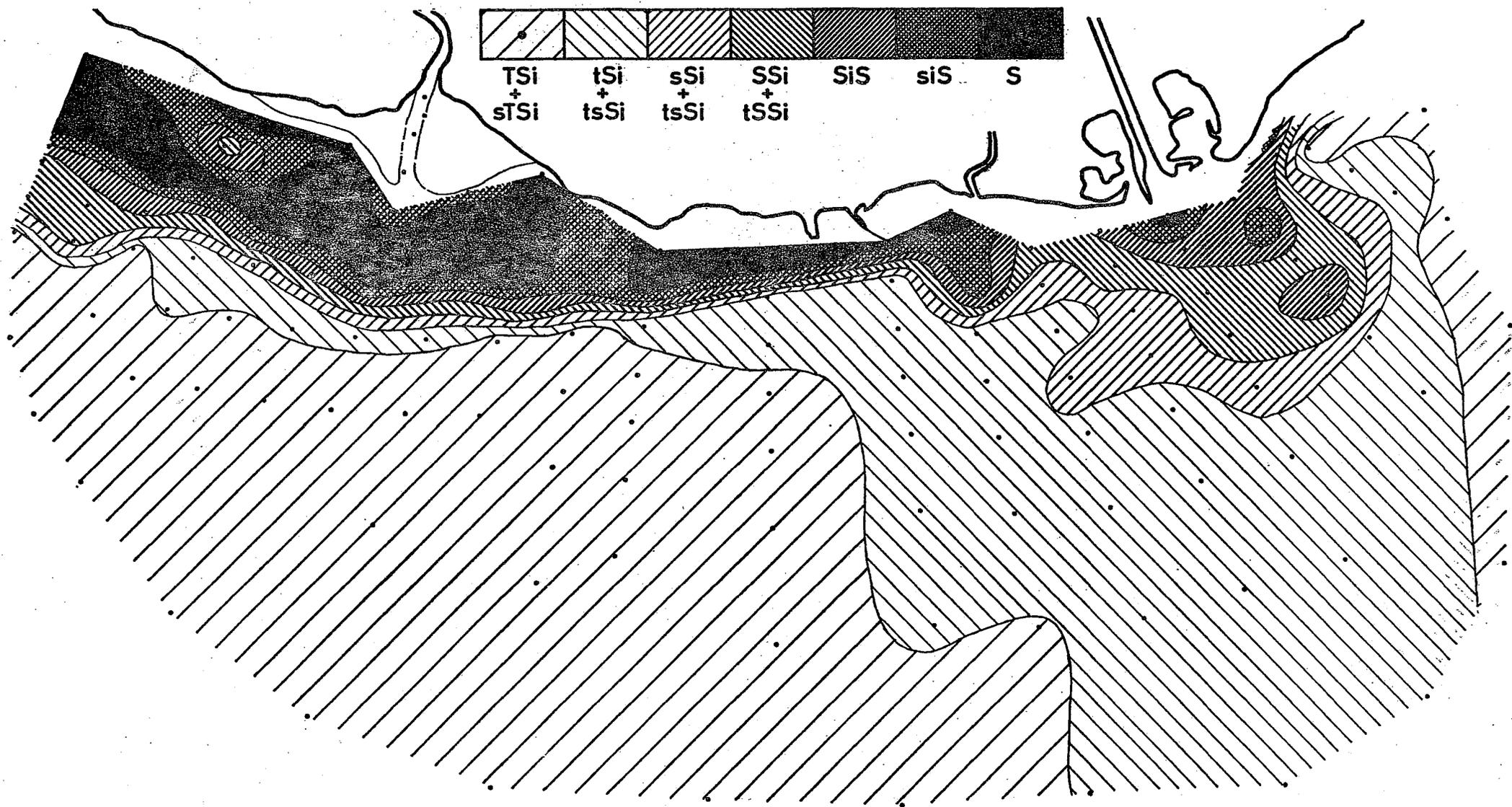


Abb. 15. Verteilung der Sedimenttypen (vgl. Abb. 1) im Gebiet der Schussen-Mündung. Nach WAGNER [30].

besondere in der Brandungszone, der Fall. Wellenbewegungen haben unterhalb einer Tiefe von 5 m kaum mehr eine größere Wirkung.

Innerhalb des Sedimentes wird allerdings eine nicht unbeträchtliche Menge von Phosphor- sowie übrigens auch Stickstoffverbindungen von den Sedimentpartikeln an das Porenwasser abgegeben. WAGNER [30] hat die Stoffkonzentrationen im Interstitialwasser von 4 Sedimenten aus dem Einflußgebiet von Schussen und Argen festgestellt und mit den entsprechenden Konzentrationen im Gesamt-Sediment verglichen. In Tab. 7 sind die Ergebnisse dieser Untersuchungen zusammengestellt. Besonders auffallend ist die gegenüber dem Freiwasser außerordentlich stark erhöhte Menge an Ammonium und organisch gebundenem Stickstoff. Aber auch beim Phosphor wird die Erhöhung deutlich gegenüber den Gehalten von 20 bis 30 mg/m³ Gesamt-P im freien Wasser.

Tabelle 7

Stickstoff- und Phosphorverbindungen im Porenwasser von Bodensee-Sedimenten ($\mu\text{g/l}$ -Konzentration in Lösung; ppm = Konzentration im Gesamt-Sediment)
Nach WAGNER [30]

Verbindung		Entnahmestelle:			
		Seemitte	H 5	N 8	P 5
Nitrit-N	$\mu\text{g/l}$	4	9	3	6
Nitrat-N	$\mu\text{g/l}$	49	76	61	89
Gelöster organischer N	$\mu\text{g/l}$	1 000	600	1 200	500
	ppm	2	1	2	1
Gelöster Ammonium-N	$\mu\text{g/l}$	1 800	17 500	2 700	11 100
	ppm	3	29	4	12
Absorbierter Ammonium-N	ppm	38	109	55	72
Ungelöster organischer N	ppm	644	1 253	727	786
Gesamt-N	ppm	687	1 392	788	871
Gelöster organischer P	$\mu\text{g/l}$	59	50	61	67
Gelöster anorganischer P	$\mu\text{g/l}$	97	9	19	11
Ungelöster anorganischer P	ppm	443	572	408	421
Ungelöster organischer P	ppm	1	308	127	176
Gesamt-P	ppm	444	880	538	587

Zum Vergleich Konzentrationen im Freiwasser während der Frühjahrszirkulation

Gelöster Gesamt-N	ca. 1000 $\mu\text{g/l}$
Nitrat-N	ca. 800 $\mu\text{g/l}$
Gelöster organischer N	ca. 200 $\mu\text{g/l}$
Nitrit-N	Spuren
Ammonium-N	Spuren
Phosphat-P	ca. 20 $\mu\text{g/l}$
Gelöster Gesamt-P	ca. 30–35 $\mu\text{g/l}$

Der Austausch dieser Stoffkonzentrationen im Interstitialwasser zum überstehenden Freiwasser würde allein durch Diffusion nur verhältnismäßig langsam vor sich gehen. Bei verstärkter Faulschlamm- bildung im Sediment, wobei häufig bakteriologische Prozesse der Methangärung stattfinden, kann es jedoch zu Methan-Gasausbrüchen in den Sedimentschichten kommen, wo auf diese Weise die angereicherten, im Porenwasser gelösten Substanzen ins Freiwasser gerissen werden können.

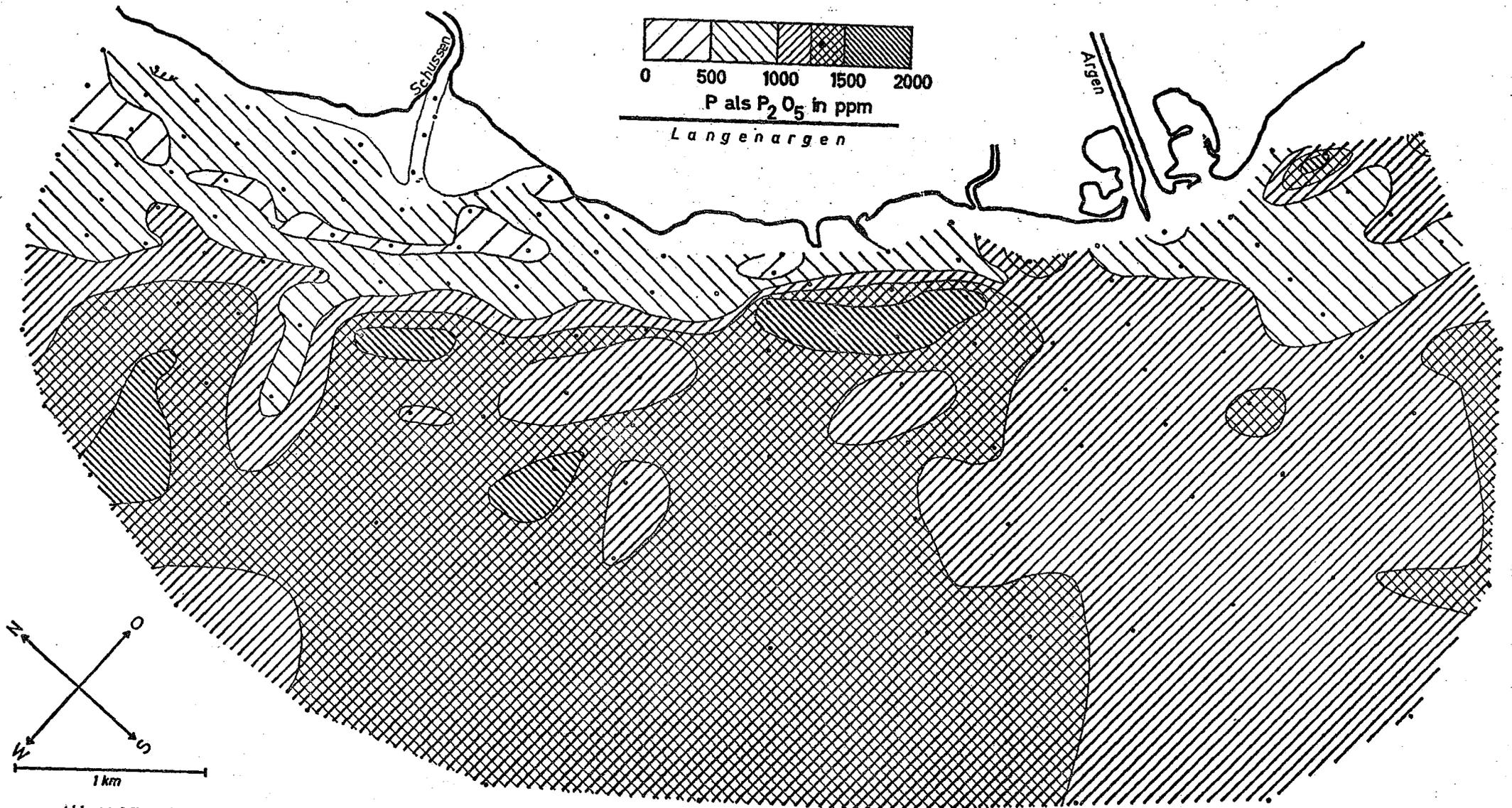


Abb. 16. Mineralischer Phosphor in Sedimenten des Schussen-Mündungsgebietes. Nach WAGNER [30].

Eine nicht geringe Rolle bei der Freisetzung solcher Stoffe dürften auch die den Bodenseeboden in weiten Flächen besiedelnden Tubificiden besitzen. Die Tiere durchwühlen den Boden mehrere cm tief und schaffen ein dicht verzweigtes Röhrensystem. Die Besiedlung mit Tubificiden erreicht gerade in den stark durch organischen Detritus belasteten Sedimenten eine hohe Dichte. Die Tubificiden tragen einmal durch ihre ständigen Schängelbewegungen zum Stoffaustausch in der Kontaktschicht Sediment-Wasser bei. Außerdem transportieren sie durch den Fraß- und Verdauungsakt Partikel und Flüssigkeit aus dem Porenraum ständig an die Sedimentoberfläche. Da die hohen Besiedlungsdichten gerade im Bereich der Sedimente mit hochkonzentrierten Porenwasserlösungen liegen, ist diese biologische Transportwirkung von Stoffen in das Freiwasser nicht unbeträchtlich. WAGNER [30] schätzt die von Tubificiden jährlich in den See gelieferten Ammonium- und Phosphatmengen auf maximal 120 t N und 0,6 t P. Gegenüber der Gesamtzufuhr von ca. 2000 t N neben 6000 t $\text{NO}_3\text{-N}$ und 260 t P aus den Zuflüssen in den Bodensee fallen diese Mengen allerdings nicht sonderlich ins Gewicht. Diese Vorgänge haben höchstens lokale Bedeutung.

4. Die Freisetzung von Phosphor aus Sedimenten unter anaeroben Bedingungen

Gegen die Annahme, daß keine nennenswerten Phosphatmengen aus den Sedimenten allein deswegen in das Freiwasser gelangen, weil zwischen beiden Medien kein hinreichend enger Kontakt besteht, spricht allerdings der Umstand, daß im Hypolimnion stark eutropher Seen mit vollständigem oder nahezu vollständigem Sauerstoffschwund im Tiefenwasser erhebliche PO_4 -Mengen während des Endes der Stagnationsperioden anzutreffen sind. Das Erscheinen von Orthophosphat ist in diesem Falle sicher teilweise durch die Zersetzung absinkender Planktonbestandteile oder die Freisetzung aus Sestonteilchen zu erklären. Dies ergibt sich z. B. aus HUTCHINSONS Untersuchungen mit radioaktivem Phosphor im Linsley Pond [11, 12]. Andererseits konnte MORTIMER [15] jedoch in Experimenten in Behältern, die am Boden mit Schlamm und darüber mit überstehendem Wasser gefüllt waren, zeigen, daß in diesem Falle in unbelüftetem Wasser mit der Zeit erhebliche Phosphatmengen auftraten, im Gegensatz zum Wasser in belüfteten Tanks. Dieses Phosphat entstammt dem Sediment.

Durch die Untersuchungen von EINSELE [4, 6] ist bekannt, daß der Anstieg von Phosphor im Tiefenwasser kleiner Seen durch lösliches Phosphat hervorgerufen wird und gleichsinnig mit der Abnahme der Sauerstoffkonzentration und dem Anstieg von Fe^{++} verläuft. Während der herbstlichen Zirkulation verschwindet sowohl das Fe^{++} , das oxidiert wird, wie auch das Phosphation weitgehend aus der Lösung. EINSELE nimmt an, daß unlösliches FePO_4 gebildet wird, noch ehe $\text{Fe}(\text{OH})_3$ zur Ausfällung gelangt. Untersuchungen von HUTCHINSON im Linsley Pond [11, 12] oder von COOPER [3] deuten darauf hin, daß bisweilen FePO_4 im Wasser in Suspension auftritt. Offenbar wird es aber nicht durch Adsorption von Phosphaten an suspendiertes Eisen-3-Hydroxid aus sehr verdünnten, neutralen und gut belüfteten Lösungen gebildet, denn im Linsley Pond, der ständig suspendiertes $\text{Fe}(\text{OH})_3$ enthält, konnte FePO_4 in Suspension während des größten Teiles des Jahres nicht nachgewiesen werden.

Wenn auch nicht ganz klar ist, welche Art von Bindung des Phosphats an das Eisen in diesen Fällen vorliegt, so steht jedenfalls fest, daß das Erscheinen größerer Mengen Phosphat im Tiefenwasser mit dem Verschwinden der oxidierten Mikrozone der Schlammoberfläche zusammenfällt. Solange diese existiert, verhindert sie die freie Zufuhr der Phosphationen in Begleitung mit einem Überschuß an Eisenionen in das Wasser.

Wie bereits erwähnt, geht die Reduktion im Sediment oder in der Wasser-Sedimentkontaktschicht in vielen Fällen so weit, daß sich Schwefelwasserstoff bildet. Bevor dies der Fall ist, pflegt Eisen bei fallendem Redoxpotential bereits merklich als Fe^{++} in Lösung zu gehen. Da FeS schwer löslich ist, pflegt der Gehalt an Eisenionen im sauerstoffarmen Hypolimnion nach Auftreten von H_2S wieder abzunehmen [4,9]. Es wurde daher von HASLER und EINSELE [9],

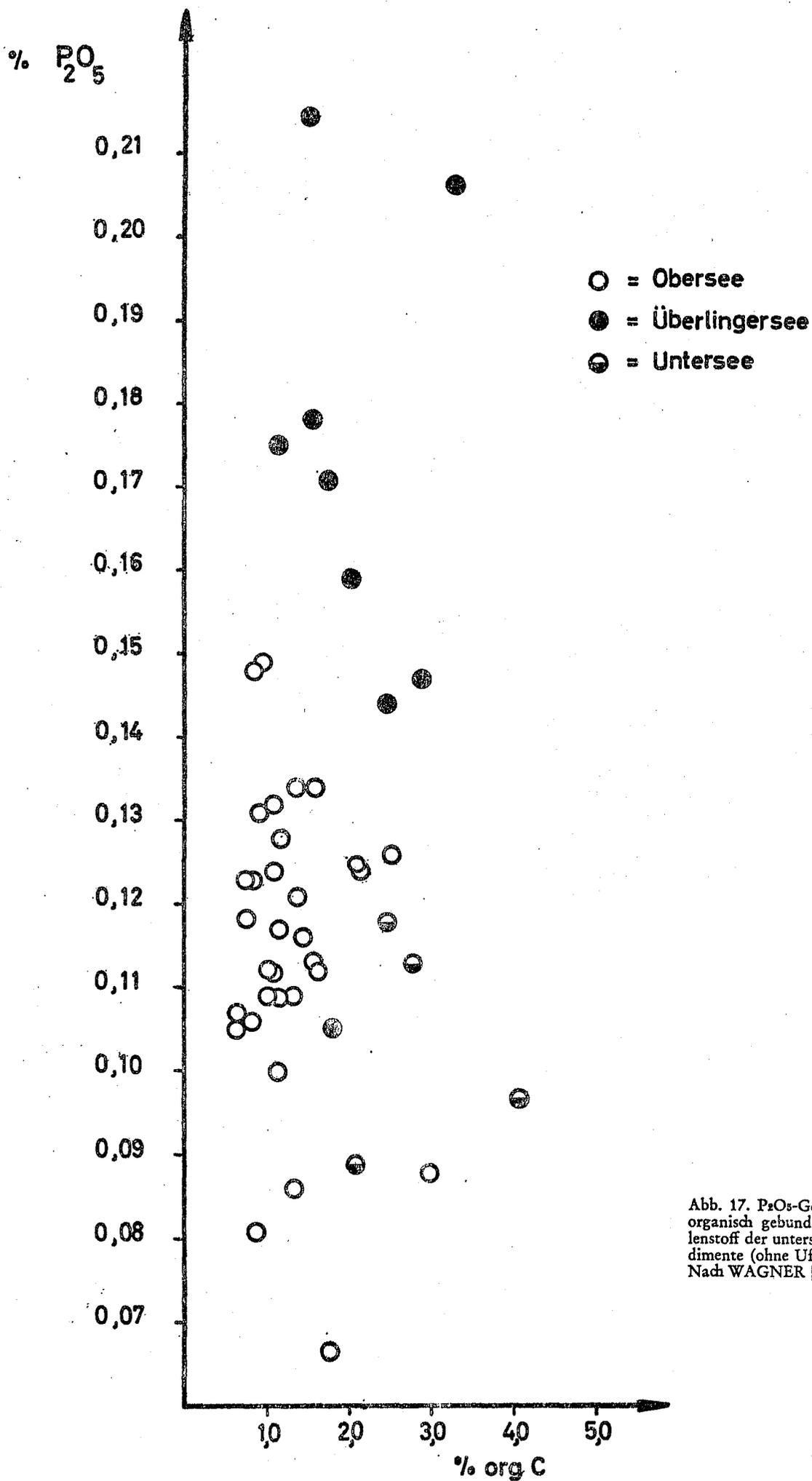


Abb. 17. P₂O₅-Gehalte und organisch gebundener Kohlenstoff der untersuchten Sedimente (ohne Uferproben). Nach WAGNER [30].

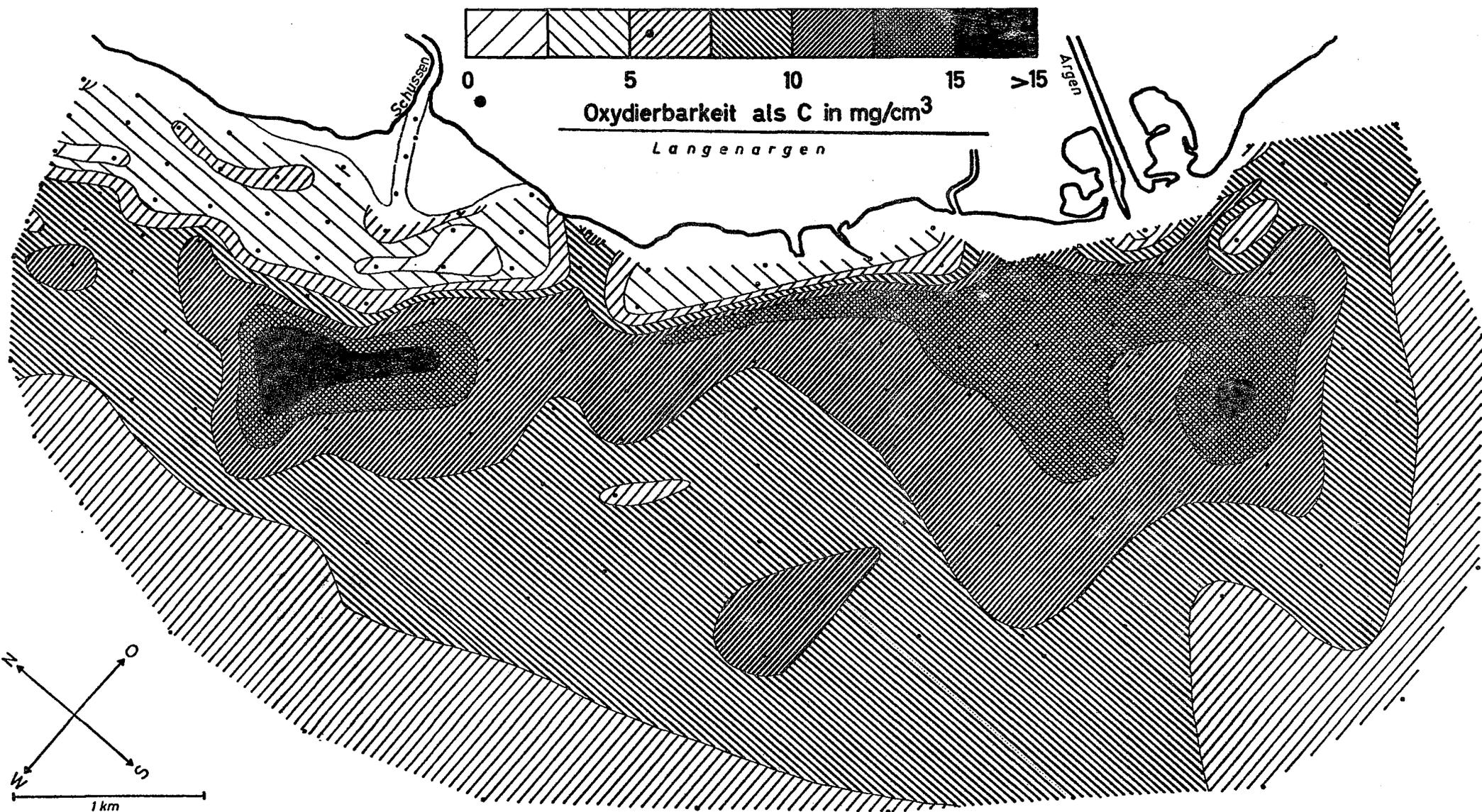


Abb. 18. Oxydierbarkeit als C in Sedimenten des Schussen-Mündungsgebietes. Nach WAGNER [30].

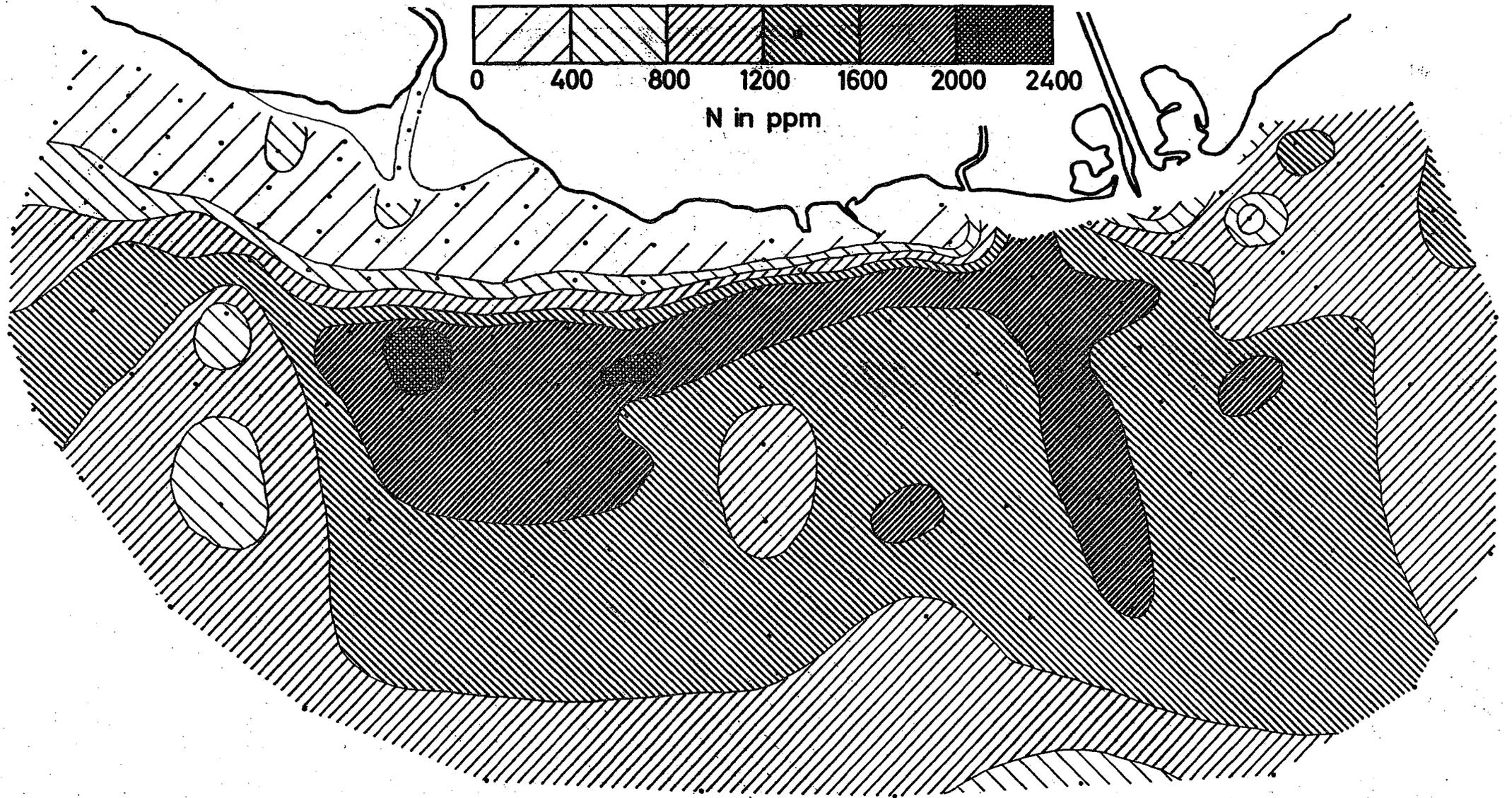


Abb. 19. Organischer Stickstoff in Sedimenten des Schussen-Mündungsgebietes. Nach WAGNER [30].

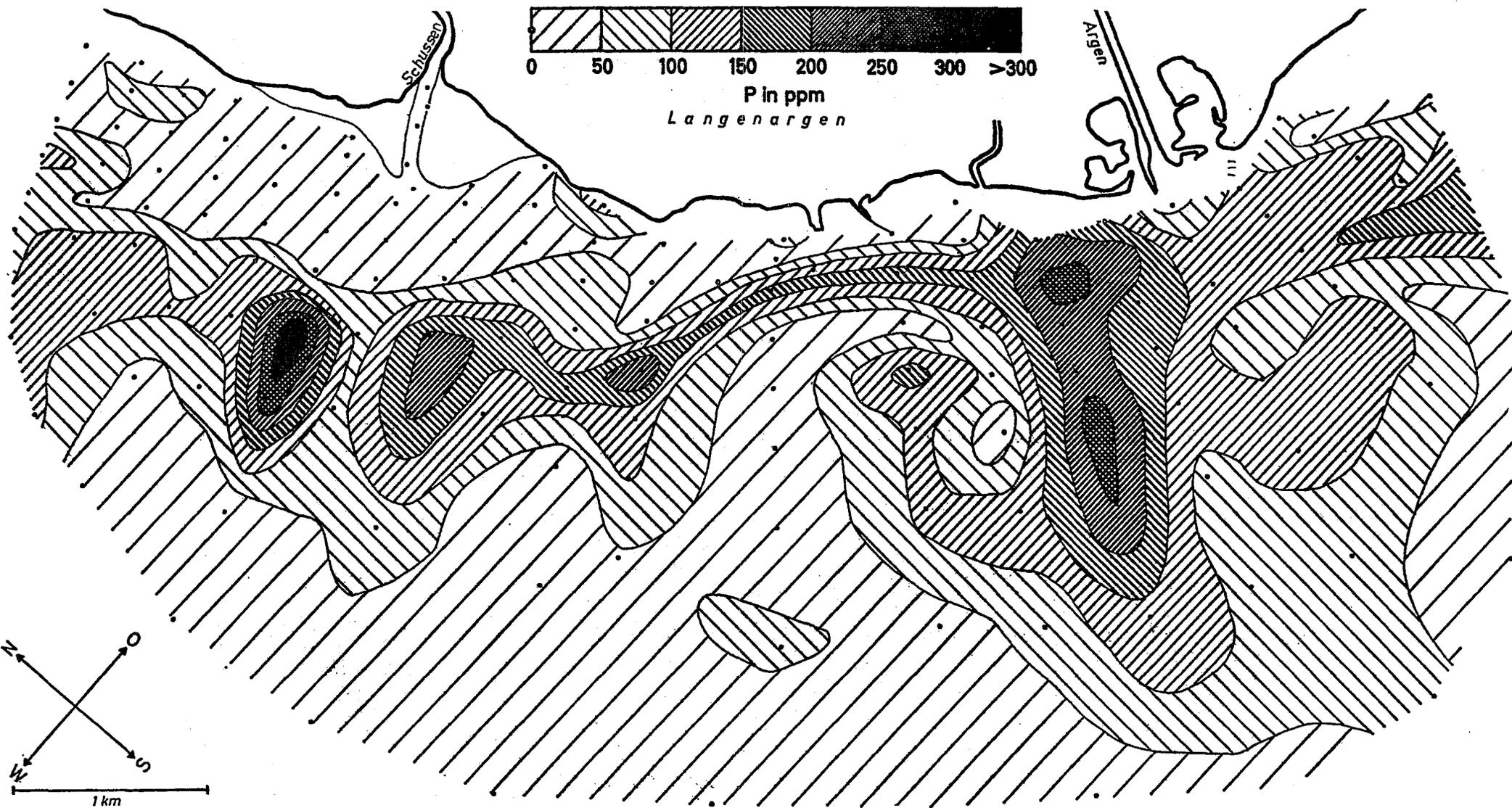


Abb. 20. Organischer Phosphor in Sedimenten des Schussen-Mündungsgebietes. Nach WAGNER [30].

vermutet, daß bei der Wiederbelüftung eines sauerstoffarmen Hypolimnions Phosphat in Lösung verbleiben kann und damit über das gesamte Seewasser verteilt werden kann, sofern durch die H_2S -Bildung genügend Eisen zu FeS bereits vorher gebunden worden ist.

Alle diese, im einzelnen noch wenig erforschten Umstände deuten darauf hin, daß in den Sedimenten des Bodensees möglicherweise dann Phosphat in das überstehende Wasser freigesetzt wird, wenn diese in einen reduzierten Zustand geraten und insbesondere dabei H_2S gebildet wird. Dies ist, wie die Untersuchungen des Hydrotroilitgehaltes gezeigt haben, in lokalen Bereichen durchaus der Fall und hängt mit der starken Abwasserzufuhr und der Erhöhung der Produktivität durch die zunehmende Eutrophierung der letzten Jahrzehnte zusammen. Es läßt sich zur Zeit noch nichts Genaues über das Ausmaß der Phosphatfreisetzung unter anaeroben Bedingungen im Bodensee aussagen. Untersuchungen zu dieser Frage durch das Laboratorium für Sedimentforschung der Universität Heidelberg und die Landesstelle für Gewässerkunde und wasserwirtschaftliche Planung Baden-Württemberg sind in die Wege geleitet.

Es ist nicht auszuschließen, daß die Blockierung des Phosphats im größten Teil der Sedimente des Obersees nicht allein durch mangelnden Kontakt mit bewegtem Freiwasser zu erklären ist, sondern sehr wahrscheinlich auch mit dem oberflächlich oxidierten Zustand dieser Sedimente zusammenhängt, der eine Passage von PO_4 -Ionen in das freie Wasser verhindert. Denn immerhin wird auch das Tiefenwasser zu bestimmten Jahreszeiten von Vertikalzirkulationsströmen erfaßt und es reichen auch interne Schichtschwankungen im Seewasser beträchtlichen Ausmaßes während der Sommerstagnation in bedeutende Tiefen und bewirken damit einen raschen Wassertransport auch am Seeboden.

V. Schlußfolgerungen für den Gewässerschutz

Insgesamt gesehen dürften daher oxidierte Sedimente, wenn sie im Bodensee einmal abgelagert sind, keinen wesentlichen Beitrag zur Erhöhung der Konzentration an eutrophierenden Stoffen im Freiwasser des Bodensees beisteuern. Hingegen sind Austauschvorgänge während des Sedimentierens von Partikeln, die aus stark abwasserbelasteten Flüssen in den Bodensee gelangen, in der Bilanz der Zufuhr solcher Stoffe nicht zu unterschätzen. Genauere Angaben über das Ausmaß dieser Austauschvorgänge lassen sich mangels geeigneter Untersuchungen gegenwärtig noch nicht machen. Unklar ist zur Zeit noch die Bedeutung, die die Freisetzung von PO_4 -P aus Bodensee-Sedimenten unter anaeroben Bedingungen für die Anreicherung des Freiwasser mit PO_4 besitzt. Daß dies eine größere Rolle spielen könnte, ist nicht auszuschließen.

Literaturverzeichnis

1. BAUMANN, E.: Arch. Hydrobiol., Suppl. 1, 144—230, 1911.
2. CLARKE, F. W.: The Data of Geochemistry. Washington Dep. Int. U. S. Geological Survey Bull., 1924.
3. COOPER, L. H. N.: Some chemical considerations on the distribution of iron in sea water. J. Mar. biol. Ass. U. K., 27, 314—231, 1948.
4. EINSELE, W.: Über die Beziehungen des Eisenkreislaufs zum Phosphatkreislauf im eutrophen See. Arch. Hydrobiol., 19, 664—686, 1936.
5. EINSELE, W.: Über chemische und kolloidchemische Vorgänge in Eisenphosphat-Systemen unter limnochemischen und limnogeologischen Gesichtspunkten. Arch. Hydrobiol. 33, 361—387, 1938
6. EINSELE, W.: Versuch einer Theorie der Dynamik der Mangan- und Eisenschichtung im eutrophen See. Die Naturwissenschaften, 28, 257—285, 1940
7. v. ENGELHARDT, W. u. v. SMOLINSKI, A.: Die Reaktion von Polyphosphaten mit Tonmineralien. Kolloid-Z. 151, 47—52, 1957
8. FÖRSTNER, U., MÜLLER, G. und REINECK, H. E.: Sedimente und Sedimentgefüge des Rheindeltas im Bodensee. N. Jb. Miner. Abh. 109, 33—62, 1968
9. HASLER, A. D. und EINSELE, W. G.: Fertilization for increasing productivity of natural inland waters. Trans. 13th. N. Amer. Wild L. Conf., March 8—10, 527—554, 1948
10. HUMMEL, K.: Geol. Arch. v. E. Kraus 2, H. 1, 35—45, 1923
11. HUTCHINSON, G. E. und BOWEN, V. T.: A direct demonstration of the phosphorus cycle in a small lake. Proc. nat. Acad. Sci., Wash, 33, 148—153, 1947
12. HUTCHINSON, G. E. und BOWEN, V. T.: Limnological studies in Connecticut. IX. A quantitative radiochemical study of the phosphorus cycle in Linsley Pond. Ecology, 31, 184—203, 1950
13. KRAUSE, H. R.: Zur Methodik einer differenzierten Bestimmung von organischen Phosphorkomponenten im Süßwasserplankton. Arch. Hydrobiol. Suppl. XXVIII, 282—290, 1964
14. MÄRKI, E.: Die Verunreinigung des Rheins von seinen Quellflüssen bis zum Bodensee. Wasser- und Energiewirtschaft Nr. 12, 1—43, 1967
15. MORTIMER, C. H.: The exchange of dissolved substances between mud and water in lakes. J. Ecol., 29, 280—329 u. 30, 147—201, 1941—42
16. MÜLLER, G.: Die Sedimentbildung im Bodensee. Die Naturwissenschaften, 53, 237—250, 1966
17. MÜLLER, G.: Beziehungen zwischen Wasserkörper, Bodensediment und Organismen im Bodensee. Die Naturwissenschaften, 54, 454—466, 1967
18. MÜLLER, G.: The New Rhine Delta in Lake Constance. Deltas in their geologic framework, Houston Geological Society, 1966
19. MÜLLER, G.: Die Verteilung von Eisenmonosulfid ($\text{FeS} \cdot n\text{H}_2\text{O}$) und organischer Substanz in den Sedimenten des Bodensees — Ein Beitrag zur Frage der Eutrophierung des Bodensees. Gas- und Wasserfach, 107, 364—368, 1966
20. MÜLLER, G.: Nicht-mineralische Abfallstoffe in den Ufersanden des Bodensees. Die Umschau in Wissenschaft und Technik, 117—119, 1964
21. MÜLLER, G.: Zur Hydrochemie von Alpenrhein und Seerhein. Gas- und Wasserfach, 105, 810—814, 1964
22. MÜLLER, G.: General Relations between suspended Sediment Concentrations and Water Discharge in the Alpine Rhine and other Rivers. Nature 217, 244—45, 1968
23. MÜLLER, G. und GEES, A.: Erste Ergebnisse reflexionseismischer Untersuchungen des Bodensee-Untergrundes. N. Jb. Geol. Paläont. Mh, 6, 364—369, 1968
24. MÜLLER, G. und TIETZ, G.: Der Phosphor-Gehalt der Bodensee-Sedimente, seine Beziehung zur Herkunft des Sediment-Materials sowie zum Wasserkörper des Bodensees. N. Jb. Miner. Abh., 105, 41—62, 1966
25. OHLE, W.: Sulfat als „Katalysator“ des limnischen Stoffkreislaufes. „Vom Wasser“, 21, 1955
26. OHLE, W.: Organische Kolloidgele in ihrer Wirkung auf den Stoffhaushalt der Gewässer. Naturwissenschaft. 23, 480—484, 1935
27. RUTTNER, F.: Grundriß der Limnologie. 3. Auflage, 1961, p. 216
28. SCHMIDLE, W.: Neues Jahrb. Mineral. Geol. II 1910, 104—122
29. SEIBOLD, E.: Wasser-, Kalk- und Korngrößenverteilung in einem Adria- und Bodensee-Sedimentkern. N. Jb. Geol. Paläontol. 451—470, 1956
30. WAGNER, G.: Petrographische, mineralogische und chemische Untersuchungen an Sedimenten in den Deltabereichen von Schussen und Argen. Schweiz. Zeitschrift f. Hydrol. 30, 76—137, 1968
31. WAIBEL, G.: Das Rheindelta im Bodensee. Seegrundaufnahme 1951. Bericht des österreichischen Rheinbauleiters, 1952
32. WAIBEL, G.: Das Rheindelta im Bodensee. Seegrundaufnahme 1961. Bericht des österreichischen Rheinbauleiters, 1962
33. ZÜLLIG, H.: Sedimente als Ausdruck des Zustandes eines Gewässers. Schweiz. Z. Hydrol. 18, 5—143, 1956

11

