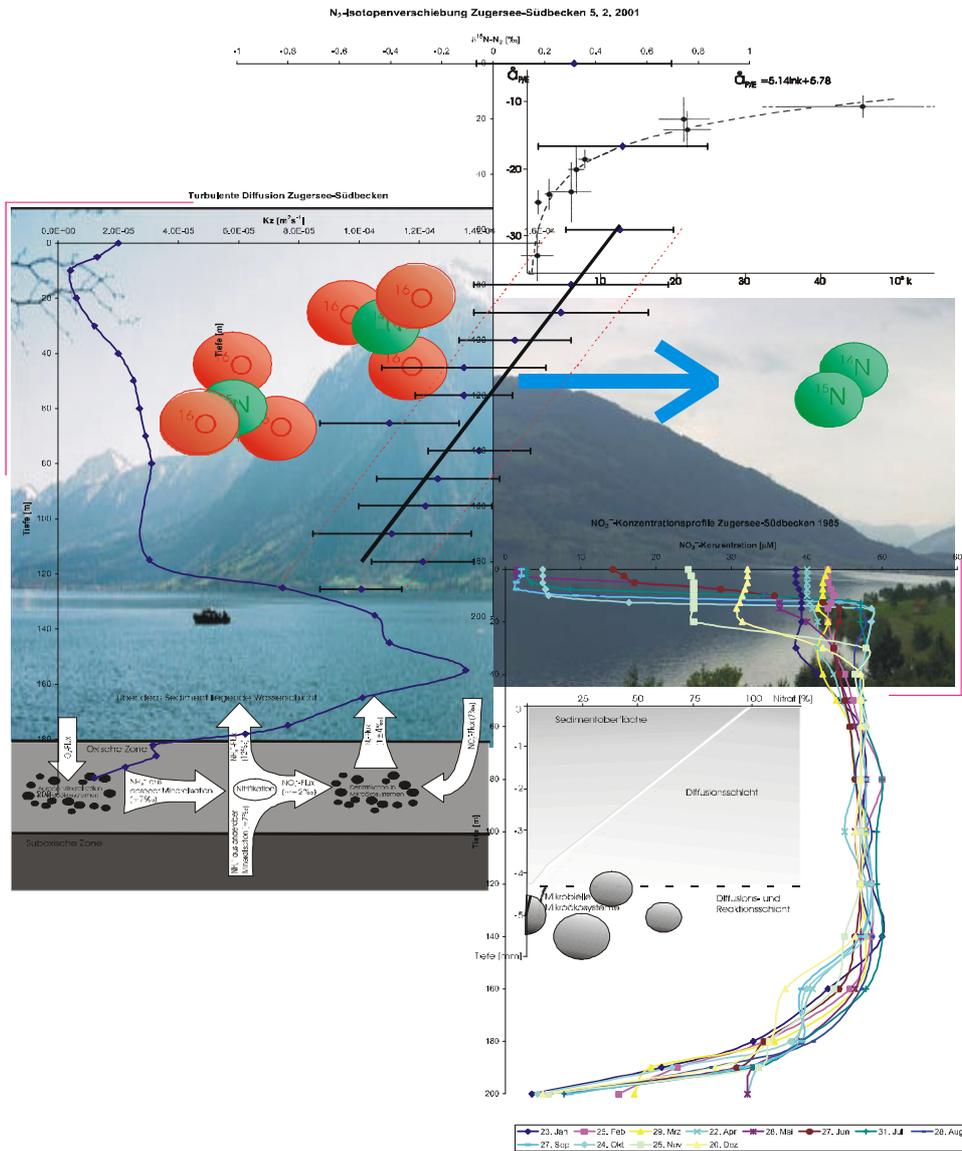


QUANTIFIZIERUNG DER TIEFENSPEZIFISCHEN, MIKROBIELL MEDIERTEN DENITRIFIZIERUNGSRATE IM ZUGERSEE-SÜDBECKEN AUFGRUND DER N-ISOTOPENSIGNALE IM NO_3^- UND N_2



Florian Erzinger
 Diplomarbeit am Departement für Umweltnaturwissenschaften, ETH Zürich
 EAWAG, Forschungszentrum für Limnologie
 November 2000 – Februar 2001

Inhaltsverzeichnis

1. Zusammenfassung.....	3
2. Einleitung	5
2.1. Der Stickstoffkreislauf.....	7
2.2. Stabile Stickstoffisotopen	16
2.2.1. Isotopensignale im Edukt.....	18
2.2.2. Isotopensignale im akkumulierten Produkt.....	23
2.2.3. Kompartimentspezifische Isotopensignale.....	25
2.3. Der Zugersee.....	30
2.4. Quintessenz.....	35
3. Hypothese.....	36
3.1. Tiefenprofile $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$	36
3.1.1. Modell 1: Fraktionierung am Sediment und im freien Wasserkörper.....	36
3.1.2. Modell 2: Fraktionierung einzig durch pelagiale Denitrifikation.....	39
3.2. Tiefenprofile $\delta^{15}\text{N-N}_2$	44
3.3. Erwartungen.....	46
4. Methoden.....	47
4.1. Messungen der Nitratkonzentrationen.....	47
4.1.1. Kalibration	47
4.1.2. Probenahme.....	47
4.1.3. Probeaufbereitung.....	48
4.1.4. Analyse im Photometer.....	49
4.2. Messungen der Nitratisotopen.....	50
4.2.1. Kalibration	50
4.2.2. Probenahme.....	51
4.2.3. Aufkonzentrierung auf den Ionentauschersäulen	51
4.2.4. Elution von den Ionentauschersäulen	51
4.2.5. Neutralisierung der Salpetersäure.....	51
4.2.6. Reduktion im Elementaranalysator und Analyse im Massenspektrometer.....	52
4.3. Messungen der molekularen Stickstoffisotopen.....	53

4.3.1. Präparieren der Probenahmebehälter	53
4.3.2. Kalibration.....	54
4.3.3. Probenahme	54
4.3.4. Einstellen des Phasengleichgewichts	54
4.3.5. Auftrennung im Gaschromatographen und Analyse im Massenspektrometer	55
5. Resultate	56
5.1. Monitoringprofile 1985 und 1993.....	58
5.1.1. Temperatur	58
5.1.2. Salinität	61
5.1.3. Sauerstoff.....	64
5.1.4. Nitrat	66
5.1.5. Nitrit.....	70
5.1.6. Ammonium.....	72
5.2. Messungen Winter 2000/2001.....	75
5.2.1. Nitratkonzentrationen.....	75
5.2.2. Isotopensignale im Nitrat	78
5.2.3. Isotopensignale im molekularen Stickstoff	82
6. Diskussion.....	85
7. Aussicht	88
8. Dank	94
9. Apendix	94
9.1. Literatur.....	95
9.2. Rohdaten	97

QUANTIFIZIERUNG DER TIEFENSPEZIFISCHEN, MIKROBIELL MEDIERTEN DENITRIFIZIERUNGSRATE IM ZUGERSEE-SÜDBECKEN AUFGRUND DER N-ISOTOPENSIGNALE IM NO_3^- UND N_2

1. Zusammenfassung

Die Thematik der hier präsentierten Studie ist die natürliche Stickstoffisotopenzusammensetzung des Nitrats und des gelösten molekularen Stickstoffs als Indikator für die mikrobiell katalysierte Denitrifikation in anaeroben bis anoxischen Zonen eines stehenden Gewässers. Insbesondere geht es um die Frage, ob die bakteriell katalysierte Reaktion im Sediment eine Verschiebung des Nitratisotopensignals im freien Wasserkörper verursacht oder nicht. Die zwei Möglichkeiten beruhen auf zwei unterschiedlichen Modellen sedimentärer Denitrifikation. Die Theorie der vollständigen Elimination des ins Sediment diffundierten Nitrats in mikrobiell aktiven Mikroökosystemen postuliert das Sediment als perfekte Nitratsenke, was eine Isotopenfraktionierung in diesem Kompartiment unterdrücken würde. Die andere Theorie geht davon aus, dass die sedimentäre Denitrifikation genauso wie die pelagiale zu einer Fraktionierung des Nitratreservoirs führt. Des weitern interessieren zwei Fragen: 1.) In wie weit kann die Nitratisotopenzusammensetzung zur Quantifizierung des reduktiv umgesetzten Nitrats in einem gegebenen aquatischen Umweltsystem verwendet werden? 2.) Unter welchen Bedingungen kann die Isotopenverschiebung im gelösten molekularen Stickstoff zur Berechnung der durch denitrifizierende Mikroorganismen gezehrten Nitratfracht dienen? Die Untersuchungen werden aufgrund der salinitätsbedingten permanenten Stratifizierung der Wassersäule unter 60m Tiefe – auch Meromixis genannt – im Zugersee-Südbecken durchgeführt. Diese Systemeigenschaft bewirkt eine anoxische Tiefenzone, deren Wasser im Schnitt während fünf Jahren von der Atmosphäre abgeschnitten ist.

Aufgrund der zwei unterschiedlichen Theorien der Fraktionierung des Nitratreservoirs aufgrund bakterieller Denitrifikation im Sediment werden in dieser Studie zwei Systemmodelle erarbeitet. Es zeigt sich, dass das Nitrat bei stattfindender Isotopenfraktionierung im Sediment aufgrund der charakteristischen Seemorphologie mit exponentieller Abhängigkeit von der Tiefe des Sees mit $^{15}\text{N}\text{-NO}_3^-$ angereichert würde. Dem gegenüber kann bei einer Isotopenfraktionierung einzig im freien Wasserkörper mit einem linearen Anstieg der Nitratisotopensignale mit zunehmender Tiefe gerechnet werden.

Die Frage nach der Effizienz der bakteriell katalysierten Denitrifikation in den Kompartimenten Sediment und freier Wasserkörper bei unterschiedlichen Reduktionspotentialen der Tiefenstufen des Sees wird durch Systemanalysen anhand von Tiefenprofilen der Jahre 1985, 1993 und 2000 beantwortet. Dabei werden die Parameter Wassertemperatur, Salinität, Sauerstoffgehalt, Nitrat-, Nitrit und Ammoniumkonzentration untersucht. Zur Bestimmung der Tiefenprofile der Isotopenzusammensetzung des Nitrats wird eine neulich entwickelte Methodik zur Aufkonzentrierung des Nitrats auf Ionentauschersäulen mit nachfolgenden massenspektrometrischer Analyse des Verhältnisses $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ in leicht modifizierter Form angewendet. Die Isotopenverschiebungen im gelösten molekularen Stickstoff wird mit einer für diese Studie neu entwickelten Technik analysiert. Dabei handelt es sich um eine massenspektrometrische Direktmessung jener Fraktion molekularen Stickstoffs, die in einem zuvor N_2 -evakuierten Probebehälter von der wässrigen Phase in Gasphase gegangenen ist.

Die Stoffflussanalyse anhand der Nitrattiefenprofile ergibt im Winter 2000 einen Flux $F_{\text{NO}_3^-}$ in die anaerobe Zone des Zugersee-Südbeckens in einer Tiefe von 160m von $-0.4\text{mmolm}^{-2}\text{d}^{-1}$ zum Seegrund hin. In 180m Tiefe misst man dagegen einen Nitratflux $F_{\text{NO}_3^-}$ von $-2.4\text{mmolm}^{-2}\text{d}^{-1}$. Das Mittel dieser Flüsse ergibt eine Nitratzehrungsrate $R_{\text{NO}_3^-}$ im anoxischen Bereich des Zugersee-Südbeckens von $-0.05\text{mmolm}^{-3}\text{d}^{-1}$. Diese Werte sind geringfügig kleiner als jene, die für die Jahre 1985 und 1993 aufgrund der über das ganze Jahr gemittelten Daten berechnet werden können. Es kann geschätzt werden, dass das Zugersee-Südbecken als Gesamtsystem je

nach Umfang des anthropogen verursachten Stickstoffeintrags pro Jahr eine Fracht von 140 bis 240t Nitrat zu molekularem Stickstoff reduzieren vermag. Diese ist in den letzten Jahren klar rückläufig. In der Isotopenzusammensetzung des Nitrats kann eine ^{15}N -Anreicherung von 4.6‰ unmittelbar an der Seeoberfläche bis auf 11.0‰ am Seegrund gemessen werden. Die Werte der Nitratisotopenzusammensetzung $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ nehmen über die gesamte Seetiefe linear gemäss der Tiefenabhängigkeit $\delta^{15}\text{N-NO}_3^- = -0.0285z + 5.473$ ¹ zu. Dabei zeigen sie eine Korrelation der Messwerte mit ihrer Regressionsgeraden von 97%. Die tiefenspezifischen Nitratisotopensignale weisen dem gemäss eine signifikante Verschiebung auf. Bei der Isotopenzusammensetzung des gelösten molekularen Stickstoffs liegt eine ^{15}N -Abreicherung von 0.5‰ an der Seeoberfläche bis auf -0.5‰ am Seegrund vor. Diese Werte folgen ebenso linear wie jene der Nitratisotopensignale über die gesamte Wassersäule einer Regressionsgeraden der Form $\delta^{15}\text{N-N}_2 = 0.0083z + 0.980$. Diese Daten weisen eine Korrelation von 83% auf. Dem entsprechend kann die tiefenspezifische N_2 -Isotopenverschiebung auf qualitativem Niveau als signifikant betrachtet werden.

Aufgrund der Modellierung der tiefen- und kompartimentspezifischen Denitrifikation ist ersichtlich, dass die Denitrifikation in den tiefsten Bereichen des Zugersee-Südbeckens aufgrund der reduzierten Nitratkonzentration und der zugleich stark ansteigenden Salinität im Wasser zunehmend gehemmt wird. Demnach wird der überwiegende Teil des im Zugersee-Südbecken reduktiv abgebauten Nitrats im freien Wasserkörper der vollständig anoxischen Tiefenzone umgesetzt. Aufgrund der hier erhobenen Isotopenprofile kann angenommen werden, dass im Sediment keinerlei Isotopenfraktionierung stattfindet. Damit wird die Theorie der Denitrifikation in mikrobiell aktiven Mikroökosystemen bestätigt. Bei der Ausbildung der tiefenspezifischen Isotopensignale im Nitrat und im gelösten molekularen Stickstoff ist offensichtlich die Umsatzrate der mikrobiell mediierten Denitrifikation in der anoxischen Tiefenschicht der limitierende Faktor. Aufgrund der gemessenen Differenz in der Nitratisotopenzusammensetzung $\delta^{15}\text{N}_{\text{E},z} - \delta^{15}\text{N}_{\text{E},0}$ von 6.52‰ kann die Fraktion reduzierten Nitrats bei einem Fraktionierungsfaktor $\alpha_{\text{P/E}}$ von 0.987, bzw. einem Anreicherungsfaktor $\epsilon_{\text{P/E}}$ von 13‰, auf 40% geschätzt werden. Dies entspricht der gemessenen Reduktion der Nitratkonzentration in den untersten dreissig Metern des Zugersee-Südbeckens. Demnach stellt die Isotopenverschiebung im Nitrat einen tauglichen Indikator für die reduktiv umgesetzte Nitratfracht dar. Unter Einbezug derselben Parametern kann unter der Annahme, dass die gesamte Fracht reduktiv abgebauten Nitrats zu molekularem Stickstoff umgesetzt wird, eine zu erwartende theoretische Isotopenverschiebung im gelösten molekularen Stickstoff von -0.72‰ berechnet werden. Dieser Wert stimmt in Anbetracht des qualitativen Charakters der durchgeführten N_2 -Isotopenmessungen sehr gut mit der im Zugersee-Südbecken gemessenen Abnahme der N_2 -Isotopensignale $\Delta\delta^{15}\text{N-N}_2$ von insgesamt -1‰ überein. Dem gemäss kann angenommen werden, dass in einem geschlossenen aquatischen System die gesamthaft durch die Denitrifikation umgesetzte Fracht molekularen Stickstoffs $\Delta[\text{N}_2]$ mit Hilfe der Differenz der N_2 -Isotopensignale an der Seeoberfläche und am Seegrund $\delta^{29}\text{N}_2(z) - \delta^{29}\text{N}_2(z=0)$ berechnet werden kann. Die Isotopenzusammensetzung des im Wasser gelösten molekularen Stickstoffs kann in diesem Fall als Indikator für die gesamthaft durch Denitrifikanten umgesetzten Fracht Nitrat verwendet werden.

¹ Die Skalierung der Seetiefe z erfolgt dabei in negativer Richtung.

2. Einleitung

Thema dieser Studie ist die durch fakultativ anaerobe Mikroorganismen durchgeführte Reduktion von Nitrat zu molekularem Stickstoff, die so genannt mikrobiell medierte Denitrifikation. Diese Reaktion stellt den einzigen chemisch-mikrobiellen Weg dar, über den das gut wasserlösliche, bioverfügbare Nitrat zu einem im Wasser gelösten, chemisch inerten Gas umgesetzt wird. Durch das stete Anstreben eines Reaktionsgleichgewichts zwischen den verschiedenen im Wasser gelösten Stickstoffspezies und durch das stete Übertreten des molekularen Stickstoffs von der wässrigen Phase in die Gasphase aufgrund des angestrebten Phasengleichgewichts entweichen den aquatischen Systemen durch die Denitrifikation fortlaufend bedeutende Mengen Stickstoff. Damit wird die Gesamtmasse anorganischen und organischen Stickstoffs eines Gewässers durch ein komplexes Stoffflusssystem reguliert, bei dem die Denitrifikation die Gleichgewichtskonzentrationen der einzelnen Stickstoffspezies massgeblich beeinflusst. Dies ist im Zusammenhang mit der anthropogen verursachten Eutrophierung stehender Gewässer von Interesse. Wegen der Fixierung atmosphärischen Stickstoffs durch Cyanobakterien ist Phosphor in Seen der biomasselimitierende Faktor. In Küstenregionen der Ozeane und zu Beginn der jährlichen Vegetationsperiode auch in stehenden Binnengewässern kann Stickstoff jedoch zu einem wachstumshemmenden Faktor phototropher Populationen aquatischer Systeme werden, da diese schnell wachsenden Populationen in Systemen mit einem nicht akuten Phosphormangel primär Mühe haben, den notwendigen Stickstoff zu assimilieren. So sind jüngst in küstennahen, stark nährstoffhaltigen Meereszonen Algenblüten² zu beobachten, die durch einen Anstieg des im Wasser gelösten Stickstoffs induziert werden. In den letzten Jahren ist in verschiedenen Binnenseen ein kontinuierlicher Anstieg der Konzentration gelösten Stickstoffs zu erkennen, der klar auf menschliche Tätigkeiten wie die extensive Landwirtschaft zurückzuführen ist. Aufgrund dieser Tatsachen ist damit zu rechnen, dass in Zukunft die Entwicklung des gewässerinternen Stickstoffhaushalts eine zentrale Bedeutung für die Regulation oberflächennaher Algenpopulationen und damit für den Gesamtzustand stehender Gewässer haben wird.

Primäres Ziel der vorliegenden Untersuchung der tiefenspezifischen Isotopensignale im Nitrat und Stickstoff ist es zu überprüfen, ob die im Zugersee-Südbecken vorzufindenden Stickstoffisotopenverschiebungen im Nitrat und molekularen Stickstoff mit der Theorie der Isotopenfraktionierung bei mikrobiell medierter Denitrifikation konsistent ist. Dabei richtet sich das Augenmerk einerseits auf die Quantifizierung der in unterschiedlichen Tiefen und Redoxstufen zu beobachtenden Denitrifizierungsraten. Mit Hilfe von Stoffflussanalysen basierend auf Nitrattiefenprofilen der Jahre 1985, 1993 und 2000 ist es möglich, die beobachteten Denitrifizierungsprozesse den zwei für diese Reaktion relevanten Kompartimenten zuzuordnen. So kann die Reduktion des Nitrats zu molekularem Stickstoff quasi in zwei Teilprozesse – die pelagiale Denitrifikation und die Denitrifikation im Sediment – aufgeteilt werden. Auf der andern Seite ist es aufgrund dieser Kenntnisse möglich, die über die gesamte Wassersäule des Zugersee-Südbeckens gemessenen Isotopensignale im Nitrat und molekularen Stickstoff auf einem eher qualitativen Niveau durch bekannte chemisch-mikrobielle und physikalische Prozesse zu erklären. Durch das Verständnis des umweltspezifischen Verhaltens isotopisch unterschiedlicher Stickstoffspezies sollte erkennbar werden, ob es mit weiterführenden Studien möglich sein wird, Denitrifikationsaktivitäten in komplexeren Wasserkörpern aufgrund von Isotopensignalen abzuschätzen, wie dies beispielsweise bei Grundwasserleitern wünschenswert wäre. Ein weiteres Ziel der Studie ist es zu klären, ob es in stehenden Gewässern mit Hilfe der tiefenspezifischen Isotopenverschiebung im Nitrat und im molekularen Stickstoff möglich ist, quantitative Aussagen über die beiden nitratreduzierenden Konkurrenzreaktionen Denitrifikation und Nitratammonifikation zu machen.

² Als phototroph bezeichnet man Organismen, die befähigt sind, elektromagnetische Strahlung (Licht) als Energiequelle zum Wachstum zu verwenden (Schlegel, 1992).

Das Zugersee-Südbecken weist unterhalb von 100m Tiefe schon seit mehreren Jahrzehnten eine permanente Schichtung des Tiefenwassers, eine so genannte Meromixis auf. Dieses Phänomen ist vorwiegend mit einer ausserordentlich geringen vertikalen turbulenten Durchmischung der Wassersäule aufgrund der topografischen und geomorphologischen Eigenheiten des Zugersees zu begründen. Eine zusätzliche Stabilisierung der Wassersäule bildet sich durch einen biogen induzierten Salinitätsgradienten zum Seegrund hin aus. Die permanente Stratifizierung des Zugersee-Südbeckens verursacht eine mit der Tiefe kontinuierliche Zunahme des mittleren Wasseralters mit einem Maximum von durchschnittlich 5 Jahren am Seegrund. Die mangelnde vertikale Durchmischung der Wassersäule und ein erhöhter anthropogener Nährstoffeintrag in den Zugersee bewirken eine nahezu vollständige Sauerstoffzehrung schon in Tiefen unterhalb von 100m. Unterhalb dieses ersten Abfalls des Reduktionspotentials ist aufgrund der permanent anaeroben Bedingungen mit einer fortschreitenden Denitrifikation zu rechnen. Das Nitrat, das durch diese Reaktion reduziert wird, gelangt in diese Tiefenzonen zu einem Teil durch turbulente und molekulare Diffusion aus höher liegenden Wasserschichten, andererseits stammt es aus der aeroben Nitrifikation absinkenden organischen Stickstoffs. Aufgrund vorhergehenden Studien der EAWAG (Wehrli, Wüest und Imboden, 1994) sind sowohl die tiefenspezifischen vertikalen Diffusionskoeffizienten als auch die geomorphologischen Strukturen des Zugersee-Südbeckens bekannt. Ebenso können die saisonalen Nitrat- und Sauerstofftiefenprofile sowie andere für diese Fragestellung interessante chemische Parameter anhand eines seit den 60'er-Jahre laufenden Langzeitmonitorings des Kantons zurückverfolgt werden. Aufgrund dieser Datenlage offeriert sich mit dem Zugersee-Südbecken ein für diese Fragestellung geeignetes und solide beschriebenes Untersuchungssystem.

Um im Vorfeld dieser Studie einen Überblick über die Komplexität des Themenkreises und der anstehenden Fragestellungen zu gewinnen, werde ich im folgenden eine kurze Zusammenfassung über die ökologische Bedeutung des Stickstoffs in aquatischen Systemen und die Reaktionsmechanismen der verschiedenen Stickstoffspezies innerhalb des Stickstoffkreislaufs ausarbeiten. Danach werde ich die Theorie der natürlichen Stickstoffisotopen und deren Fraktionierung bei mikrobiell katalysierten Reaktionen skizzieren, die den im Kapitel 3 ausgeführten hypothetischen Überlegungen zugrunde liegt. Zum Schluss dieses ersten Kapitels werde ich dann die schon weiter oben angedeuteten topografischen, geomorphologischen, physikalischen und chemischen Eigenschaften des Zugersee-Südbeckens darlegen.

2.1. Der Stickstoffkreislauf

Stickstoff liegt in der Natur mit einem atmosphärischen Partialdruck von 79%, was einer atmosphärischen Gesamtmasse von $4 \cdot 10^{15}$ t N_2 gleichkommt, in seiner überwiegenden Masse in elementarer, chemisch unreaktiver Form als Gas vor. Dem gegenüber sind in der Biomasse insgesamt gerade $3.5 \cdot 10^9$ t Stickstoff in organischer Form gebunden ($R-NH_2$) und in der Geosphäre liegen 10^{11} t in Form von an der Bodenmatrix komplexiertem Ammonium ($R\equiv NH_4$) vor. Für die aquatischen Systeme kann man davon ausgehen, dass über $9 \cdot 10^{10}$ t als gelöste, anorganische Stickstoffspezies (NO_3^- , NO_2^- und NH_4^+) vorliegen³. Dem zufolge ist der Anteil des im Wasser gelösten Stickstoffs im Vergleich zu den Mengen, die in den anderen Kompartimenten gespeichert sind, verschwindend klein.

Auf der andern Seite sind aber auch die Stofffluxe, welche die verschiedenen globalen Kompartimente mit einander verbinden, sehr unterschiedlich gross. So bezieht das terrestrische System mit $1.40 \cdot 10^8$ t Stickstoff pro Jahr seinen Haupteintrag aus dem immensen Reservoir der Atmosphäre einzig über die biologische Fixierung des molekularen Stickstoffs durch Knöllchenbakterien. Die biologische Fixierung von Stickstoff in aquatischen Systemen ist mit $3 \cdot 10^7$ t Stickstoff pro Jahr im Vergleich zur terrestrischen eher gering. Biologisch fixierter, organischer Stickstoff wird als Nebenprodukt der Mineralisation toter Biomasse sowohl unter aerober wie auch unter anaerober Bedingungen zu Ammonium (NH_4^+) oxidiert. Dies wird zur Energiegewinnung und zur Chemosynthese durch verschiedene aerobe, in mutualistischer Symbiose stehenden Mikroorganismen (Nitrosomas und Nitrobacter) in andere anorganische Stickstoffspezies wie Nitrit (NO_2^-) und Nitrat (NO_3^-) umgesetzt. Ebenso zur Generierung von biochemischer Energie wird Nitrat im Zuge der anaeroben Mineralisation toter Biomasse wiederum zu Ammonium reduziert. Für den Aufbau neuer Biomasse ist Ammonium für sämtliche Organismen bioverfügbar, Nitrat kann dagegen nur durch Bakterien mit assimilatorisch-nitratreduzierenden Enzymen aufgenommen werden. Die Bildung anorganischer Stickstoffspezies aus organischer Materie und deren Wiedereinbau in die Biomasse wird als interner Kreislauf bezeichnet und beträgt im terrestrischen System $1.2 \cdot 10^9$ t Stickstoff pro Jahr, im aquatischen sogar $6 \cdot 10^9$ t Stickstoff pro Jahr. Beachtenswert ist, dass diese internen Umsätze in beiden Systemen eine bis mehrere Grössenordnungen grösser sind als alle anderen Fluxe in oder aus dem jeweiligen System. Dies deutet darauf hin, dass bioverfügbarer Stickstoff in der Umwelt im allgemeinen und in aquatischen Systemen im speziellen eine knappe Ressource ist. Die Denitrifikation ist innerhalb dieses Systems biochemischer Interaktionen der einzige biologische Prozess, der den im Wasser gelösten Stickstoff wieder in molekularen überführt. So können in verschiedenen Seen denitrifizierungsbedingte Stickstoffausträge von bis zu 62% des jeweiligen externen Stickstoffeintrags in die entsprechenden aquatischen Systeme berechnet werden (Seitzinger, 1988). Dadurch kommt der Denitrifikation innerhalb des Stickstoffkreislaufs in zweierlei Hinsicht eine besondere Bedeutung zu: Zum einen bewirkt die bakterielle Veratmung des Nitrats zu molekularem Stickstoff einen annähernd vollständigen Rückfluss des anorganischen Stickstoffs aus der wässrigen Phase zurück in die Atmosphäre. Dies verhindert die langfristige Akkumulation des Nitrats in den Ozeanen und ermöglicht das Fortbestehen der Biomasse auf dem Lande (Schlegel, 1992). Zum andern führt aber der Austrag des Nitrats aus den aquatischen Systemen im Vergleich zum Phosphor, in dessen biogeochemischen Kreislauf ein solcher Flux nicht existiert, zu einer Verschiebung der Nährstoffzusammensetzung im Wasser. Üblicherweise ist Phosphor das biomasselimitierende Element aquatischer Systeme, da Phosphat als häufigste Phosphorspezies sehr gut an organischer Materie komplexiert. Dadurch wird Phosphat im Gegensatz zu den wesentlich besser wasserlöslichen Stickstoffspezies sehr effizient

³ Die Schätzung basiert auf der Annahme, dass der überwiegende Teil der anorganischen Spezies als Nitrat in den Tiefenwasser der Ozeane mit einer mittleren Konzentration von $35 \mu M$ vorliegt (Berner und Berner, 1987) und sich das Gesamtvolumen allen in flüssiger Form vorliegenden Wassers auf $1.8 \cdot 10^{21}$ L beläuft (Sigg, 1994).

in terrestrischen Systemen zurückgehalten. Durch die Denitrifikation wird das Verhältnis Stickstoff zu Phosphor in aquatischen Systemen jedoch reduziert. Damit entsprechen die im Wasser gelösten Nährstoffe in ihrer Zusammensetzung nicht mehr der biologischen Nachfrage phototropher, zu schnellem Populationswachstum befähigten Organismen (Seitzinger, 1988). Diese setzt sich gemäss der Redfield-Stöchiometrie mit einem N:P-Verhältnis von 16:1 zusammen. So kann man im Zugersee-Südbecken beispielsweise im Jahre 1985 ein Nährstoffangebot in den obersten 2.5m Tiefe mit einem N:P-Verhältnis⁴ von 7.8 beobachten. Dadurch bekommt die Konzentration assimilierbaren Stickstoffs besonders in denitrifikationsaktiven aquatischen Systemen einen biomassewachstumshemmenden Effekt, über den bei hohen anthropogenen Nährstoffeinträgen der Grad der Eutrophierung des Gewässers mit reguliert wird. Damit ist die Denitrifikation sowohl aus globaler Sicht für das Leben auf den Landmassen als auch aus lokaler Sicht für den Trophierungsgrad stehender Gewässer und damit für die Zusammensetzung aquatischer Lebensgemeinschaften ein Prozess von entscheidender ökologischer Bedeutung.

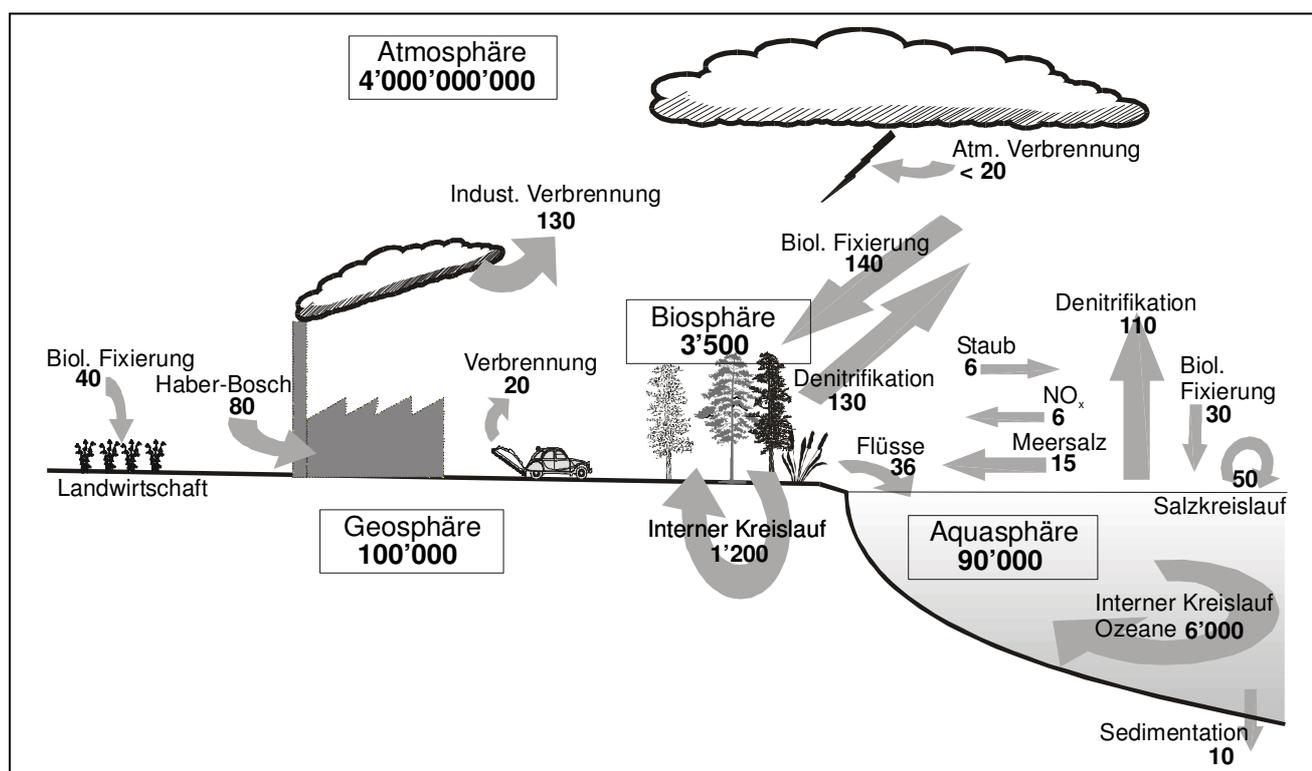


Abbildung 1: Globale Stickstoffreservoirs; Alle Angaben sind in 10⁶tNa⁻¹, bzw. 10⁶tN (Erweitert nach Schlesinger, 1991).

Es ist offensichtlich, dass dieses Netz verschiedener Stickstoffreservoirs durch ein komplexes System biochemischer Interaktionen – dem Stickstoffkreislauf – verknüpft sein muss. Der Stickstoffkreislauf umfasst dem zu Folge mehrere organische und anorganische Stickstoffspezies, die durch schnelle, mikrobiell medierte Transformationsprozesse untereinander gekoppelt sind. Die unterschiedlichen Oxidationsstufen der an diesen Reaktionen beteiligten Stickstoffspezies und die Vielzahl der möglichen chemischen Interaktionen unter den verschiedenen Stickstoffreservoirs eines Systems erschweren jedoch die eindeutige Identifizierung einer Schlüsselreaktion innerhalb dieses dynamischen Reaktionsgleichgewichts (Montoya, 1994).

⁴ N := NO₃⁻ + NO₂⁻ + NH₄⁺; P := P_{tot} (roh) (Daten Zugersee; Kanton ZG)

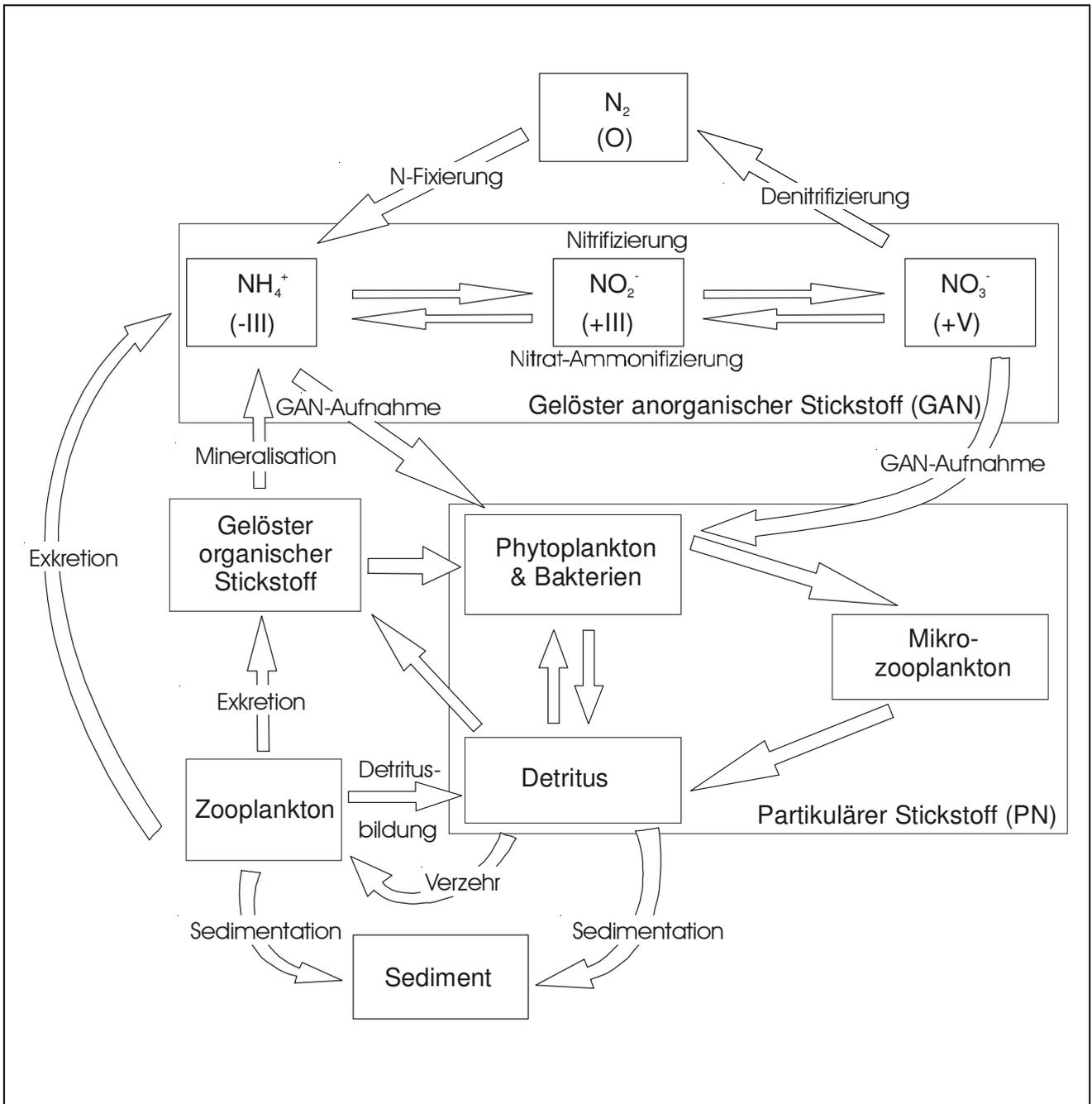


Abbildung 2: Chemische Transformationsprozesse innerhalb des Stickstoffkreislaufes (Montoya, 1994).

Wie schon weiter oben erwähnt worden ist, werden in der Natur zweierlei Nitratreduktionen durchgeführt: Die Denitrifikation, bei der Nitrat über drei Elektronentransferschritte zu elementarem Stickstoff umgesetzt wird, und die Nitrat-Ammonifikation, bei der dasselbe Edukt jedoch über vier Zwischenprodukte zu Ammonium veratmet wird. Bei beiden Reaktionen ist Nitrat in anaerobem Medium ($\{e^-\} < 10^{-6} M^5$) an der Mineralisation organischen Kohlenstoffs als Oxidationsmittel beteiligt. Nitrat wird dem zufolge wie Sauerstoff unter aeroben Bedingungen ($\{e^-\} > 10^{-6} M$) als terminaler Elektronenakzeptor der Atmungskettenphosphorylierung zur ATP-

⁵ $\{e^-\}$ entspricht der Elektronenaktivität eines jeweiligen Mediums und stellt eine imaginäre Konzentration freier Elektronen, bzw. die Verfügbarkeit von Elektronen zur Reduktion von Oxidanzien wie O_2 oder NO_3^- dar; $pE = -\log\{e^-\}$

Synthese, der biologischen Energiespeicherung, genutzt (Seitzinger, 1988). Fakultativ anaerobe, chemotrophe Bakterien können sich, indem sie das Nitrat ebenso wie Sauerstoff zur Oxidation toter, organischer Materie verwenden, auch diese Redoxreaktionen als Energiequellen zu Nutze machen. Dabei können sie aus dieser Alternativreaktion im Vergleich zur aeroben Atmung aufgrund des vergleichsweise tieferen Reduktionspotentials des Nitrats nur einen geringeren Energiegewinn schöpfen. Dies hat zur Folge, dass Nitrat in der offenen Wassersäule als Oxidationsmittel erst bei Sauerstoffkonzentrationen unter $10\mu\text{M}$, unterhalb der so genannten Redoxcline, verwendet wird (Brandes und Devol, 1997). Die beiden Formen der Nitratreduktion – die Denitrifikation und die Nitrat-Ammonifikation – stellen also unter identischen Umweltbedingungen Konkurrenzreaktionen dar. Denitrifikanten gelten jedoch in den meisten Wasserkörpern als die effizienteren Nitratreduzierer als Nitrat-Ammonifizierer (Mengis, 1997). In Medien, in denen Nitrat im Überschuss vorliegt und die Verfügbarkeit organischen Materials als H-Donator den Umsatz limitiert, kann es aufgrund unvollständiger Nitrat-Ammonifikation vermehrt zu Nitrit-Akkumulation kommen. Diese Situation sollte jedoch in der natürlichen Umwelt selten anzutreffen sein und von daher für unsere späteren Systembetrachtungen von geringer Relevanz sein.

Die Umkehrreaktion der assimilatorischen Nitratreduktion, die Nitrifikation des Ammoniums zu Nitrat mit Sauerstoff als Oxidationsmittel, wird mikrobiell immer durch zwei verschiedene Organismengruppen durchgeführt, die in einer engen mutualistischen Symbiose stehen. Dem entsprechend müssen sich die ammoniumoxidierenden (z. B. Nitrosomonas) und die nitritoxidierenden Mikroorganismen (z. B. Nitrobacter) in die aus dieser Reaktion gewonnen chemische Energie teilen, was sie zu einem langsamen Zellwachstum zwingt. Aufgrund der Aufteilung der Reaktion auf zwei verschiedene Organismen wird bei der Nitrifikation Nitrit als Zwischenprodukt freigesetzt.

Der biochemische Transformationsprozess mit dem geringsten Energiegewinn innerhalb des Stickstoffkreislaufs ist die Stickstofffixierung. Aus ökologischer Sicht besitzt diese ebenso wie die Denitrifikation eine besondere Relevanz. Durch diese Reaktion sind gewisse Mikroorganismen befähigt, auf das immense Stickstoffreservoir der Atmosphäre zurückzugreifen. Damit sichern sie der gesamten Biosphäre einen konstanten Zufluss an gelöstem, anorganischem Stickstoff. Dabei kann aufgrund der hohen Empfindlichkeit des Nitrogenase-Systems gegenüber Sauerstoff diese enzymatisch katalysierte Reaktion zellintern nur unter vollständig anoxischen Bedingungen ablaufen (Redoxpotential im Zellinnern: $\{e^-\} > 10^7\text{M}$). Dieses Reduktionspotential können die zu dieser Reaktion befähigten Mikroorganismen jedoch nur durch einen an der Zellmembran durch Hydrogenasen aufrechterhaltenen molekularen Wasserstofffilm gewährleisten. Dieser stellt eine praktisch hermetische, sehr energieaufwendige Sauerstoffbarriere dar, die diese Organismen jedoch befähigt, die Reduktion des molekularen Stickstoffs zu Ammonium auch in oxischem Milieu durchzuführen. Aufgrund der Energieintensität dieses einzigartigen Enzymsystems wird diese Reaktion in der Natur vorzugsweise in Symbiose mit höheren Pflanzen (Leguminosen) durchgeführt. Diese schaffen die für die stickstofffixierenden Organismen notwendigen Umweltbedingungen und gewährleisten gleichzeitig einen ausreichenden Nachschub sowohl an organischem, niedermolekularem Kohlenstoff als Reduktionsmittel als auch an molekularem Stickstoff. Das Produkt der Reduktion des molekularen Stickstoffs zu Ammonium kann dafür im Gegenzug von der Pflanze als bioverfügbaren Stickstoff assimiliert werden. In den meisten Seen ist die biologische Stickstofffixierung aber aufgrund des biomasselimitierenden Effekts des schlecht wasserlöslichen Phosphors in aquatischen Systemen gering und macht selten mehr als 1% der externen Stickstoffeinträge, bzw. der Stickstoffnachfrage der Primärproduzenten dieser Seen aus (Seitzinger, 1988).

Der Einbau von Stickstoff in organische Verbindungen wie Proteine (Glutamat oder Alanin) oder Nucleinsäuren, die so genannte Chemosynthese, führt immer über Ammonium und ist durch alle Organismen im Gegensatz zu den zuvor beschriebenen Reaktionen nur unter Aufwendung von Energie durchzuführen. Nitrat-, Nitrit- bzw. molekularer Stickstoff müssen durch die an diesen Reaktionen beteiligten Mikroorganismen dem

entsprechend immer erst assimilatorisch zu Ammonium reduziert werden, um dann in die Biomasse eingebaut werden zu können (Schlegel, 1992).

Tabelle 1: Bakterielle Energiegewinnung durch biochemische Transformationsprozesse

Biochemische Reaktion	Beteiligte Organismen; notwendiges Reduktionspotential des Mediums	Stöchiometrie der chemischen Reaktion; Abfolge der einzelnen Elektronentransferschritte	Freie Reaktionsenthalpie $\Delta G^0_{pH 7}$
Oxische Mineralisation	Obligat oder fakultativ aerobe, chemoorganoheterotrophe ⁶ Algen	$O_2 (g) + \{CH_2O\} \rightarrow CO_2 (g) + H_2O$	$-125kJeq^{-1}$
	$pE_{opt.} > 6$	$O_2 \rightarrow O_2^- \rightarrow H_2O$	
Denitrifikation	Aerobe und fakultativ anaerobe, chemoorganoheterotrophe Bakterien	$NO_3^- + 1/4\{CH_2O\} + H^+ (10^{-7}M) \rightarrow 1/2 N_2 (g) + 1/4 CO_2 (g) + 1/4 H_2O$	$-119kJeq^{-1}$
	$pE_{opt.} < 6$	$NO_3^- \rightarrow NO_2^- \rightarrow NO \rightarrow N_2O \rightarrow N_2$	
Nitrat-Ammonifikation	Fakultativ anaerobe, chemoorganoheterotrophe Bakterien	$NO_3^- + 2 \{CH_2O\} + 2 H^+ (10^{-7}M) \rightarrow NH_4^+ + 2 CO_2 (g) + H_2O$	$-82kJeq^{-1}$
	$pE_{opt.} < 6$	$NO_3^- \rightarrow NO_2^- \rightarrow HNO \rightarrow NH_2OH \rightarrow NH_3 \leftrightarrow NH_4^+$	
Nitrifikation	Biozönose zwischen obligat aeroben, chemolithoautotrophen ⁷ Bakterien (Nitrosomas/Nitrobacter)	$NH_4^+ + 2 O_2 (0.2atm) \rightarrow NO_3^- + H_2O + 2 H^+ (10^{-7}M)$	$-43kJeq^{-1}$
	$pE_{opt.} > 6$	Ammoniumoxidierer: $NH_4^+ \leftrightarrow NH_3 \rightarrow NH_2OH \rightarrow HNO \rightarrow NO_2^-$ Nitritoxidierer: $NO_2^- \rightarrow NO_3^-$	
Stickstoffassimilation	Fakultativ anaerobe Bakterien und Cyanobakterien, teilweise in Symbiose mit höheren Pflanzen	$N_2 + 1/2 \{CH_2O\} + 1/2 H_2O + H^+ (10^{-7}M) \rightarrow NH_4^+ + 1/2 CO_2 (g)$	$-20kJeq^{-1}$
	$pE_{opt.}$: aufgrund des Hydrogenasensystems beliebig	$N_2 \rightarrow N_2H_2 \rightarrow N_2H_4 \rightarrow NH_4^+$	

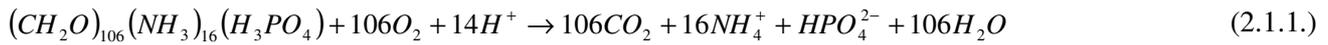
(Quellen: Sigg und Stumm, 1994; Schlegel, 1992)

Die in Tabelle 1 vereinfacht dargestellten chemischen Transformationsprozesse können für die ersten drei Reaktionen, die für die nachfolgenden Überlegungen von besonderem Interessen sein werden, folgendermassen präziser ausformuliert werden:

⁶ Als chemotroph werden jene Lebensformen bezeichnet, die ihre Energie durch Redoxreaktionen gewinnen (im Gegensatz zu phototrophen Organismen); organotroph bezieht sich auf die für Redoxreaktionen notwendigen H-Quellen und bezeichnet Organismen, die organische Verbindungen als Wasserstoff-Donatoren nutzen; als heterotroph werden Organismen bezeichnet, die den für den Aufbau von Biomasse notwendigen Kohlenstoff aus organischen Verbindungen (vereinfachend mit $\{CH_2O\}$ charakterisiert) beziehen (Schlegel, 1992).

⁷ Als lithotroph werden jene chemosynthetischen Energiegewinnungsprozesse bezeichnet, bei denen anorganische Verbindungen (H_2 , NH_3 , H_2S , S , CO , Fe^{2+} u. a.) als Wasserstoff-Donatoren genutzt werden; als autotroph werden jene Organismen bezeichnet, die befähigt sind, Kohlenstoff aus CO_2 zu gewinnen (Schlegel, 1992).

Aerobe Mineralisation:



Aerobe Nitrifikation:



Anaerobe Denitrifikation:



Da Denitrifikanten fakultative Anaerobier sind, wirkt in suboxischen Wasserschichten, in denen Denitrifikation ein dominanter Abbauprozess ist, Sauerstoff auf die enzymatisch katalysierte Nitratreduktion als konkurrierender Inhibitor (Brandes und Devol, 1997). Gleichzeitig ist die Reduktion des Nitrats aber auch abhängig von der Konzentration des partikulären, organischen Kohlenstoffs (POC) als Reduktionsmittel und von der Nachlieferung des Nitrats selbst durch die mikrobiell mediierte Nitrifikation des Ammoniumreservoirs in oxischen Mikroökosystemen und auch durch diffusive und advective Transportprozesse. Lässt man die physikalischen Prozesse ausser Acht, kann die Nitratkonzentration als dynamische Funktion dieser beiden chemisch-mikrobiellen Prozesse in Form einer entsprechend modifizierte Michaelis-Menten-Gleichung formuliert werden⁸:

⁸ Diese Gleichung ist ein vereinfachter Ausdruck des gesamten Differenzialgleichungssystems, das den Abbau organischer Materie beschreibt. Dieses umfasst zusätzlich noch physikalische Prozesse, zusätzliche Systemvariablen und Kalibrationsfunktionen und die dynamische Modellierung aller anderen an der aeroben und anaeroben Mineralisation beteiligten Reagenzien, so dass es als Basis für computergestützte Systemmodellierungen verwendet werden kann (Soetaert, Herman und Middelburg, 1996).

$$\frac{d[NO_3^-]}{dt} = \text{Den.} + \text{Nitr.} \quad [Ms^{-1}] \quad (2.1.4.)$$

$$\text{Den.} = R_{Min.} \cdot \frac{[NO_3^-]}{[NO_3^-] + K_{MM,Den.}} \cdot \left(1 - \frac{[O_2]}{[O_2] + K_{In,O_2}^{Den.}} \right) \cdot \gamma_{TOC}^{NO_3} \cdot [POC] \quad (2.1.5.)$$

$$\text{Nitr.} = R_{Nitr.} \cdot [NH_3] \cdot \frac{[O_2]}{[O_2] + K_{MM,Nitr.}} + R_{Min.} \cdot \frac{[O_2]}{[O_2] + K_{MM,ox.Min.}} \cdot \gamma_{TOC}^N \cdot [POC] \quad (2.1.6.)$$

Den. := Menge durch NO_3^- oxidiertes Kohlenstoff

Nitr. := Menge durch O_2 oxidiertes Ammonium

$R_{Min.}$:= Maximale Mineralisationsrate := Systemvariable

$R_{Nitr.}$:= Maximale Nitrifikationsrate := Systemvariable

$\gamma_{POC}^{NO_3}$:= Anzahl mol NO_3^- umgesetzt durch 1 mol C durch die Denitrifikation = $0.8 \text{ mol } NO_3^- (\text{mol C})^{-1}$

γ_{POC}^N := N:C-Verhältnis der organischen Materie = $0.13 - 0.15 \text{ mol N } (\text{mol C})^{-1}$

$K_{MM,ox.Min.}$:= Halbsättigungskonstante für O_2 -limitierte aeroben Mineralisation = $3 \mu\text{mol } O_2 L^{-1}$

$K_{MM,Den.}$:= Halbsättigungskonstante für NO_3^- -limitierte Denitrifikation = $30 \mu\text{mol } NO_3^- L^{-1}$

$K_{In,O_2}^{Den.}$:= Halbsättigungskonstante für O_2 -inhibierte Denitrifikation = $10 \mu\text{mol } O_2 L^{-1}$

(Soetaert, Herman und Middelburg, 1996)

Aufgrund dieser gekoppelten Differentialgleichungen können die verschiedenen Einflüsse auf die Nitrat-Abbaugeschwindigkeit in den verschiedenen Tiefen und Kompartimenten eines aquatischen Systems klarer nachvollzogen werden.

Im Sediment einerseits liegt ein Überangebot an oxidierbarem organischen Kohlenstoff vor, der sich dort aufgrund absinkender toter Biomasse in der Regel akkumuliert. Andererseits bietet die Sedimentmatrix vielen verschiedenen in Symbiose lebenden Mikroorganismenpopulationen die Möglichkeit, unterschiedliche Mikroökosysteme auszubilden, so dass das Reduktionspotential in tieferen Lagen des Sediments bis in den anoxischen Bereich herabgesetzt wird. Dem entsprechend kann erwartet werden, dass im Sediment die Denitrifizierungsrate primär durch die Nitratkonzentration in der direkten Umgebung der denitrifizierenden Bakterien beeinflusst wird (Mengis, 1997). Aufgrund der enorm kleinräumigen Beschaffenheit dieser Mikroökosysteme muss die Sedimenttiefe der maximalen Denitrifizierungsraten jedoch nicht zwingendermassen mit jener der maximalen Nitratkonzentration zusammenfallen (Seitzinger, 1988). Nitrat kann im Sediment aus dreierlei Quellen stammen: Einerseits aufgrund diffusiven Nitratfluxen aus der offenen Wassersäule und aus dem Grundwasser und andererseits aus der aeroben Nitratgenese durch die Oxidation organischen Stickstoffs im Sediment selbst (Seitzinger, 1988). Die Grössenverhältnisse dieser verschiedenen Nitratquellen sind nicht vollständig bekannt. Es ist aber anzunehmen, dass im Zugersee-Südbecken aufgrund der Tiefe ein Nitratflux aus dem Grundwasser auszuschliessen ist. Dem gegenüber bewirkt eine erhöhte Ammoniumkonzentration im Sediment unter aeroben Bedingungen eine Abnahme der gesamten pro Zeiteinheit abgebauten Nitratmenge. Dieser Faktor ist jedoch nur dann relevant, wenn die Sauerstoffkonzentration im über dem Sediment stehenden Wasser über $10 \mu\text{M}$ liegt. Mit der Regulation der Nitrifizierung hat der Sauerstoffgehalt im Sediment also auch

einen indirekten, positiven Einfluss auf die Nitrateliminierungsrate. Man geht davon aus, dass diese zwei Prozesse innerhalb des Sedimentprofils vertikal getrennt vorliegen (Seitzinger, 1988).

Im Gegensatz dazu ist es in der offenen Wassersäule jedoch unwahrscheinlich, dass die Gesamtdenitrifizierungsrate proportional abhängig ist von der Nitratkonzentration der jeweiligen Tiefenstufe. Man geht davon aus, dass die Abbaugeschwindigkeit, abgesehen vom inhibitorischen Effekt der Sauerstoffkonzentration, vor allem durch die Verfügbarkeit oxidierbaren Kohlenstoffs reguliert wird (Cline und Kaplan, 1975). Dabei kann man grob zwei Formen organischen Kohlenstoffs unterscheiden. Auf der einen Seite gibt es das abgestorbene Pikoplankton, das sich in seiner Dichte nur geringfügig von jener des Wassers unterscheidet und daher nur sehr langsam, wenn überhaupt absinkt. Die andere Grössenordnung organischen Materials umfasst die Fäkalien und die toten Organismen grösserer Mikroorganismen wie Mehrzeller oder Zooplankton. Diese Klumpen organischer Materie sinken in der Regel in einigen Tagen durch die gesamte Wassersäule und bieten daher nur beschränkt konstante Umweltischen.

Tabelle 2: Gemessene und berechnete sedimentäre Denitrifizierungsraten in Seen

See	Flux	Umweltbedingung	Rate [$\text{mmolm}^{-2}\text{d}^{-1}$]	Literatur
Lake Michigan, USA	N_2	Oligo-/Mesotroph	0.3 – 1.2	Seitzinger, 1988
Lake Hampen, Dk	N_2O	Oligo-/Mesotroph	0.1 – 1.2	Seitzinger, 1988
Lake Lacawac, USA	N_2	Oligo-/Mesotroph	1.2	Seitzinger, 1988
Lake Ernest, USA	N_2	Oligo-/Mesotroph	1.3	Seitzinger, 1988
Lake Okechobee, USA	N_2O	Moderat eutroph	0.05 – 0.6	Seitzinger, 1988
Lake Mendota, USA	NO_3^-	Moderat eutroph	0.2	Seitzinger S. P. 1988
Arresø, Dk	N_2	Moderat eutroph	0.3	Seitzinger, 1988
Baldeggersee, CH	NO_3^-	Eutroph, belüftet	4.3 – 6.1	Mengis, 1997
Baldeggersee, CH	N_2O	Eutroph, belüftet	0.9 – 1.2	Mengis, 1997
ELA Lake 227, USA	NO_3^-	Eutroph	1.0 – 1.3	Seitzinger, 1988
Bryrup Langsø, Dk	NO_3^-	Eutroph	4.1 – 7.1	Seitzinger, 1988
Kvind sø, Dk	NO_3^-	Eutroph	2.4 – 6.2	Seitzinger, 1988
Lake Kinneret, Isr	NO_3^-	Eutroph	1.0 – 3.6	Seitzinger, 1988

Tabelle 3: Gemessene und berechnete pelagiale Denitrifizierungsraten

See	Flux	Umweltbedingung	Rate [$\text{mmolL}^{-1}\text{d}^{-1}$]	Literatur
Lake Mendota, USA	NO_3^-	Moderat eutroph, anaerob	0.6 – 1.9	Seitzinger, 1988
Lake Kinneret, Isr	NO_3^-	Eutroph, anoxisch	3 – 36	Seitzinger, 1988
ELA Lake 227, USA	N_2	Eutroph, anoxisch	0.2 – 1.6	Seitzinger, 1988

Anhand dieser Daten kann angenommen werden, dass eutrophe Seen zu höheren sedimentären Denitrifizierungsfluxen tendieren als oligo- oder mesotrophe. Diese Beobachtung ist konsistent mit der Theorie, dass im Sediment vorwiegend der Gesamtflux des Nitrats ins Sediment die denitrifikationslimitierende Grösse ist. Auf der anderen Seite ist bei den Werten der pelagialen Denitrifikation kein Zusammenhang zwischen dem Trophierungsgrad und der Reaktionsrate zu erkennen. Dies ist aber eher mit der spärlichen Datenlagen solcher Umweltsysteme zu begründen als mit einer fehlenden Interdependenz zwischen den Systemparametern, welche die Denitrifikation im freien Wasserkörper laut Theorie beeinflussen.

In der Literatur wird davon ausgegangen, dass die sedimentäre Denitrifikation einen bis doppelt so grossen Nitrateliminationsflux bewirken kann als die pelagiale. Dies wird damit erklärt, dass der Sauerstoffgehalt über

dem, bzw. im Sediment wesentlich geringer ist als jener im offenen Wasserkörper und gleichzeitig das Reservoir an organischem Kohlenstoff und die Nitratkonzentration aufgrund der Nitratgenese durch die Oxidation von organischem Stickstoff im Sediment viel grösser sind (Seitzinger, 1988). In Laborversuchen konnten in Sedimentkernen eine erhöhte potentielle Denitrifikationsaktivität in der obersten Schicht von 0.5cm Dicke gemessen werden (Seitzinger, 1988). Demnach kann man mit Hilfe der in Tabelle 2 aufgelisteten sedimentären Denitrifikationsfluxen die im Sediment pro Kubikmeter umgesetzte Nitratmenge berechnen und mit jener in der offenen Wassersäule vergleichen. Für die in Tabelle 3 aufgeführten eutrophen Seen ergibt sich so ein sedimentärer Nitrat-Umsatz von $0.18 - 1.42 \text{ mmol L}^{-1} \text{ d}^{-1}$. Diese Werte liegen in etwa in der gleichen Grössenordnung wie jene, die in anaeroben und anoxischen Seen im offenen Wasserkörper gemessen wurden. Diese Tatsache legt die Annahme nahe, dass Nitrat im offenen Wasserkörper trotz eines wesentlich geringeren organischen Kohlenstoffangebots ebenso effizient zu molekularem Stickstoff umgesetzt wird, wie dies im Sediment in der Regel der Fall ist. Diese Aussage müsste jedoch noch mit weiteren zuverlässigen Messungen pelagialer Denitrifikationsraten überprüft werden.

2.2. Stabile Stickstoffisotopen

Stickstoff kommt in der Natur in Form von zwei stabilen Isotopen vor: Dem ^{14}N mit sieben Protonen und sieben Neutronen, und dem ^{15}N mit der gleichen Anzahl Protonen, jedoch mit einem Neutron mehr als das leichtere Isotop. Dadurch hat das schwerere Stickstoffisotop einen etwas grösseren Atomradius und ein etwas geringeres Ladung-Masse-Verhältnis. Diese Verschiedenheit der beiden Stickstoffisotopen wirkt sich in deren physikalisch-chemischen Verhalten nur geringfügig aus, beispielsweise bei deren molekularen Diffusionsgeschwindigkeit in wässriger Lösung oder bei der jeweiligen Durchtrittsgeschwindigkeit durch Phasengrenzschichten. In Gegenwart von Mikroorganismen wird der Unterschied in der Atommasse aber wesentlich klarer erkennbar, wie in diesem Kapitel noch eingehend dargestellt wird. Da beide Stickstoffisotopen stabil sind, d. h. keinerlei radioaktiver Kernzerfall möglich ist, stellt die relative Zusammensetzung eines Stickstoffreservoirs in der Natur bezüglich dieser beiden Isotopen eine konservative Kenngrösse eines jeden Ökosystems dar.

Das grösste und homogenste dieser verschiedenen Umweltreservoirs ist die Atmosphäre (Abbildung 1), in der das ^{15}N in dessen Häufigkeit einen Anteil von 0.3663% des gesamten Stickstoffs ausmacht. Aus diesem Grund wird bei der Definition der Stickstoffisotopenzusammensetzung $\delta^{15}\text{N}$ eines jeweiligen Umweltsystems auf dieses Referenzsystem Bezug genommen. Dabei wird die Differenz zwischen der Isotopenzusammensetzung der Probe und jener der Atmosphäre in Relation zur Isotopenzusammensetzung des Standards gesetzt. Die Abweichung der relativen Anzahl ^{15}N , die es in der Probe mehr oder weniger hat als im Standard, wird pro Tausend ^{15}N angegeben, die in der Atmosphäre im Verhältnis zur ^{14}N -Konzentration anzutreffen sind:

$$\delta^{15}\text{N} = \frac{\left[\frac{^{15}\text{N}}{^{14}\text{N}} \right]_{\text{Probe}} / \left[\frac{^{15}\text{N}}{^{14}\text{N}} \right]_{\text{Atmosphäre}} - \left[\frac{^{15}\text{N}}{^{14}\text{N}} \right]_{\text{Atmosphäre}} / \left[\frac{^{15}\text{N}}{^{14}\text{N}} \right]_{\text{Atmosphäre}}}{\left[\frac{^{15}\text{N}}{^{14}\text{N}} \right]_{\text{Atmosphäre}} / \left[\frac{^{15}\text{N}}{^{14}\text{N}} \right]_{\text{Atmosphäre}}} \cdot 1000$$

$$= \left[\frac{\left[\frac{^{15}\text{N}}{^{14}\text{N}} \right]_{\text{Probe}} / \left[\frac{^{15}\text{N}}{^{14}\text{N}} \right]_{\text{Atmosphäre}}}{\left[\frac{^{15}\text{N}}{^{14}\text{N}} \right]_{\text{Atmosphäre}} / \left[\frac{^{15}\text{N}}{^{14}\text{N}} \right]_{\text{Atmosphäre}}} - 1 \right] \cdot 1000 \quad [\text{‰}] \quad (2.2.1.)$$

(Mariotti, 1981; Cline und Kaplan, 1975)

In aquatischen Systemen werden für das Nitrat in aeroben Wasserkörpern $\delta^{15}\text{N}$ -Werte von 1 – 7‰ gemessen (Montoya, 1994; Cline und Kaplan, 1975), bei Abwesenheit von Sauerstoff und bei längerfristigerer Abgeschlossenheit von atmosphärischem Stickstoff, wie dies in Tiefenwassern der Ozeanen der Fall ist, kann das Nitratisotopenverhältnis $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ bis auf 18‰ ansteigen (Cline und Kaplan, 1975). Diese Verschiebung der isotopischen Zusammensetzung des Nitratreservoirs in unterschiedlichen Wasserschichten unter verschiedenen Umweltbedingungen wird verursacht durch die Interaktion der mikrobiell medierten Transformationsprozesse der verschiedenen Stickstoffspezies. Aufgrund der höheren Umsatzeffizienz der Denitrifikanten gegenüber den Nitrat-Ammonifizierern und des geringen Zellwachstums der auf aerobe Umweltbedingungen angewiesenen Nitrifikanten hat die Denitrifikation den Haupteinfluss auf diese Variable. Die Veränderung der Isotopenzusammensetzung des Nitratreservoirs und des gelösten molekularen Stickstoffs steht also in direktem Zusammenhang mit der Denitrifikation. Dem zufolge können aufgrund der Isotopenzusammensetzung des Nitrats und des molekularen Stickstoffs in den diversen Redoxstufen des Zugersee-Südbeckens Rückschlüsse auf die Menge des in der jeweiligen Zone bereits denitrifizierten Nitrats gezogen werden. Damit wird die Isotopenzusammensetzung einer der zentralen Parameter für die nachfolgenden Untersuchungen der tiefenspezifischen Denitrifizierungsrate.

Betrachtet man nun eine irreversible Ein-Schritt-Reaktion, wie dies die Denitrifikation eine ist, dann geht man davon aus, dass das gesamte Edukt E mit einer bestimmten Reaktionskonstanten k [s^{-1}] zum Produkt P reagiert:



Die Abbaurrate einer solchen Reaktion wird in Form einer Differentialgleichung dargestellt, deren Lösung den zeitlichen Verlauf der Eduktkonzentration $[E]_t$ ergibt:

$$\frac{d[E]}{dt} = -k \cdot [E] \quad \Rightarrow \quad [E]_t = [E]_0 \cdot e^{-k \cdot t} \quad [Ms^{-1}] \quad (2.2.3.)$$

Setzt sich Edukt und Produkt nun aus zweierlei isotopisch unterschiedlichen Formen zusammen, so kann wie weiter oben schon dargelegt vorwiegend bei mikrobiell mediierten Reaktionen im Verlauf des Abbauprozesses eine unterschiedliche Reaktionseffizienz der beiden Isotopenspezies beobachtet werden. Die Konstante, die diese unterschiedliche Substrateigenschaft zweier Isotopenspezies beschreibt, ist der Isotopenfraktionierungsfaktor $\alpha_{P/E}$. Dieser ist definiert als die relative Auftrennung zweier Isotopen innerhalb einer infinitesimal kurzen Zeitspanne innerhalb des Reservoirs der untersuchten chemischen Spezies (Cline und Kaplan, 1975). Gemäss dieser Definition entspricht der Isotopenfraktionierungsfaktor $\alpha_{P/E}$ dem Isotopenanteil eines Produktinkrements während einer infinitesimal kurzen Zeit R_P in Relation zur Isotopenzusammensetzung des Edukts während der gleichen Reaktionsperiode R_E :

$$\alpha_{P/E} = \frac{R_P}{R_E} = \frac{\left(\frac{d[^{15}N_P]}{d[^{14}N_P]} \right)}{\left(\frac{d[^{15}N_E]}{d[^{14}N_E]} \right)} \quad (2.2.4.)$$

(Mariotti, 1981; Kendall und Mc Donnell, 1998)

Da die Produktinkremente der beiden isotopisch unterschiedlichen Formen $d^{15}N_P$ und $d^{14}N_P$ denjenigen des Edukts $d^{15}N_E$ und $d^{14}N_E$ entsprechen, kann die Gleichung derart umgeformt werden, dass sich alle Konzentrationsangaben auf das Edukt beziehen. Dadurch kann der Fraktionierungsfaktor $\alpha_{P/E}$ schliesslich mit dem Verhältnis der entsprechenden Reaktionskonstanten gleichgesetzt werden:

$$\alpha_{P/E} = \frac{\left(\frac{d[^{15}N_E]}{d[^{14}N_E]} \right)}{\left(\frac{d[^{15}N_E]}{d[^{14}N_E]} \right)} = \frac{{}^{15}k}{{}^{14}k} \quad (2.2.5.)$$

(Mariotti, 1981)

Gewisse Autoren definieren den Fraktionierungsfaktor als den Kehrwert von der in Gleichung 2.2.4. dargelegten Form (Cline und Kaplan, 1975; Wada, 1980; Montoya, 1994; Miyake und Wada 1971). In dieser Arbeit werde ich mich jedoch an die Gleichung 2.2.5. halten, da sich die mit diesem Parameter operierenden mathematischen Modelle an dieser Formulierung orientieren. Die Präferenz gegenüber gewissen Isotopenspezies bei mikrobiellen Reaktionen wird in der Literatur auch durch den Anreicherungsfaktor $\epsilon_{P/E}$ wiedergegeben, der gemäss folgender Formel definiert wird:

$$\epsilon_{P/E} = (\alpha_{P/E} - 1) \cdot 1000 \quad [\%o] \quad (2.2.6.)$$

(Cline und Kaplan, 1975)

Betrachtet man die Isotopenzusammensetzung einer chemischen Spezies über einen bestimmten Zeitraum einer mikrobiell katalysierten Reaktion, so beobachtet man eine zunehmende relative Akkumulierung der isotopisch schwereren Spezies im Reservoir des nicht reagierten Edukts und eine relative Zunahme der Konzentration der leichten Isotopen im Reservoir des Produkts.

2.2.1. Isotopensignale im Edukt

In suboxischen Wasserschichten, in denen die Denitrifikation ein dominanter Abbauprozess ist, bildet sich im nicht reagierten Nitrat, das in dieser Notation das Edukt darstellt, gemäss der dargelegten Theorie ein Isotopenverhältnis zu Gunsten der schwereren Spezies aus. Demgegenüber bleibt die Isotopenzusammensetzung in aeroben Wasserkörpern, wo die Denitrifikation durch den Sauerstoff inhibiert wird, über Zeit und Raum konstant, sofern nicht bedeutende Mengen Nitrat durch nitrifizierende Bakterien gebildet werden oder diffusive Prozesse das Isotopensignal über den Raum verzerren⁹ (Brandes und Devol, 1997). Folgt die Denitrifikation bezüglich der Fraktionierung einer Erst-Ordnungskinetik, so kann die zeitliche Änderung der jeweiligen Isotopenzusammensetzung durch die Anfangs- und Endkonzentration der untersuchten Spezies in Abhängigkeit von eben diesem Fraktionierungsfaktor wiedergegeben werden:

$$\frac{\left(\left[{}^{15}\text{N}\right]/\left[{}^{14}\text{N}\right]\right)_t}{\left(\left[{}^{15}\text{N}\right]/\left[{}^{14}\text{N}\right]\right)_{t=0}} = \left(\frac{\left[\text{NO}_3^-\right]_t}{\left[\text{NO}_3^-\right]_{t=0}}\right)^{(\alpha_{P/E}-1)} = f^{(\alpha_{P/E}-1)} \quad (2.2.1.1.)$$

(Brandes und Devol, 1997; Mariotti, 1981)

Der mathematische Zusammenhang zwischen dem Fraktionierungsfaktor $\alpha_{P/E}$ und der zeitlichen Entwicklung der Isotopenzusammensetzung wird nach ihrem Entwickler „Rayleigh Gleichung“ genannt¹⁰, wobei f für die Fraktion nicht reagierten Substrats – in diesem Fall Nitrat – steht. Dem zufolge nimmt der ${}^{15}\text{N}$ -Anteil des Nitrats als Edukt exponentiell zum Anteil schon umgesetzten Nitrats zu. Unter Anwendung der Gleichung 2.2.1. können die Isotopenkonzentrationen durch das Isotopenverhältnis $\delta^{15}\text{N}$ ersetzt werden, wobei $\delta^{15}\text{N}_{E,t}$ das Isotopenverhältnis des Edukts zur Zeit t bezeichnet:

$$(\alpha_{P/E} - 1) \cdot \ln f = \ln \frac{10^{-3} \cdot \delta^{15}\text{N}_{E,t} + 1}{10^{-3} \cdot \delta^{15}\text{N}_{E,0} + 1} \quad (2.2.1.2.)$$

(Mariotti, 1981)

Diese Relation wird bei der Systemmodellierung der Denitrifikation im Zugersee-Südbecken (Kap. 3. und 5.2.) unter Verwendung des Isotopenfraktionierungsfaktor $\alpha_{P/E}$ als Approximationsparameter das wichtigste Werkzeug sein. Dabei wird die Stickstoffisotopenzusammensetzung gemäss einer Erst-Ordnung-Differentialgleichung in Abhängigkeit des Anteils bereits reagierten Nitrats approximiert und der Fraktionierungsfaktor $\alpha_{P/E}$ als für das gesamte System konstante Variable angenommen. Diese Art Kinetik kann als Näherung angenommen werden, wenn erstens der Umsatz der Reaktion relativ klein ist und zweitens wenn die Isotopenfraktionierung, die bei der Nitrataufnahme durch die Zellmembran erfolgt (hier als nullte Ordnung angenommen), möglichst klein ist (Cline und Kaplan, 1975).

⁹ Die Nitratbildung durch nitrifizierende Bakterien würde eine Herabsetzung des ${}^{15}\text{N}$ -Anteil des Nitrats bewirken, diffusive Prozesse würden zu einer linearen Ausnivellierung des tiefenspezifischen Isotopensignals zwischen Tiefenzonen hoher ${}^{15}\text{N}$ - NO_3^- -Konzentrationen und jenen niedriger Konzentrationen führen.

¹⁰ Sir Rayleigh entwickelte die mathematische Formulierung des dynamischen Ablaufs der Auftrennung einer Mischung zweier physikalisch ähnlich reagierenden Substanzen im Zusammenhang mit der Alkoholdestillation (Mariotti et al. 1981).

In Wirklichkeit ist der Fraktionierungsfaktor $\alpha_{P/E}$ jedoch nicht völlig unabhängig von der Konzentration des Edukts, d. h. die in Gleichung 2.2.1.1. angenommene Erst-Ordnung-Kinetik ist nur in einem bestimmten Nitratkonzentrationsintervall für das gesamte System valide. Um die Abhängigkeit des Fraktionierungsfaktors $\alpha_{P/E}$ von der Nitratkonzentration besser verstehen zu können, ist es wichtig zu wissen, wie die Fraktionierung isotopisch unterschiedlicher Spezies bei mikrobiell katalysierten Reaktionen zustande kommen. Man geht davon aus, dass die nachstehend beschriebenen drei Teilreaktionen – die Diffusion durch die Zellmembran, die Bildung eines Enzym-Substrat-Komplexes und die durch das Enzym katalysierte Reaktion selbst – an der Fraktionierung der unterschiedlichen Isotopenspezies beteiligt sind. Dabei wird angenommen, dass eine maximale Isotopenfraktionierung dann statt findet, wenn während oder unmittelbar vor der langsamsten Teilreaktion eine kovalente Bindung zwischen dem Isotop und einem Nachbaratom gebildet oder gebrochen werden muss, d. h. wenn die Enzymreaktion der reaktionslimitierende Teilprozess ist (Wada, 1980):

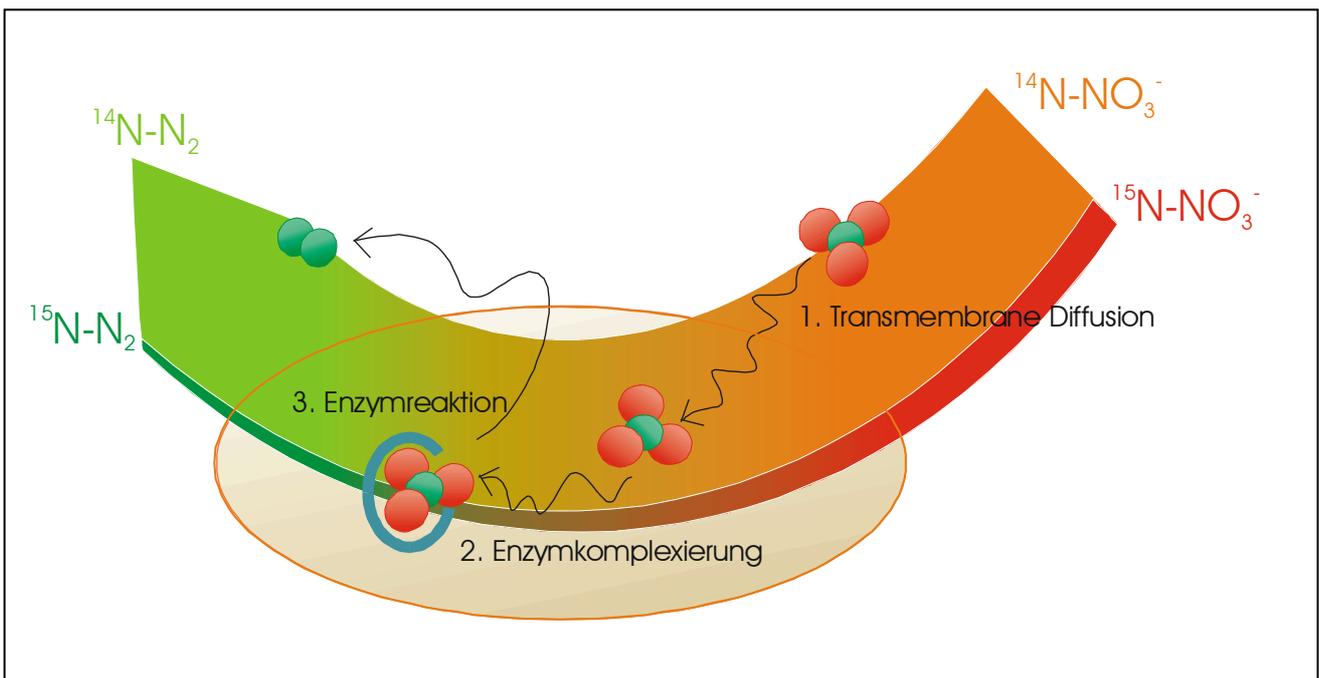


Abbildung 3: Schematische Darstellung der enzymatisch katalysierten Denitrifikation: 1.) Aufnahme des Substrats aus der Nährflüssigkeit in die Zelle, 2.) Bildung eines Enzym-Substrat-Komplexes und 3.) Enzymatische Spaltung der kovalenten Bindungen des Substrats mit nachfolgender Ausscheidung. Aufgrund der Fraktionierungseffekte dieser Teilprozesse nimmt der relative Anteil des isotopisch schwereren Stickstoffs $\delta^{15}\text{N}$ zum Produkt hin ab.

Diese drei Teilreaktionen können als chemische Reaktionsgleichungen mit den entsprechenden Umsatzkonstanten k beschrieben werden. Dabei sind die ersten beiden Teilreaktionen Gleichgewichtsreaktionen, die Enzymreaktion wird jedoch als irreversible Reaktion angenommen:



(Wada, 1980)

Dem entsprechend verhalten sich die Konzentrationen des Substrats ausserhalb (S_a) und innerhalb des Organismus (S_i), des an dieser mikrobiell mediierten Reaktion beteiligten Enzyms (E) und dessen Komplexes mit dem Substrat (ES) und jene des Produkts dieses Transformationsprozesses (P) gemäss folgendem linearen, gekoppelten Differentialgleichungssystem. Im Stoffflussgleichgewicht bleibt sowohl die Konzentrationen des Substrats im Innern der Zelle als auch jene des Enzyms und des Enzym- Substrat-Komplexes konstant:

$$\frac{d[S_a]}{dt} = -k_0^+[S_a] + k_0^-[S_i] \quad [\text{Ms}^{-1}] \quad (2.2.1.6.)$$

$$\frac{d[S_i]}{dt} = k_0^+[S_a] - k_0^-[S_i] - k_1^+[E][S_i] + k_1^-[ES] = 0 \quad [\text{Ms}^{-1}] \quad (2.2.1.7.)$$

$$\frac{d[E]}{dt} = 0 \quad [\text{Ms}^{-1}] \quad (2.2.1.8.)$$

$$\frac{d[ES]}{dt} = k_1^+[E][S_i] - k_1^-[ES] - k_2[ES] = 0 \quad [\text{Ms}^{-1}] \quad (2.2.1.9.)$$

$$\frac{d[P]}{dt} = k_2[ES] \quad [\text{Ms}^{-1}] \quad (2.2.1.10.)$$

Unter der Annahme, dass eine Fraktionierung der beiden untersuchten Isotopen in substanziellem Masse nur bei der ersten und letzten Teilreaktion dieses Modells stattfindet, kann folgende Gleichung für die Gesamtfraktionierung $\alpha_{P/E}$ abgeleitet werden:

$$\alpha_{P/E} = \left(1 + \Delta k_t^+ + (\Delta k_2 Y - \Delta k_t^-) X\right)^{-1} \quad (2.2.1.11.)$$

mit: $\Delta k = \left(\frac{{}^{14}k}{{}^{15}k}\right) - 1$

$$X = 1 - \frac{k_2[ES]}{k_0^+[S_a]}$$

$$Y = \frac{k_1^-}{k_1^- + k_2}$$

(nach Wada, 1980)

Dieser Formel gemäss ist $\alpha_{P/E}$ minimal, d. h. ist die Fraktionierung der Isotopen maximal, wenn X und Y maximal sind. Dies ist der Fall, wenn $k_2[ES] \ll k_0^+[S_a]$ und $k_2 \ll k_1^-$ ist (Wada, 1980). Die grösste Fraktionierung kann also erwartet werden, wenn die Enzymreaktion wesentlich langsamer abläuft sowohl als die molekulare Diffusion des Substrats vom Nährmedium in die bakterielle Zelle hinein, als auch das Aufbrechen des Enzym-Substrat-Komplexes bevor die enzymatische Reaktion überhaupt stattfindet. Dies bedeutet auf biochemischer Ebene, dass die Isotopenselektivität einer mikrobiellen Gesamtreaktion dann maximal ist, wenn der Elektronenfluss, bzw. der ATP-Fluss der Atmungskette oder der Photosynthese minimal ist. Demnach ist die Fraktionierung dann maximal, wenn der Nitratumsatz einzig durch die enzymatische Aktivität des Mikroorganismus, also durch das Brechen der kovalenten N-O-Bindungen limitiert ist. Dies ist dann der Fall, wenn die Denitrifikationsrate aufgrund der enzymatischen Aktivität minimal ist. Diese Theorie ist durch im Labor gemessenen Fraktionierungsfaktoren in Abhängigkeit von der Oxidanzkonzentration bestätigt worden. So ist für

die irreversible Ein-Schritt-Teilreaktion der Denitrifikation von Nitrit zu Lachgas eine logarithmische Abhängigkeit des Anreicherungsfaktor $\epsilon_{P/E}$ von der Gesamtreaktionskonstante k der folgenden Form beobachtet worden:

$$\epsilon_{P/E} = 5.14 \cdot \ln(k) + 5.78 \quad [\text{‰}] \quad (2.2.1.12.)$$

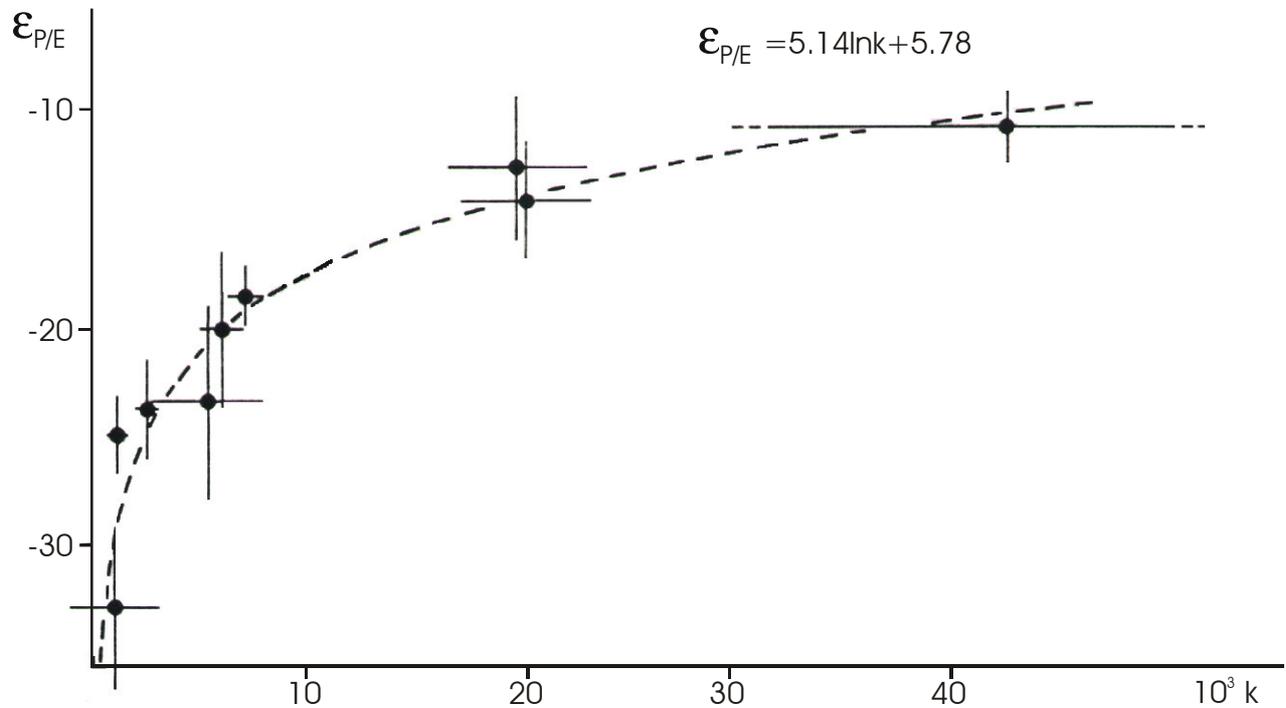


Abbildung 4: Beziehung zwischen der Denitrifikationskonstante k und dem Isotopenanreicherungs-faktor $\epsilon_{P/E}$ für die irreversible Teilreaktion der Denitrifikation $\text{NO}_2^- \rightarrow \text{N}_2\text{O}$. Der Gesamtumsatz der mikrobiell katalysierten Reaktion wird dabei nur über die Geschwindigkeit der Enzymreaktion reguliert. Es gilt: $\epsilon_{P/E} = (\alpha_{P/E} - 1) \cdot 10^3 = (k_{15}/k_{14} - 1) \cdot 10^3$. (Mariotti, 1982).

Isotopenfraktionierung trifft man, wie man der Abbildung 5 entnehmen kann, in grösserem oder geringerem Masse bei allen mikrobiell katalysierten Reaktionen an. Die bakteriell medierte Denitrifikation zeigt eine Diskriminierung des ^{15}N -Nitrats gegenüber jenem, das ^{14}N enthält, von $\epsilon_{P/E} = -2\text{‰} - -60\text{‰}$. Bei der Nitrat-Ammonifikation wird das isotopisch schwere Nitrat im Mittel mit $\epsilon_{P/E} = -20\text{‰} - -31\text{‰}$ langsamer abgebaut. Bei der Nitrifikation wird eine Diskriminierungskonstante von $\epsilon_{P/E} = -18\text{‰} - -61\text{‰}$ gegenüber dem isotopisch schwereren Ammonium beobachtet. Bei der Assimilation von Nitrat hat man Diskriminierungskonstanten von $\epsilon_{P/E} = -2\text{‰} - -11\text{‰}$ gegenüber dem ^{15}N -Nitrat beobachtet und bei jener von Ammonium eine Diskriminierung der isotopisch schwereren Spezies von $\epsilon_{P/E} = -6\text{‰} - +19\text{‰}$. Ebenso bei der Fixierung von molekularem Stickstoff beobachtet man eine Anreicherung des leichteren Stickstoffisotops in der Biomasse aufgrund einer Diskriminierung von $\epsilon_{P/E} = 0\text{‰} - -4\text{‰}$. Demnach erfolgt bei der Nahrungsaufnahme eine Selektion für das isotopisch leichte Substrat. Gleichzeitig wird aber bei der Ausscheidung von Stickstoff über Exkretion oder Respiration jeweils der ^{15}N -Stickstoff im Organismus zurückgehalten. Da die Diskriminierung des isotopisch schwereren Stickstoffs bei der Exkretion und Respiration stärker erfolgt als jene bei der Nahrungsaufnahme, ergibt sich innerhalb der Nahrungskette eine Anreicherung von ^{15}N im Gewebe der Organismen von $+3.5\text{‰}$ pro trophische Stufe (Montoya, 1994).

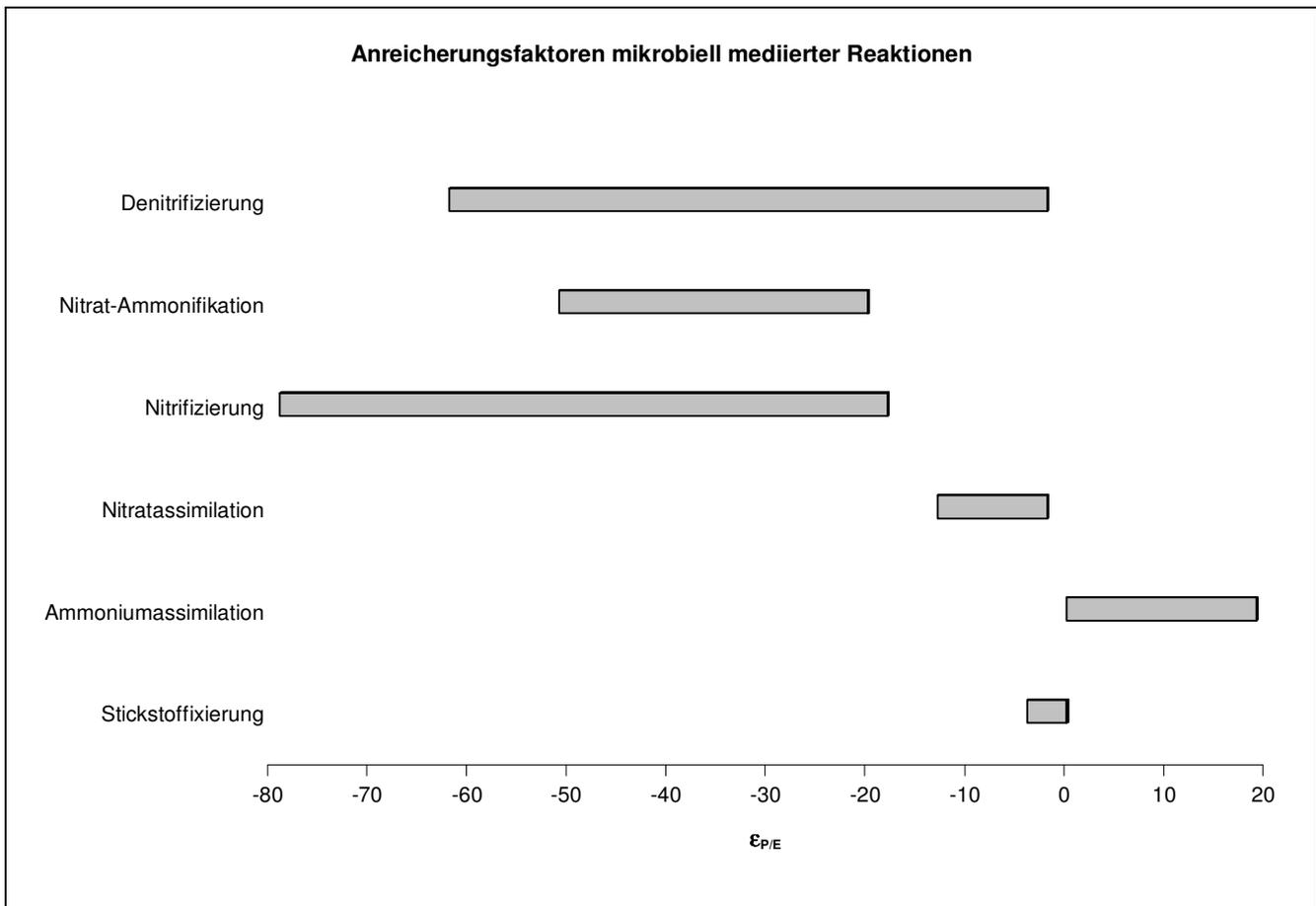


Abbildung 5: Spektren experimentell bestimmter Anreicherungs-faktoren $\epsilon_{P/E}$ der am Stickstoffkreislauf beteiligten mikrobiell mediierter Reaktionen (nach Montoya, 1994).

Betrachtet man das breite Spektrum gemessener Anreicherungs-faktoren bei der Denitrifikation in Tabelle 4 genauer, stellt man fest, dass die Unterschiede mit grosser Wahrscheinlichkeit aufgrund der unterschiedlichen Umweltbedingungen unter denen die jeweiligen Messungen stattgefunden haben aufgetreten sind. Bei den Resultaten der In-situ-Messungen in stark anoxischem Tiefenwasser des tropischen Nordpazifiks beispielsweise ist erkennbar, dass die Isotopenfraktionierung dann maximal ist, wenn die Konzentration gelösten Sauerstoffs minimal ist (Richards und Benson, 1959). Ein ähnliches Phänomen erkennt man bei Laborversuchen mit marinen Denitrifikanten aus dem brackischen Hamanasee, bei denen die Konzentration des dem Nährmedium beigegebenen Nitrats variiert hat. Die Fraktionierung des Nitratreservoirs ist offensichtlich dann maximal, wenn die Nitratkonzentration möglichst hoch ist (Wada, 1980). In beiden Fällen werden Systemparameter variiert, welche die Gesamtumsatzrate der Denitrifikation direkt beeinflussen. So ist bei möglichst tiefen Sauerstoffkonzentrationen und maximal hohen Nitratkonzentrationen die potentielle Umsatzrate maximal gross. Demnach wird unter diesen Umweltbedingungen die effektive Denitrifizierungsrate nicht mehr durch äussere Faktoren limitiert, sondern einzig durch die enzymatische Aktivität der Mikroorganismen. Damit stimmen diese Beobachtungen mit dem weiter oben dargelegten theoretischen Hintergrund der Isotopenfraktionierung bei der Denitrifikation überein. Es wird angenommen, dass eine maximale Fraktionierung bei gelösten Sauerstoffkonzentrationen unter 0.5mM (0.02mL^{-1}) und bei Nitratkonzentrationen von über $3\mu\text{M}$ (Wada, 1980) erfolgt.

Tabelle 4: Fraktionierungsfaktoren mikrobiell mediierter Denitrifikation ($\alpha_{P/E} = {}^{15}\text{k}/{}^{14}\text{k}$)

$\alpha_{P/E}$	Umweltbedingung	Organismus	Literatur
0.976 – 0.958	Anaer. Tiefenw. Cariaco Graben, Caribische See und Dramsfjord, Norwegen	Felddaten	Richards und Benson, 1961
0.980	Laboreperimente	Marine Denitrifikanten	Miyake und Wada, 1971
0.971	Anaer. Tiefenw. ($[\text{O}_2] < 0.625\mu\text{M}$) trop. Nordpazifik	Felddaten	Cline, und Kaplan, 1975
0.962	Anaer. Tiefenw. ($[\text{O}_2] < 0.125\mu\text{M}$) trop. Nordpazifik	Felddaten	Cline, und Kaplan, 1975
0.962 – 0.943	Anaer. Tiefenw. trop. Nordpazifik	Felddaten	Cline, und Kaplan, 1975
0.998	Bracksee Hamana ($[\text{KNO}_3] = 0.2\%$)	Marine Denitrifikanten	Wada, 1980
0.988	Bracksee Hamana ($[\text{KNO}_3] = 2\%$)	Marine Denitrifikanten	Wada, 1980

2.2.2. Isotopensignale im akkumulierten Produkt

Wenn molekularer Stickstoff aufgrund bakteriell katalysierter Denitrifikation biogen gebildet wird, so ist zu erwarten, dass dieser Stickstoff eine Isotopenzusammensetzung R_B aufweist, die sich von jener des atmosphärischen Stickstoffs R_A unterscheidet. Wassermassen, die mit der Atmosphäre in Austausch stehen, weisen ebenfalls aufgrund eines leicht unterschiedlichen Verhaltens der beiden Isotopenspezies beim Durchqueren der Luft-Wasser-Grenzschicht¹¹ ein von der Zusammensetzung der Atmosphäre R_A leicht unterschiedliches Isotopenverhältnis in Lösung R_L auf:

¹¹ Die totale Transfargeschwindigkeit v_{tot} eines Moleküls durch die Luft-Wasser-Grenzschicht ist abhängig von dessen Transfargeschwindigkeit durch den Wasserfilm v_w und von jener durch den Luftfilm v_a :

$$v_{\text{tot}}^{-1} = v_w^{-1} + (v_a \cdot K'_H)^{-1} \quad [\text{sm}^{-1}] \quad \text{mit: } v_w \equiv \frac{D_w}{z_w} \quad \text{und} \quad v_a \equiv \frac{D_a}{z_a} \quad [\text{ms}^{-1}] \quad (2.2.2.1.)$$

Die Diffusionskonstanten im Wasser D_w und in der Luft D_a können mit der Molekularmasse m des untersuchten Moleküls korreliert werden:

$$D_w = \frac{2.7 \cdot 10^{-4}}{m^{0.71}} \quad \text{und} \quad D_a = \frac{1.55}{m^{0.65}} \quad [\text{cm}^2\text{s}^{-1}] \quad (2.2.2.2.)$$

Damit ergibt sich für zwei unterschiedlich schwere Isotopen einen unterschiedlichen Phasentransferflux F :

$$F = v_{\text{tot}} \cdot \left(C_w - \frac{C_a}{K'_H} \right) \quad [\text{molL}^{-1}\text{s}^{-1}] \quad (2.2.2.3.)$$

(Schwarzenbach, Gschwend und Imboden, 1993)

$$R_B = \begin{bmatrix} {}^{29}\text{N}_2 \\ {}^{28}\text{N}_2 \end{bmatrix}_B, \quad R_A = \begin{bmatrix} {}^{29}\text{N}_2 \\ {}^{28}\text{N}_2 \end{bmatrix}_A \quad \text{und} \quad R_L = \begin{bmatrix} {}^{29}\text{N}_2 \\ {}^{28}\text{N}_2 \end{bmatrix}_L \quad (2.2.2.4.)$$

Falls die Reaktion in einem Wasserkörper abläuft, der keinerlei Austausch mit atmosphärischem molekularem Stickstoff erfährt, so ist zu erwarten, dass eine Verschiebung der Isotopenzusammensetzung des gelösten molekularen Stickstoffs R weg von der Isotopenzusammensetzung des Phasengleichgewichts mit der Atmosphäre R_L erfolgt. Diese sollte bei genügend grossen Mengen mikrobiell umgesetzten Nitrats mit hinreichend präzisen Messmethoden detektierbar sein. Die im Wasser gemessene Isotopenzusammensetzung $\delta^{29}\text{N}_2$ des molekularen Stickstoffs wird wie in Gleichung 2.2.1. mit jener der Atmosphäre kalibriert. Ebenso kann die Verschiebung des Isotopenverhältnisses aufgrund des unterschiedlichen Phasentransfers $\delta^{29}\text{N}_2^L$ und aufgrund der mikrobiellen Aktivitäten $\delta^{29}\text{N}_2^B$ formuliert werden:

$$\delta^{29}\text{N}_2 = \left(\frac{R}{R_A} - 1 \right) \cdot 10^3, \quad \delta^{29}\text{N}_2^L = \left(\frac{R_L}{R_A} - 1 \right) \cdot 10^3 \quad \text{und} \quad \delta^{29}\text{N}_2^B = \left(\frac{R_B}{R_A} - 1 \right) \cdot 10^3 \quad [\text{‰}] \quad (2.2.2.5.)$$

Dabei stellt die im Wasser herrschende Isotopenzusammensetzung ein Gemisch von isotopisch unterschiedlichen Stickstoffmolekülen dar, die einerseits noch vom Phasengleichgewicht an der Wasseroberfläche herühren, andererseits aber seit der Abtrennung des Wasserkörpers von der Atmosphäre durch die mikrobiell katalysierte Reaktion generiert worden sind:

$$R = \frac{{}^{29}\text{N}_2^L + {}^{29}\text{N}_2^B}{{}^{28}\text{N}_2^L + {}^{28}\text{N}_2^B} \quad (2.2.2.6.)$$

Im Zusammenhang mit der mikrobiell induzierten Isotopenverschiebung im gelösten molekularen Stickstoff als Indikator für die mikrobiell mediierte Denitrifikation¹² interessiert nun die Frage, wie viel der in einem Wasserkörper gemessenen Isotopenzusammensetzung tatsächlich auf die bakteriell katalysierte Reaktion zurückzuführen ist. Diese Verschiebung des Isotopensignals kann angegeben werden durch die gemessene Isotopenzusammensetzung des gelösten molekularen Stickstoffs $\delta^{29}\text{N}_2$, durch jene, die sich einzig aufgrund der unterschiedlichen Phasengleichgewichtskonzentrationen $\delta^{29}\text{N}_2^L$ einstellt, und durch das Isotopenverhältnis der Stickstoffmoleküle, die aus der Atmosphäre in Lösung gegangen sind, und jenen, die durch die mikrobiell katalysierte Reaktion generiert wurden. Dabei können die Konzentrationen des aufgrund des Phasengleichgewichts bzw. der Denitrifikation in Lösung befindlichen ¹⁴N-Stickstoffs mit jenen des insgesamt in Lösung gegangenen $[\text{N}_2]_L$, bzw. des total akkumulierten molekularen Stickstoffs $\Delta[\text{N}_2]$ gleichgesetzt werden:

$$\delta^{29}\text{N}_2^B = \delta^{29}\text{N}_2 + \frac{[\text{N}_2]_L}{{}^{28}\text{N}_2}_B} \cdot (\delta^{29}\text{N}_2 - \delta^{29}\text{N}_2^L) \cong \delta^{29}\text{N}_2 + \frac{[\text{N}_2]_L}{\Delta[\text{N}_2]} \cdot (\delta^{29}\text{N}_2 - \delta^{29}\text{N}_2^L) \quad [\text{‰}] \quad (2.2.2.7.)$$

(Richards und Benson, 1959)

Diese Gleichung bildet die Grundlage der nachfolgenden Überlegungen zur Isotopenzusammensetzung des gelösten molekularen Stickstoffs als Indikator der mikrobiell mediierten Denitrifikation. In diese Formulierung kann nun über die Isotopenzusammensetzung des auch als akkumuliertes Produkt $\delta^{29}\text{N}_2^B$ bezeichneten, biogen

¹² Genau genommen ist nur aufgrund der Isotopenverschiebung im molekularen Stickstoff eine Aussage über die Menge denitrifizierten Nitrats machbar. Die Verschiebung in der Isotopenzusammensetzung des Nitrats gibt eigentlich nur Auskunft darüber, wie viel Nitrat mikrobiell umgesetzt wird. Welches die Produkte dieser mikrobiell katalysierten Reduktionsreaktionen sind, geht aus dieser Grösse an und für sich nicht hervor (siehe Herleitung Gleichung 1.2.7.)

generierten molekularen Stickstoffs die Wirkung des Anreicherungsfaktors $\epsilon_{P/E}$ einfließen. Dabei steht f wiederum für die Fraktion nicht reagierten Nitrats:

$$\delta^{29}N_2^B = \delta^{15}N_{E,0} - \epsilon_{P/E} \cdot \frac{f \cdot \ln f}{1 - f} \quad [‰] \quad (2.2.2.8.)$$

(Mariotti, 1981)

Damit kann man die im Wasser zu erwartende Isotopenzusammensetzung des gelösten molekularen Stickstoffs $\delta^{29}N_2$ in Abhängigkeit der Fraktion denitrifizierten Nitrats ($1 - f$) und des Anreicherungsfaktors $\epsilon_{P/E}$ angeben werden:

$$\delta^{15}N_2 = \frac{\delta^{15}N_{E,0} - \epsilon_{P/E} \cdot \frac{f \cdot \ln f}{1 - f} + \delta^{15}N_2^L \cdot \frac{[N_2]_L}{\Delta[N_2]}}{1 + \frac{[N_2]_L}{\Delta[N_2]}} \quad [‰] \quad (2.2.2.9.)$$

Der neuralgische Punkt der für diese Studie erstmals durchgeführten $\delta^{15}N$ - N_2 -Messungen wird in der Gleichung 2.2.2.5. klar: Die mikrobiell induzierte Verschiebung der Isotopenzusammensetzung im molekularen Stickstoff $\delta^{29}N_2^B$ ist nur dann erkennbar, wenn die Menge mikrobiell generierten molekularen Stickstoffs im Verhältnis zu jenem, der aufgrund des Phasengleichgewichts in Lösung geht, hinreichend gross ist. Dies sollte dann der Fall sein, wenn der untersuchte Wasserkörper aufgrund der mikrobiellen Bildung von molekularem Stickstoff in Bezug auf den atmosphärischen Druck übersättigt ist, nicht aber in Bezug auf den hydrostatischen Druck in der entsprechenden Seetiefe. Bei Übersättigung bezüglich des hydrostatischen Drucks erfolgt die Ausgasung des in den Wassermassen überschüssigen molekularen Stickstoffs. Dieser Wasser-Luft-Phasentransfer läuft bei den isotopisch unterschiedlichen N_2 -Spezies wiederum unterschiedlich schnell ab, wobei man in erster Näherung annehmen kann, dass dieser Unterschied für die Bestimmung der Denitrifikationsrate anhand der molekularen Stickstoffisotopenzusammensetzung nicht signifikant ist. Dieser Prozess darf in den untersuchten Wasserschichten nicht stattfinden, da mit der Ausgasung des akkumulierten Stickstoffs auch eine zusätzliche Verschiebung der N_2 -Isotopenzusammensetzung zu höheren Werten aufgrund der ^{15}N -Anreicherung des Nitratreservoirs erfolgen würde. Damit wäre ein Schluss auf die gesamthaft umgesetzte Menge Nitrat anhand der Isotopenzusammensetzung des gelösten molekularen Stickstoffs nicht mehr möglich.

2.2.3. Kompartimentspezifische Isotopensignale

Wie weiter oben schon festgehalten worden ist, findet die Denitrifikation über das gesamte Tiefenprofil jeweils in zwei verschiedenen Kompartimenten statt, dem Sediment und der offenen Wassersäule. Dabei beeinflusst bei der sedimentären Denitrifikation das Verhältnis Sedimentoberfläche zu Wasservolumen die Abbaueffizienz der im Sediment lokalisierten Denitrifikanten. Aufgrund der Geomorphologie des Zugersee-Südbeckens nimmt diese Relation mit der Tiefe markant zu, so dass zum Seegrund hin die Reaktionskonstante der sedimentären Denitrifikation zunimmt. Die pelagiale Denitrifikation dagegen wird einzig durch die Verfügbarkeit organischen Kohlenstoffs und die Abwesenheit von Sauerstoff reguliert. Geht man davon aus, dass der im Wasser enthaltene organische Kohlenstoff durch die verschiedenen Mineralisationsprozesse nicht signifikant reduziert wird, findet die pelagiale Denitrifikation unterhalb der Redoxcline mit einer Reaktionskonstante statt, die im Gegensatz zur sedimentären über die gesamte anoxische Tiefenzone konstant ist. Die Umsatzrate der Denitrifikation hat am Sediment demzufolge eine andere Tiefenabhängigkeit als jene in der freien Wassersäule.

Bezüglich des jeweiligen Beitrags eines jeden dieser zwei Kompartimente kommt im Zusammenhang mit dem im offenen Wasserkörper zu messenden Isotopensignal ein weiterer, komplizierender Umstand dazu. In der

Literatur werden zwei sehr unterschiedliche Modelle der sedimentären Denitrifikation und den damit verbundenen Nitratfluxe durch die Sediment-Wasser-Grenzschicht diskutiert. Die beiden Systemmodelle dieser Kompartimentsgrenzschicht, die in Abbildung 6a) und b) dargestellt sind, wurden beide aufgrund von hochaufgelösten Tiefenprofilmessungen von Sauerstoff entwickelt, gelten aber ebenso für den reduktiven Abbau des Nitrats.

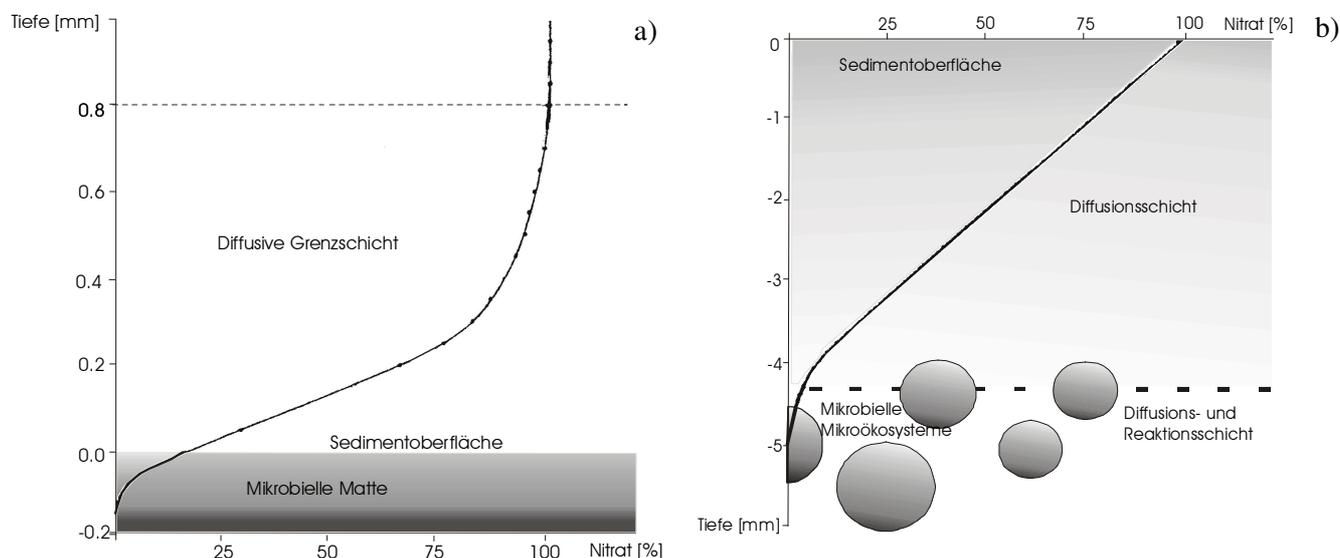


Abbildung 6: Zwei Modelle sedimentären Stoffflusses aufgrund mikrobiell mediierter Abbaureaktionen: a) Abbau an einer quasi 2-dimensionalen Wasser-Sediment-Grenzschicht (Datensatz von Messung bei Diffusionsflux von 0.9ms^{-1}) und b) in Mikroökosystemen unter einer als mikrobiell inaktiv postulierten Sedimentoberfläche (Jørgensen und Des Marais, 1990; Brandes und Devol, 1997, Skalierung der y-Achse gemäss Angaben von Seitzinger, 1988).

Die zwei postulierten Formen sedimentärer Oxidanzienzehrung unterscheiden sich vorwiegend in der Lokalisierung der mikrobiellen Abbauektivität innerhalb des Sediments. Während die Theorie der diffusiven Wasser-Sediment-Grenzschicht (Abbildung 6a)) davon ausgeht, dass sich die mikrobielle Aktivität auf die obersten $100\mu\text{m}$ des Sediments beschränkt, postuliert die These der mikrobiell aktiven Mikroökosystemen (Abbildung 6b)), dass der Substratabbau mehrheitlich in einigen wenigen, unterhalb einer mikrobiell inaktiven Sedimentoberfläche diskret verteilten Orten stattfindet. Diese beiden scheinbar nur wenig unterschiedlichen Modelle der sedimentären Denitrifikation lassen aber unterschiedliche Tiefenprofile der Isotopenverhältnisse in der freien Wassersäule erwarten: Das Modell der flächendeckenden Nitratreduktion in den obersten Mikrometern des Sediments postuliert eine diffusive Grenzschicht im darüber liegenden Wasser, bei deren Durchquerung sich die zwei Isotopenspezies entsprechend ihrer Molekularmasse unterschiedlich schnell auf die mikrobielle Matte zubewegen und dort verschieden effizient veratmet werden (Jørgensen und Des Marais, 1990). Unter Annahme dieses Stoffflussmodells kann ein sich mit fortschreitender sedimentärer Denitrifikation ausbildendes ^{15}N -Signal in der offenen Wassersäule erwartet werden. Dem gegenüber geht die Theorie der Denitrifikation in Mikroökosystemen in tieferen Sedimentschichten von einer über das Sedimentprofil kontinuierlichen und dem entsprechend vollständigen Zehrung des nachgelieferten Nitrats aus. Die Basis dieser Vermutung ist die Annahme, dass die statistische Wahrscheinlichkeit, dass ein Nitratmolekül, das in einer bestimmten Sedimenttiefe von einem sich dort in einem Mikroökosystem aufhaltenden, nitratreduzierenden Bakterium nicht veratmet wird, den Weg zurück bis in den offenen Wasserkörper findet, vorbei an all den andern sich in dieser Bakterienkolonie befindenden Mikroorganismen, gleich Null ist. Damit würde die Denitrifikation im Sediment zur perfekten Senke, die das Nitrat unabhängig des isotopisch unterschiedlichen Molekulargewicht in gleicher Weise vollständig aufzehrt und damit keinerlei Isotopensignal im Wasserkörper hinterlassen würde. Unter dieser

Annahme ist eine möglicherweise erkennbare Verschiebung der Nitrat-Isotopenzusammensetzung in der offenen Wassersäule einzig der pelagialen Denitrifikation zuzuordnen (Wada, 1980).

Unabhängig des betrachteten Modells kommt aufgrund der heterogenen Redox-Struktur des Sediments im Zusammenhang mit der Verschiebung der Isotopenzusammensetzung im freien Wasserkörper durch sedimentäre Denitrifikation noch ein weiterer Faktor hinzu, der für das Verständnis dieser Signale von Bedeutung sein kann. Im Fall der diffusiven Grenzschicht stellt man sich diese Heterogenität als vertikale Abfolge planarer Redoxschichten vor, wobei sich die Schicht der nitrifizierenden Bakterien über jener der denitrifizierenden befindet. Im Modell der Mikroökosystemen hat die Redox-Heterogenität des Sediments einen dreidimensionalen Charakter, so dass sich sauerstoff- und nitratreduzierende Milieus in kugelförmigen Schichten um Klümpchen organischen Kohlenstoffs bilden. Aufgrund dieser heterogenen Redox-Struktur kann bei einer oxischen Wassersäule ein verstärkter Nitratflux durch die Nitrifikation des im Sediment eingelagerten organischen Stickstoffs stattfinden. Mikrobiell katalysierte Nitrifikation von Ammonium einerseits verursacht eine Herabsetzung der Isotopenzusammensetzung $\delta^{15}\text{N}$ des Nitrats, andererseits enthält organische Materie aus abgestobener Biomasse einen nach trophischer Stufe erhöhten ^{15}N -Anteil, jener organische Stickstoff, der aus der Mineralisation von abgesunkenen Fäkalklümpchen stammt, weist jedoch einen herabgesetzten ^{15}N -Anteil auf. Unter oxischen Bedingungen muss deshalb mit einer kaum voraussagbaren Verzerrung der Isotopenzusammensetzung innerhalb des Sediments gerechnet werden (Brandes und Devol, 1997). Diese Verzerrung der Isotopenzusammensetzung des Nitrats ist für die Interpretation des im freien Wasserkörper gemessenen Isotopensignals nur dann von Relevanz, wenn eine Wahrscheinlichkeit besteht, dass die durch die Mineralisation und Nitrifikation organischer Materie gebildeten Nitratmoleküle bis über die Sediment-Wasser-Grenzschicht hinweg gelangen. Dies ist nur im Fall der diffusiven Grenzschicht gegeben. Unter Annahme dieses Modells wird eine klare Zuordnung einer möglicherweise erkennbaren Verschiebung der Nitrat-Isotopenzusammensetzung in der offenen Wassersäule zu einem bestimmten bakteriell medierten Nitratumsatz kaum möglich sein.

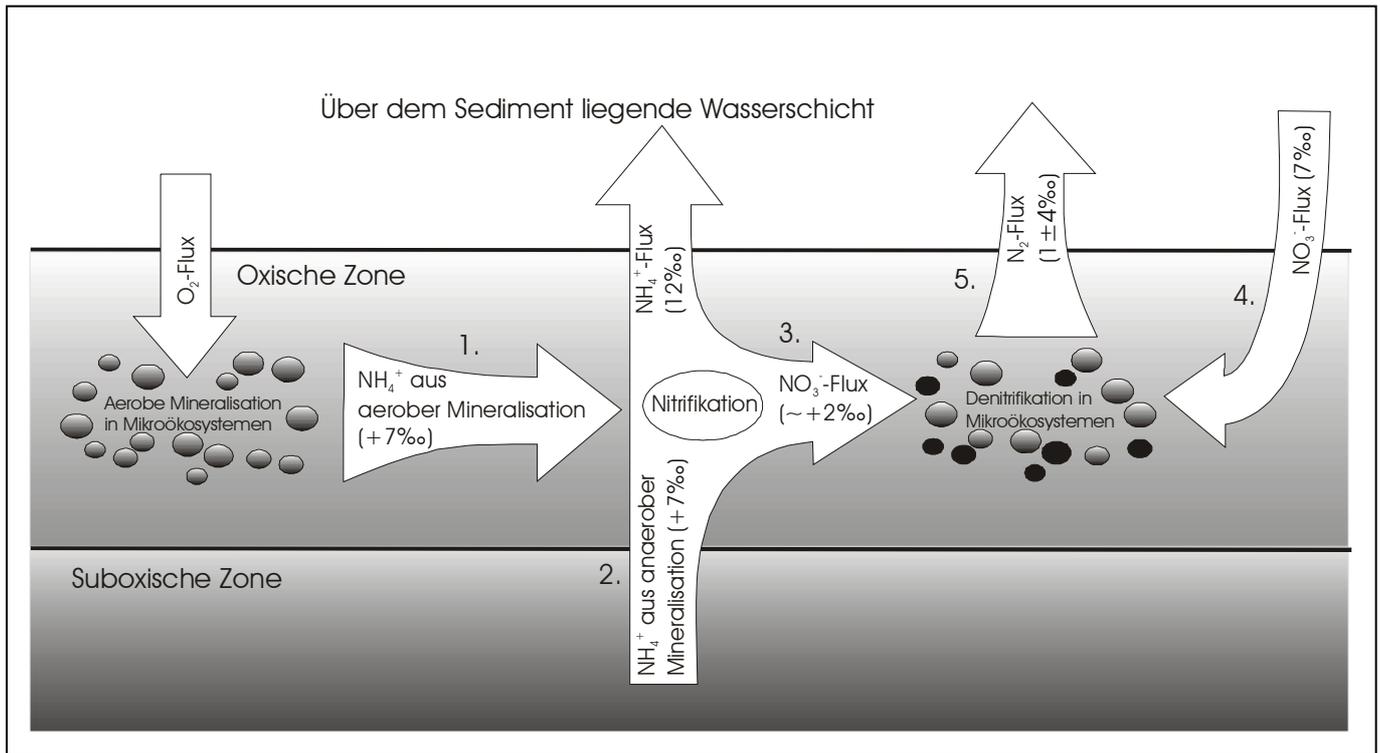


Abbildung 7: Mikrobielle Stickstofftransmutationsprozesse, welche die isotopische Zusammensetzung des Nitrats im sedimentären Porenwasser beeinflussen (Die Pfeile repräsentieren GAN-Fluxe mit deren entsprechenden isotopischen Zusammensetzung): 1.) Ammonium, das als Nebenprodukt bei der aeroben Mineralisation organischen Kohlenstoffs gebildet wird, hat aufgrund der ^{15}N -Ankumulation in der Biomasse einen ^{15}N -Anteil $\delta^{15}\text{N}$ von 7‰ . 2.) Aus anaeroben Sedimentschichten aufsteigendes Ammonium, das bei Mineralisationsprozessen katalysiert durch nitrat-, mangan-, eisen- und sulfatreduzierenden Bakterien gebildet wird, weist ebenso eine Isotopenzusammensetzung $\delta^{15}\text{N}$ von 7‰ auf. 3.) Nitrat, das oxidativ durch nitrifizierende Bakterien gebildet wird, zeigt ein Isotopensignal von $\delta^{15}\text{N}$ von 2‰ . 4.) Nitrat aus der freien Wassersäule hat eine Isotopenzusammensetzung $\delta^{15}\text{N}$ von 7‰ und 5.) Molekularer Stickstoff, der durch denitrifizierende Mikroorganismen generiert wird, weist eine Isotopenzusammensetzung $\delta^{15}\text{N}$ von 2‰ auf (Brandes und Devol, 1997).

Bei Messungen der natürlichen Isotopenfraktionierung sowohl bei Nitrat als auch bei molekularem gelöstem Stickstoff aufgrund sedimentärer Denitrifikationsaktivitäten in der Meerenge von Puget konnte keinerlei Verschiebung der entsprechenden Isotopensignale festgestellt werden (Brandes und Devol, 1997). Bei In-situ-Nitratzehrungsexperimenten im vollständig anoxischen Sediment des künstlich belüfteten Baldeggersees mit ^{15}N -markiertem Nitrat als Tracer konnte während einer Messperiode von 60 Minuten und bei einer Nitratreduktion um etwa die Hälfte der Ausgangskonzentration ebenso wenig eine Verschiebung in der isotopischen Zusammensetzung des über dem Sediment zurückgebliebenen, nicht reagierten Nitrats beobachtet werden (Mengis, 1997). Auch bei sedimentären Stoffflussanalysen im Lake Michigan, Lake Lacawac und Lake Ernest konnte beobachtet werden, dass nur wenig des an der aeroben Sedimentoberfläche mineralisierten Stickstoffs als Ammonium oder Nitrat an die darüber stehende Wassersäule zurückgegeben wird (Seitzinger, 1988). Diese unterschiedlichen Beobachtungen legen die Vermutung nahe, dass das Sediment aufgrund physikalischer Eigenschaften bezüglich der Denitrifikation tatsächlich als perfekte Senke wirkt und eine Fraktionierung des Nitrat- und des molekularen Stickstoffreservoirs demnach nur durch Denitrifikationsaktivitäten im freien Wasserkörper möglich ist. Auch aufgrund von Laborexperimenten wird angenommen, dass einzig die mikrobielle Denitrifikation im freien Wasserkörper zu einer Fraktionierung der isotopisch unterschiedlichen Spezies führt (Wada, 1980). Damit ist zu erwarten, dass unter nicht vollständig anoxischen Bedingungen mit keinerlei Isotopenfraktionierung aufgrund sedimentärer Denitrifikationsprozesse zu rechnen ist, sondern dass sich einzig

bei Sauerstoffkonzentrationen unter $10\mu\text{M}$ signifikante Isotopensignale im Nitrat und molekularen Stickstoff ausbildet. Wie sich der Überschuss an $^{15}\text{N-NO}_3^-$ aus den tieferen Zonen des Zugersee-Südbeckens aufgrund diffusiver Prozesse über die gesamte Wassersäule verteilt, hängt von der Stabilität und der daraus resultierenden vertikalen turbulenten Diffusion ab.

2.3. Der Zugersee

Der Zugersee zeichnet sich durch eine während seiner Entstehungsgeschichte von unterschiedlichen Umwelteinflüssen geprägte, charakteristische Geomorphologie aus. Einerseits wird die Tiefenzone des Sees durch eine von Südosten ansteigende tektonische Bruchzone gebildet, die aufgrund eines ehemaligen Flusslaufs v-förmig entsprechend der damaligen Talsohle vertieft ist. Der Seebeckenrand wurde hingegen durch spätere glaziale Einwirkungen geformt und ist dem entsprechend rund abgeschliffen. Die augenfälligste Eigenheit des Zugersees ist die Verengung beim Chiemen, die den Wasserkörper in ein so genanntes Nord- und Südbecken trennt. Diese oberflächlich erkennbare Auftrennung zeichnet sich topografisch jedoch nicht durch eine Unterwasserschwelle aus, sondern der Seegrund fällt stetig vom Nordufer her ab, bis er zwischen Walchwil und Immensee mit 198m die grösste Tiefe erreicht (Wehrli, Wüest und Imboden, 1994).

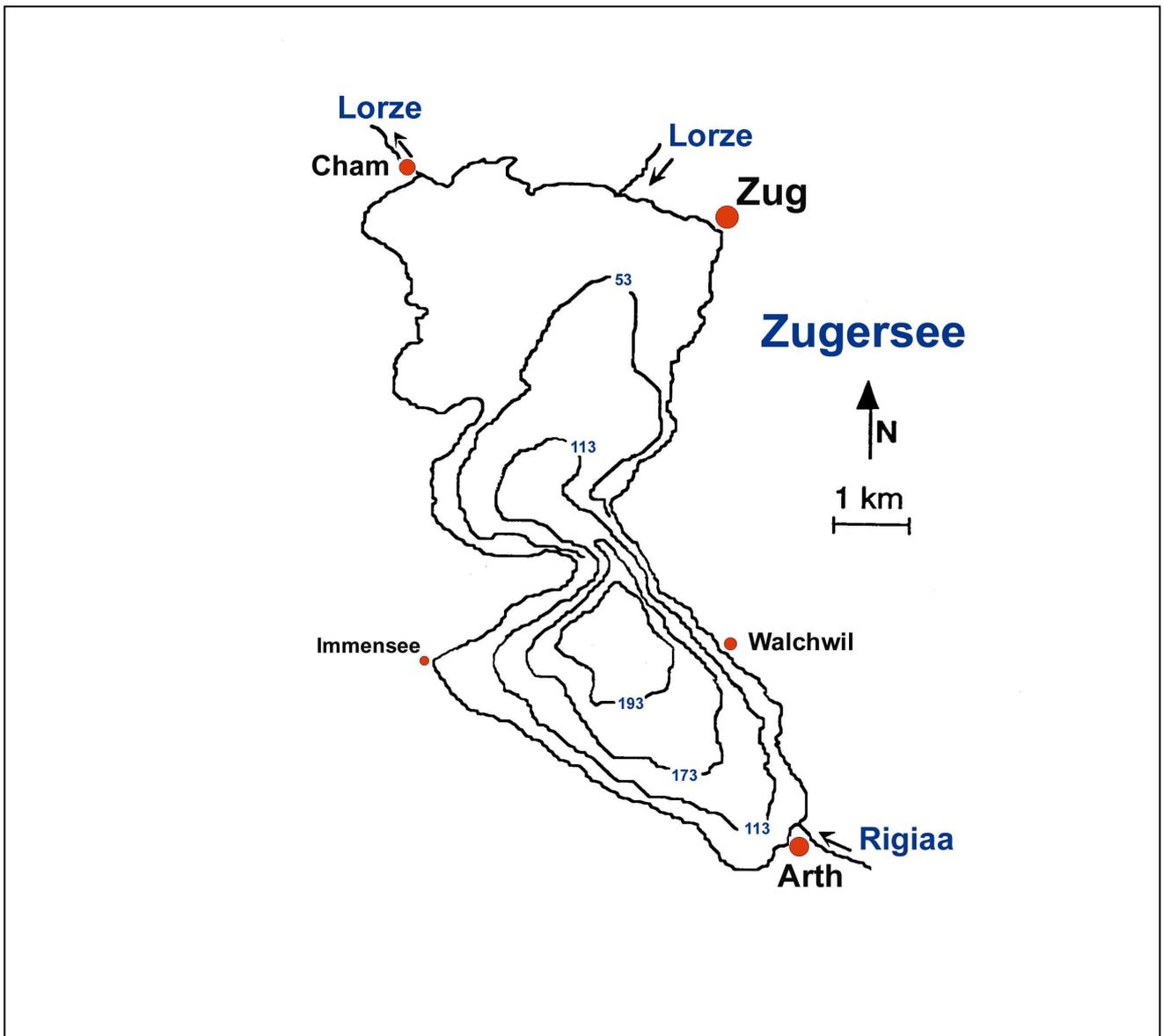


Abbildung 8: Der Zugersee in Aufsicht: Die Morphologie des Seebeckens ist mit vier Tiefenstufen eingezeichnet (Wehrli, Wüest und Imboden, 1994).

Zusätzlich zu dieser Aufteilung durch die einzigartige Form des Seebodens unterscheiden sich auch die Uferzonen der beiden Seebecken markant. Die Umgebung des Nordbeckens zeichnet sich durch sehr flache Hügelläufe aus, welche die Seeoberfläche nur um einige 100m überragen. Dem gegenüber ist der südliche Uferbereich durch die wesentlich höheren, bis 45° steilen Bergkämme der Rigi und der Gnipen geprägt. Diese Bergzüge im Südwesten und Osten des Zugersee-Südbeckens bilden aufgrund ihrer geografischen Ausrichtung einen sehr effizienten Windschutz gegenüber den vorherrschenden Westwinden. Dies führt zu einer Beeinträchtigung der turbulenten Diffusion aufgrund der Reduktion der kinetischen Energieeinwirkung vornehmlich in den tieferen Zonen des Sees. Die herabgesetzte vertikale turbulente Diffusion hat auf die Physik und indirekt auch auf die Chemie des Zugersee-Südbeckens eine markante Auswirkung, sind doch in der Regel die Sturmereignisse in den ersten Winterwochen, während denen sich das Oberflächenwasser abkühlt und damit seine Dichte zunimmt, der initiale Auslöser für die vertikale Durchmischung des gesamten Wasserkörpers.

Tabelle 5: Mittlere orographische, hydrologische und meteorologische Daten des Zugersees

Oberfläche A	38.3km ²	Pegelhöhe h	413m
Volumen V	3.2km ³	Luftdruck p	968.6mbar
Maximale Tiefe z _{max.}	198m	Lufttemperatur T	9.5°C
Abfluss Q	7.21m3s ⁻¹	Mittl. Windgeschw. u	1.5ms ⁻¹
Aufenthaltszeit τ _w	14.1a	Niederschlag P	1.5ma ⁻¹

(Quelle: Wehrli, Wüest und Imboden, 1994)

Die Ausbildung von Toteis im Bereich des Südbeckens am Ende der letzten Eiszeit hat dazu geführt, dass der See heute keinen bedeutenden Zufluss besitzt und deshalb nur schwach durchflossen wird. Mit einem mittleren Wasserdurchfluss von 7m³s⁻¹ lässt sich deshalb eine verhältnismässig hohe mittlere Aufenthaltszeit von etwa 14 Jahren errechnen. Dazu kommt der Umstand, dass der eine der beiden wichtigsten Zuflüsse, die Lorze, unmittelbar neben dem Abfluss des Sees liegt. Dies hat zur Folge, dass die tatsächliche Aufenthaltszeit des Wassers im Zugersee-Südbecken wahrscheinlich eher über diesem Mittelwert liegt.

Diese drei Eigenschaften des Zugersee-Südbeckens – die verhältnismässig grosse Tiefe, die geringe turbulente Diffusion und die lange Aufenthaltszeit des Wassers – verstärkt durch das später dargelegte Phänomen der biogen induzierten Salinitätsschichtung der Wassersäule führen dazu, dass die Wassersäule selbst während der Wintermonate in den tieferen Bereichen des Zugersees ab etwa 100m Tiefe nicht mehr durchmischt wird. Dies kommt einer permanenten Stratifikation des Wasserkörpers gleich, was als Meromixis bezeichnet wird. Diese stationäre Schichtung Zonen unter 100m Tiefe schlägt sich in einem mittleren Wasseralter von rund fünf Jahren am tiefsten Punkt des Sees nieder. Dies bedeutet, dass das Wasser unmittelbar am Seegrund im Schnitt seit 5 Jahren keinen Kontakt mit der Atmosphäre mehr gehabt hat, was dazu führt das biogen gebildete gelöste Gase sich in dieser Tiefe nicht mehr im Gleichgewicht befinden mit deren Partialdruck in der Atmosphäre.

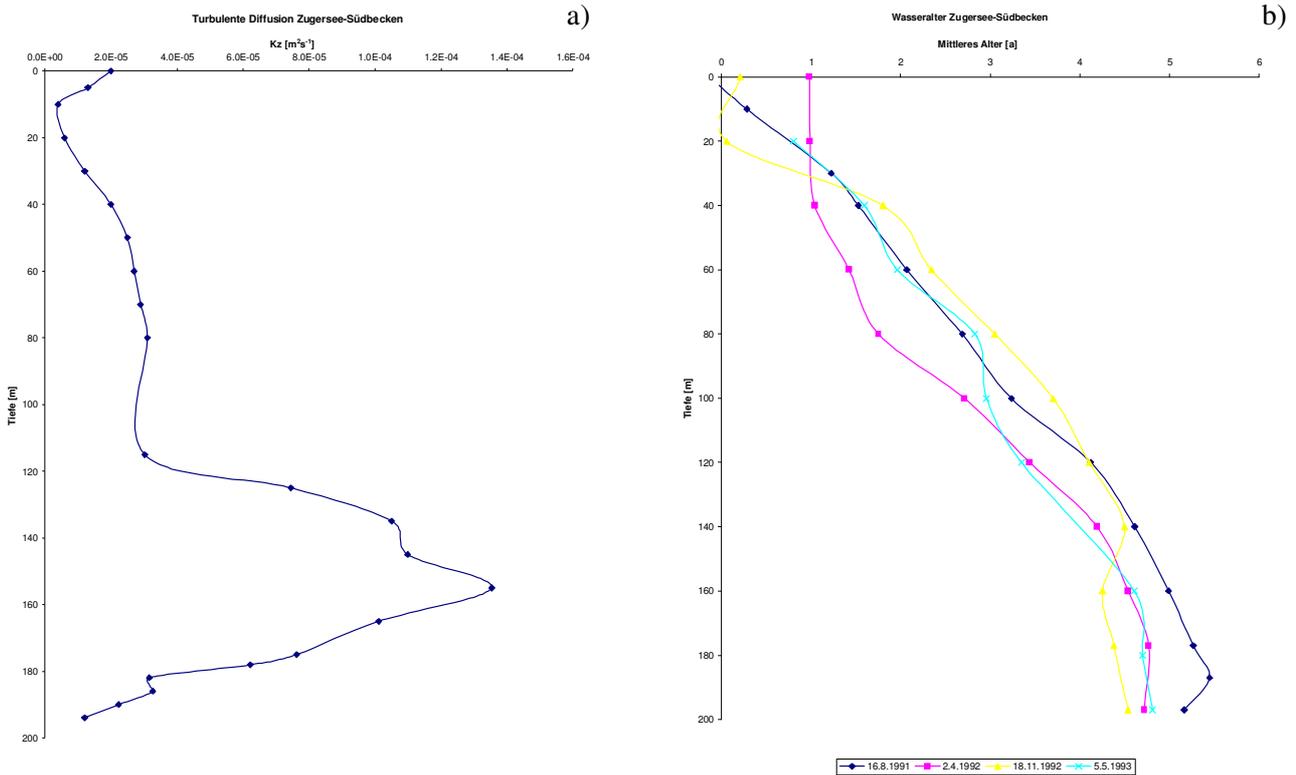


Abbildung 9: a) Vertikale turbulente Diffusionskoeffizienten K_z als Funktion der Tiefe im Zugersee, b) Mittleres Wasseralter der verschiedenen Tiefenstufen (Wehrli, Wüest und Imboden, 1994).

Eine intensive landwirtschaftliche Nutzung des Einzugsgebiets führt zu einem hohen Eutrophierungsgrad des Zugersees. Daraus resultiert in den oberflächennahen Zonen des Zugersees vorwiegend während den Frühlings- und Sommermonaten eine stark erhöhte Primärproduktion photoautotropher Algen. Dadurch wird während den Vegetationsperioden die Bildung und Akkumulation grosser Mengen organischen Kohlenstoffs vorwiegend in dieser Zone ermöglicht. Gleichzeitig wird aber auch ein erhöhter Austrag organischer Materie in tiefere Wasserschichten aufgrund absinkender Biomasse induziert. Die sehr geringe vertikale Durchmischung der Wassersäule und die erhöhte Primärproduktion führen zu dem relativ seltenen Phänomen der biogenen Salinitätsdichteschichtung des Tiefenwassers. Diese chemisch-physikalische Eigenart lässt sich dadurch erklären, dass angetrieben durch biologische Abbauprozesse und die Kalkauflösung am Seegrund ein nach oben gerichteter Ionenfluss, vorwiegend bestehend aus Carbonationen, entsteht. So nimmt die Salinität, angegeben als Leitfähigkeit des Wassers bei 20°C κ_{20} , im Mittel über die gesamte Wassersäule kontinuierlich von etwa $225\mu\text{Scm}^{-1}$ an der Wasseroberfläche auf knapp $300\mu\text{Scm}^{-1}$ am Seegrund zu (Daten 1985/1993). In Folge dessen baut sich in den tiefsten Wasserschichten ein Salzgradient auf, der eine salinitätsbedingte Dichteschichtung und damit wiederum eine stark reduzierte, vertikale Durchmischung des Tiefenwassers verursacht.

Die aufgrund der steigenden Ionenkonzentration ab 90m Tiefe zunehmende Stabilisierung der Wassersäule führt zu einer „inversen Temperaturschichtung“. Diese zeichnet sich dadurch aus, dass sich innerhalb der gesamten Wassersäule das kälteste Wasser im Mittel in etwa 100m Tiefe befindet und die Wassertemperatur T aufgrund des geothermischen Wärmeflusses in den untersten 100m von etwa 4.3°C auf 4.5°C ansteigt¹³ (Daten

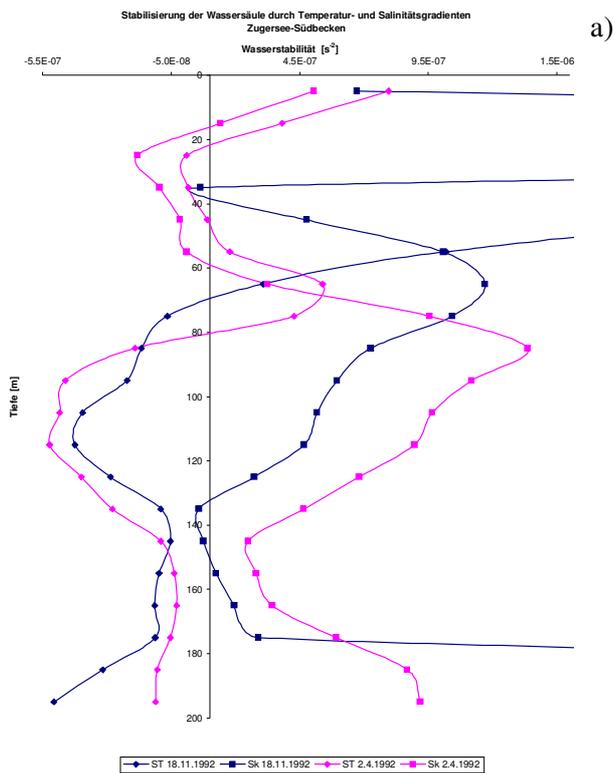
¹³ Die Temperatur maximaler Dichte liegt bei Wasser unter atmosphärischem Druck bei 3.98°C und nimmt gemäss der Gleichung $T_{\rho_{\max}} = 3.98^\circ\text{C} - 1.99 \cdot 10^{-2} \rho$ [bar] in Abhängigkeit des hydrostatischen Drucks ab. In 200m Tiefe würde ohne der Salinitätsdichteschichtung die Temperatur maximaler Dichte $T_{\rho_{\max}}$ also bei 3.94°C liegen.

1985/1993). Diese thermische Energieeinwirkung destabilisiert die Wassersäule. Der durchmischungsfördernde Effekt ist jedoch im Vergleich zum stabilisierenden der Salinitätsschichtung insbesondere in den untersten 30m Tiefe nicht genügend gross, so dass das wärmere Tiefenwasser aufgrund der darin gelösten Stoffe trotzdem dichter ist als das kältere, aber weniger saline Wasser, das darüber liegt.

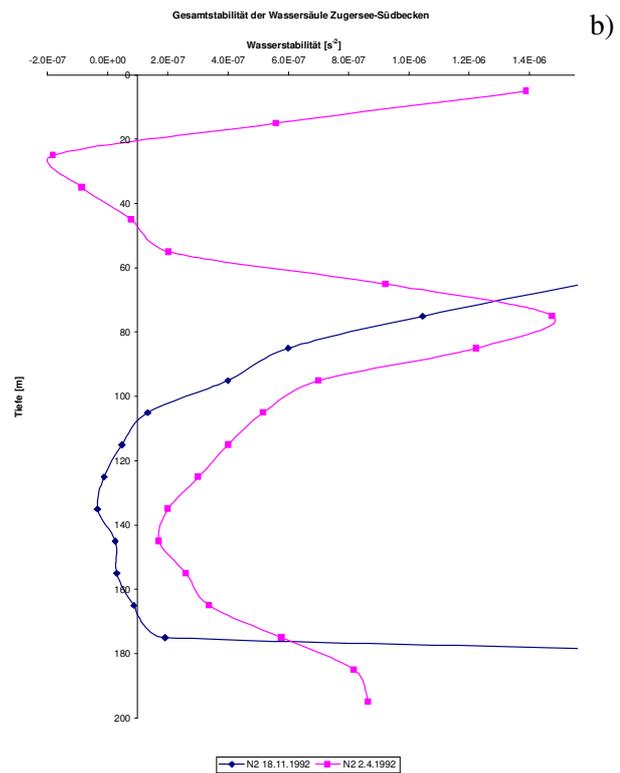
Die Stabilisierung der Wassersäule aufgrund der salinitätsbedingten Dichteschichtung hat stark dazu beigetragen, dass in den letzten Jahrzehnten eine vertikale turbulente Durchmischung des gesamten Wasserkörpers nur ausgehend von der Wasseroberfläche bis in Bereiche von 40 – 80m Tiefe beobachtet werden konnte (Wehrli, Wüest und Imboden, 1995). Dabei stellt sich natürlich die Frage, welcher der verschiedenen Umweltparameter wie Temperaturabfälle im Winter und Windereignisse während der gleichen Zeitperiode die Mischungstiefe im Zugersee-Südbecken primär beeinflusst. Aufgrund der konstanten Gasaustauschgeschwindigkeit an der Seeoberfläche in den letzten 15 Jahren bei schwankenden Mischungstiefen und konstanter Sauerstoffzehrung im Tiefenwasser des Sees kann davon ausgegangen werden, dass im Zugersee-Südbecken einzig die Abkühlung der Wasseroberfläche die Tiefe der turbulenten Durchmischung des Wasserkörpers beeinflusst und die Auswirkung des Windes in dem Zusammenhang vernachlässigbar ist (Wehrli, Wüest und Imboden, 1995).

Die Wirkung der verschiedenen Umwelteinflüsse auf die vertikale Durchmischung der gesamten Wassersäule kann in der Monin-Obukhov-Längenskala L_M zusammengefasst werden. Einerseits bewirkt die aufgrund seeinterner Seiches¹⁴ ausgelöste Bodenfraktion die Bildung von Turbulenz in den Wasserschichten über dem Seegrund. Andererseits bewirkt der durch die Rücklösung sedimentärer Feststoffe verursachte konvektive Flux eine Dämpfung dieser turbulenten kinetischen Energie. Unmittelbar über dem Sediment überwiegt die destabilisierende Wirkung der Bodenfraktion. Mit zunehmender Entfernung vom Seeboden gewinnt die stabilisierende Wirkung der Dämpfung der seeinternen Turbulenz durch die Dichteschichtung des Wasserkörpers an Gewicht. Die Höhe der Wasserschicht über dem Seeboden, in der sich die zwei gegenläufigen Phänomene gegenseitig aufheben, wird mit der Monin-Obukhov-Längenskala L_M angegeben. Dieser Systemparameter beträgt im Zugersee-Südbecken im Mittel gerade nur 35m. Die Tatsache, dass diese sedimentnahe Durchmischungsschicht wesentlich geringer ist als der permanent stratifizierte Wasserkörper, der sich in der Regel über die Zonen unter 80m Tiefe erstreckt, ist somit konsistent mit der Langzeitstabilität dieser Wassermassen. Im Zugersee-Südbecken beobachtet man, dass die Stabilität, ausgedrückt in der Brunt-Väisälä-Frequenz N^2 , ein Minimum von ca. $10^{-7}s^{-2}$ in 160m Tiefe erreicht, darunter jedoch wieder bis auf $10^{-6}s^{-2}$ an der tiefsten Stelle des Sees ansteigt. Eine mikroskopische Betrachtung der Sediment-Wasser-Grenzschicht lässt sogar erkennen, dass in den unmittelbar über dem Sediment liegenden Wasserschichten die Stabilität N^2 innerhalb von nur 20cm bis auf etwa $8 \cdot 10^{-3}s^{-2}$ springt. Dies ist nur aufgrund einer aussergewöhnlich starken biogenen Rücklösung organischen Kohlenstoffs und Calcits möglich, die zu einem dichtestratifizierten Wasserkörper über dem Seegrund von eben etwa 20cm Dicke führt, in dem der Stoffflux zunehmend auf ein molekulares Niveau fällt (Wüest und Gloor, 1998).

¹⁴ Seiches sind niederfrequente und hochamplitude seeinterne Wellenbewegungen der verschiedenen über einander geschichteten Wassermassen unterschiedlicher Dichte aufgrund kinetischer Energieeinwirkung an der Oberfläche des stehenden Gewässers.



a)



b)

Abbildung 10: a) Stabilisierung der Wassersäule aufgrund der Ionenkonzentration S_{κ} und Destabilisierung aufgrund der Temperatur – S_T b) Gesamtstabilität der Wassersäule $N^2 = S_{\kappa} + S_T$, wobei die Schichtung der Wassermassen mit zunehmenden N^2 -Werten stabiler wird (Wehrli, Wüest und Imboden, 1994).

In den untersten Metern unmittelbar über dem Sediment nimmt das Verhältnis der wesentlich reaktiveren Sedimentoberfläche zum Volumen des davon eingeschlossenen Wasserkörpers markant zu, was eine verstärkte Nitratreduktion am Seegrund erwarten lässt. Durch die aussergewöhnlich starke Dichteschichtung in dieser Zone wird jedoch der Nitratflux aus dem freien Wasserkörper zum Sediment stark unterdrückt, so dass an der tiefsten Stelle über dem Sediment mit einer Nitratkonzentration nahe Null zu rechnen ist. Damit würde die Sedimentoberfläche in den tiefsten Wasserschichten des Zugersee-Südbeckens für die Denitrifikation quasi physikalisch inaktiviert.

2.4. Quintessenz

Zusammenfassend kann man aufgrund der dargelegten Theorien sagen, dass die Effizienz der tiefenspezifischen Nitratreduktion erstens sicherlich von der Sauerstoffkonzentration des jeweiligen Wasserkörpers abhängt, zweitens aber auch durch das Verhältnis Sedimentoberfläche zum Volumen des davon eingeschlossenen Wasserkörpers beeinflusst wird. Drittens ist es wahrscheinlich, dass auch die Intensität der Stratifizierung und die daraus resultierenden Umweltbedingungen wie Salinitätsgrad, Temperatur und pH des jeweiligen Wassers eine Wirkung auf die Umsatzrate der mikrobiell mediierten Denitrifikation haben. Die Isotopenzusammensetzung des Nitrats in den Tiefenwasser des Zugersee-Südbeckens hängt einerseits von der chemischen Herkunft des Nitrats ab, d. h. zu wie vielen Teilen dieses Substrat durch Diffusion aus höher liegenden Zonen stammt und zu wie vielen es in dieser Wasserschicht selbst durch die Nitrifikation organischen Stickstoffs entstanden ist. Andererseits wird die Stickstoffisotopenzusammensetzung des Nitrats und des Stickstoffs aber sicher auch durch die Effizienz der mikrobiell mediierten Konkurrenzreaktionen Denitrifikation und Nitrat-Ammonifikation und von den Fraktionierungsfaktoren der an diesen Reaktionen beteiligten Mikroorganismen reguliert. Und nicht zuletzt wird der Grad der Ausbildung eines tiefenspezifischen Isotopensignals sehr wahrscheinlich auch davon abhängen, wie viel des gesamthaft umgesetzten Nitrats jeweils in welchem Kompartiment umgesetzt wird und ob sich eine Verschiebung der Isotopenzusammensetzung einzig aufgrund der pelagialen Denitrifikation oder durch das Zusammenwirken der Fraktionierung an der Sedimentoberfläche und im freien Wasserkörper ausbildet. Die Isotopenzusammensetzung des molekularen Stickstoffs hängt dem gegenüber zusätzlich vom Grad der Übersättigung bezüglich der Phasengleichgewichtskonzentration an der Seeoberfläche. Im Falle einer Übersättigung auch bezüglich des hydrostatischen Drucks in entsprechender Tiefe hätte das unterschiedliche Ausgasungsverhalten der beiden Isotopen einen Einfluss auf die Isotopensignale im gelösten molekularen Stickstoff. Beim Fraktionierungsfaktor als einer der für das Verständnis der nachfolgend präsentierten Resultate zentralen Parameter kann man schliesslich davon ausgehen, dass er davon abhängt, welche der drei Teilreaktionen der mikrobiellen Nitratreduktion die umsatzlimitierende ist. Dies wiederum hängt von der Nitratkonzentration ausserhalb der Bakterienzelle ab.

3. Hypothese

Im den nachfolgenden zwei Teilkapiteln werde ich aufgrund der im vorhergehenden Kapitel dargelegten Theorie und einfacher Systemmodellierungen das Spektrum der zu erwartenden Messungen abstecken. Dazu werde ich bezüglich der tiefenabhängigen Verschiebungen der Isotopenzusammensetzung des Nitrats die möglichen Szenarien simulieren und analysieren. Dies geschieht einerseits anhand von Nitrattiefenprofilen, die der Kanton Zug zwischen 1960 und 1993 gemessen hat, und andererseits mit Hilfe eines einfachen Mehrboxmodells. Dabei interessiert vor allem, wie sich die beiden unterschiedlichen Theorien der Isotopenfraktionierung durch die Denitrifikation an der Sedimentoberfläche auf die Ausbildung eines Isotopensignals im freien Wasserkörper auswirken. In Bezug auf die Ausbildung eines Isotopensignals im gelösten molekularen Stickstoff steht dagegen die Frage im Vordergrund, wie sich die kontinuierliche Denitrifikation des Nitrats in den tiefsten Zonen des Zugersee-Südbeckens auf den Grad der Sättigung dieses Gases unter dem in diesen Tiefen herrschenden hydrostatischen Druck auswirkt. Aufgrund dieser Überlegungen werde ich dann im dritten Teilkapitel ausformulieren, was für Resultate zu erwarten sind, und wie diese gegebenenfalls bewertet werden müssen.

3.1. Tiefenprofile $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$

Ausgehend von der in Kapitel 2.2. dargelegten Rayleigh-Gleichung, ist es möglich, zwei verschiedene Modelle bezüglich der Nitratisotopenzusammensetzung des Wassers zu formulieren. Zu diesem Zweck löst man die Gleichung 2.2.1.2. nach $\delta^{15}\text{N}_{E,t}$ auf. Dadurch ergibt sich eine direkte Abhängigkeit des Nitratisotopensignals von der Fraktion abgebauten Nitrats, die im weiteren auf zweierlei Arten zur hypothetischen Schätzung des Nitratisotopenprofils im Zugersee-Südbecken verwendet werden kann:

$$\begin{aligned} \delta^{15}\text{N}_{E,t} &= \left(f^{(\alpha_{p/E}-1)} \cdot (10^{-3} \cdot \delta^{15}\text{N}_{E,0} + 1) - 1 \right) \cdot 10^3 \\ &= \left(\left(\frac{[\text{NO}_3^-]_t}{[\text{NO}_3^-]_{z=0}} \right)^{(\alpha_{p/E}-1)} \cdot (10^{-3} \cdot \delta^{15}\text{N}_{E,0} + 1) - 1 \right) \cdot 10^3 \quad [\text{‰}] \quad (3.1.1.) \end{aligned}$$

3.1.1. Modell 1: Fraktionierung am Sediment und im freien Wasserkörper

Für die Modellierung des Isotopensignals im Nitrat schätze ich die Isotopenzusammensetzung zu Beginn der mikrobiell medierten Denitrifikation $\delta^{15}\text{N}_{E,0}$ aufgrund der landwirtschaftlichen Nutzung des Einzugsgebiets auf 5‰ (Mengis, 1998). Den Fraktionierungsfaktor $\alpha_{p/E}$ werde ich entsprechend des aus der Literatur bekannten und für die Situation im Zugersee-Südbeckens wahrscheinlichen Spektrums¹⁵ von 0.99 – 0.97 als unabhängige Variable zur Berechnung verschiedener Szenarios verwenden.

Für eine grobe Einschätzung des tiefenspezifischen Isotopensignals kann der Parameter Zeit mit demjenigen der Wassertiefe korreliert werden. Dies entspricht einem Reaktor, in den das Wasser an der Oberfläche eingespeist wird, mit konstanter Geschwindigkeit absinkt und am Boden das Gesamtsystem wieder verlässt. Das Modell vernachlässigt somit turbulente Diffusionsphänomene unterhalb der zeitweise durchmischten Zone. So kann die Anfangskonzentration der Reaktion mit der Nitratkonzentration in der Tiefe knapp unterhalb der zeitweise durchmischten Zone $[\text{NO}_3^-]_{z=60}$ gleichgesetzt werden. Damit können die tiefenspezifischen Isotopen-

¹⁵ Die Werte von Richards und Benson (1961) oder Cline und Kaplan (1975) liegen für das Zugersee-Südbecken vermutlich zu tief (Tabelle 4), da diese Werte in extrem umsatzlimitierenden Umweltsystemen gemessen wurden.

signale $\delta^{15}N_{E,z}$ mit Hilfe der in diesen Wasserzonen vorzufindenden Nitratkonzentrationen $[NO_3^-]_z$, dem Fraktionierungsfaktors $\alpha_{P/E}$ und der Isotopenzusammensetzung des Wassers in 60m Tiefe $\delta^{15}N_{E,60}$ berechnet werden:

$$\delta^{15}N_{E,z} = \left(\left(\frac{[NO_3^-]_z}{[NO_3^-]_{z=60}} \right)^{(\alpha_{P/E}-1)} \cdot (10^{-3} \cdot \delta^{15}N_{E,60} + 1) - 1 \right) \cdot 10^3 \quad [‰] \quad (3.1.1.1.)$$

Die tiefenspezifischen Nitratkonzentrationen sind aufgrund eines Langzeitmonitorings, das der Kanton Zug seit 1960 durchführt, bekannt. In den nachfolgenden Systemmodellierungen werde ich mich den gemittelten Tiefenprofilen jeweils der Monate August, September oder Oktober der Jahre 1978 bis 1993 bedienen, da das Zugersee-Südbecken in diesen Monaten über die gesamte Wassersäule die stabilste Schichtung aufweist. Dieses Modell koppelt also die Theorie der Isotopenfraktionierung im Verlauf einer irreversiblen Ein-Schritt-Reaktion mit der Struktur des realen Nitratkonzentrationsprofils des Zugersee-Südbeckens. Dabei wird angenommen, dass der Nitratabbau in einer jeweiligen Tiefenstufe räumlich homogen erfolgt, das Nitrat wird in gleicher Weise im freien Wasserkörper und am Sediment reduziert. Damit gibt es keine Unterscheidung der verschiedenen reaktiven Kompartimente und deren Fraktionierung des Nitratreservoirs.

Ich betrachte in der nachfolgenden Systemmodellierung die Zonen unter 60m Tiefe und berechne die Nitrat-isotopenzusammensetzung aufgrund der Reduktion der Nitratkonzentration. Die Wasserschicht über 60m Tiefe wird als vollständig durchmischt angenommen. Die Nitrat-isotopenzusammensetzung an der Grenze zur permanent stratifizierten Tiefenzone $\delta^{15}N_{E,60}$ wird dem entsprechend auf 5‰ geschätzt. In der stabil geschichteten Zone bewegen sich die Wasserschichten mit dem darin enthaltenen Nitrat aufgrund schwach turbulenter und molekularer Diffusion in Richtung Seegrund. Das Nitrat wird durch die mikrobiell mediierte Denitrifikation kontinuierlich aus dem System entfernt. Dabei ist zu beachten, dass die Nitratkonzentration zwischen 60 und 190m Tiefe von 46 auf 18µM reduziert wird. Erst in dieser Tiefe fällt die Konzentration gelösten Sauerstoffs im Mittel unter 10µM. Indem ich die Verschiebung des Isotopensignals mit Hilfe der Abnahme der Nitratkonzentration über die gesamte stratifizierte Wassersäule berechne, gehe ich davon aus, dass die Denitrifikation an der Sedimentoberfläche und im freien Wasserkörper gleichermassen zu einer Fraktionierung des Substrats führen. Damit simuliere ich mit diesem Modell die Ausbildung eines tiefenspezifischen Isotopensignals gemäss der Theorie der Nitratreduktion an einer nicht fraktionierenden, diffusiven Sediment-Wasser-Grenzschicht (Kapitel 2.2.3.). Weiter nehme ich in diesem Modell an, dass Nitrat einzig zu Stickstoff abgebaut wird und dass keinerlei Nitratgenese durch die Nitrifikation des im Wasser gelösten Ammoniums stattfindet.

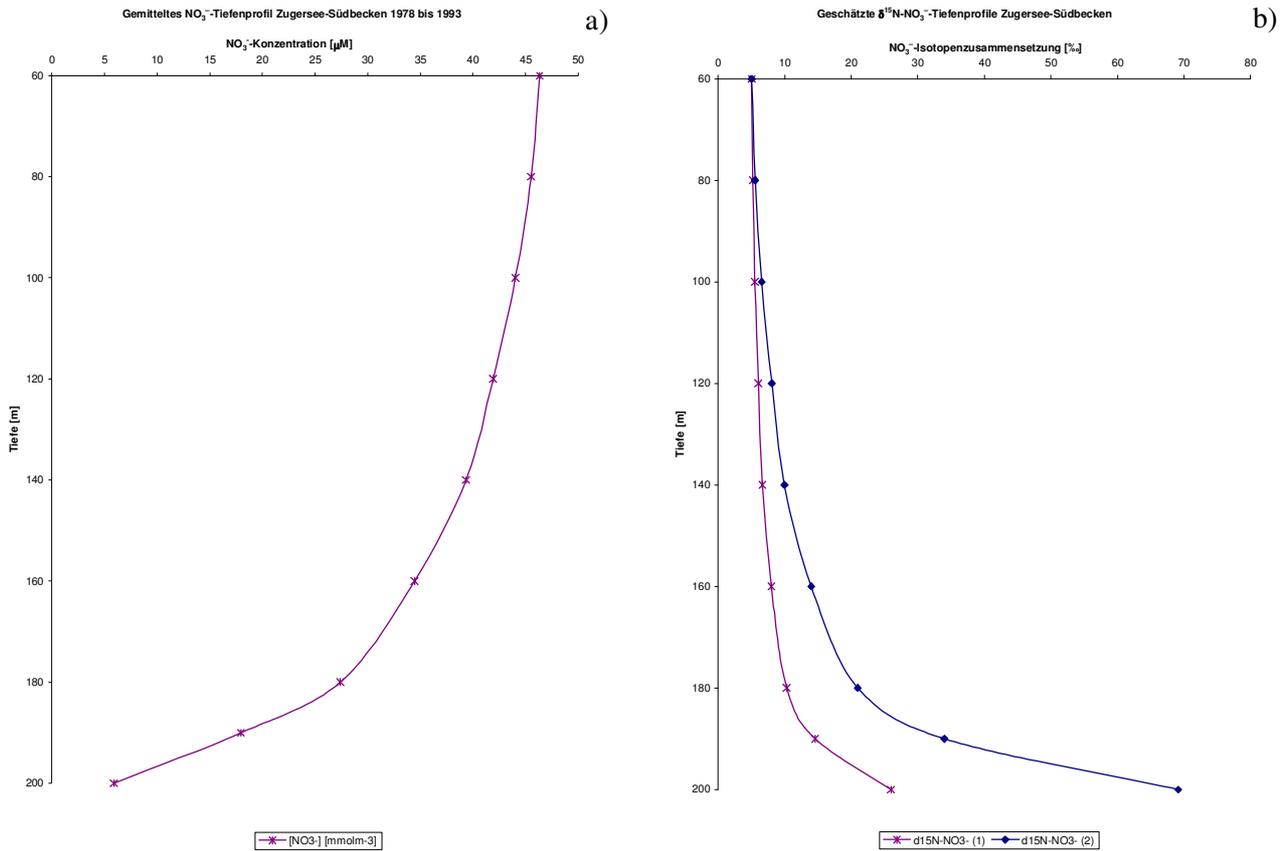


Abbildung 11: a) Nitratkonzentrationen der Monate August, September oder Oktober, gemittelt über die Jahre 1971 bis 1993; b) Tiefenspezifische Verschiebung des Isotopensignals des nicht denitrifizierten Nitrats im Zugersee-Südbecken bei Fraktionierungsfaktoren von $\alpha_{P/E} = 0.99$ ($\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ (1)) und $\alpha_{P/E} = 0.97$ ($\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ (2)).

Das über die Jahre 1971 – 1993 gemittelte Nitratprofil weist einen Konzentrationsabfall von $46\mu\text{M}$ in 60m Tiefe auf $6\mu\text{M}$ in knapp 200m Tiefe auf. Dabei weist der Konzentrationsverlauf des Nitrats eine exponentielle Reduktion in Abhängigkeit der Tiefe auf. Entsprechend der in Gleichung 3.1.1.1. dargelegten Berechnung der Isotopenzusammensetzung des Nitrats ergibt sich mit einem Fraktionierungsfaktor von $\alpha_{P/E} = 0.99$ eine Verschiebung im zu erwartenden Nitratisotopensignal $\Delta\delta^{15}\text{N}_{E,200}$ von $+20\%$ und für $\alpha_{P/E} = 0.97$ eine Zunahme von etwa $+65\%$. Diese Werte weisen eine relative Schwankung von 45% einzig aufgrund des Spektrums der Isotopenfraktionierung auf. Die exponentielle Zunahme der Isotopenzusammensetzung des Nitrats $\delta^{15}\text{N}_E$ ist vordergründig mit der exponentiellen Abnahme der Fraktion f zu erklären. In einem weiteren Rahmen ist der Grund für dieses Phänomen jedoch, dass die Wirkung der sedimentären Denitrifikation auf die Gesamtabbaurate des Nitrats mit zunehmender Tiefe zunimmt. Dies geschieht aufgrund der Geomorphologie, da die mikrobiell aktive Oberfläche im Verhältnis zum Wasservolumen, aus dem die denitrifizierenden Bakterien ihr Substrat beziehen, am Seegrund überproportional zunimmt.

Vergleicht man diese $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ -Tiefenprofile mit Werten von ähnlich stabil geschichteten, anoxischen Wasserkörpern, die $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ -Werte bis zu 20% aufweisen (Cline und Kaplan, 1975), kann man davon ausgehen, dass die Berechnungen für $\alpha_{P/E} = 0.99$ wohl eher der Realität entsprechen, falls das Isotopensignal tatsächlich durch die mikrobiell katalysierte Reaktion in beiden Kompartimenten verursacht wird.

3.1.2. Modell 2: Fraktionierung einzig durch pelagiale Denitrifikation

Um ein Modell zu formulieren, das der Hypothese gerecht wird, dass die Denitrifikation im Sediment zu keinerlei Isotopenfraktionierung weder im Edukt noch im Produkt führt, müssen die Abbauprozesse in den zwei unterschiedlichen Kompartimenten separat berechnet werden. Zu diesem Zweck erstelle ich die Differentialgleichung der irreversiblen Nitratreduktion zu molekularem Stickstoff entsprechend der in Kapitel 2.1. formulierten Reaktionsgleichung. Dabei nehme ich an, dass die Konzentration der partikulären organischen Materie und jene der freien Protonen konstant bleiben trotz der Tatsache, dass diese zwei Kosubstrate aufgrund der fortlaufenden Denitrifikation verbraucht werden. Diese Annahmen ist legitim, da das organische Material im Sediment aufgrund des sedimentierten organischen Kohlenstoffs unlimitiert vorhanden ist und in der freien Wassersäule durch den kontinuierlichen Eintrag durch absinkende Biomasse konstant bleibt. Der pH dem gegenüber kann als konstant angenommen werden, da das System aufgrund des im Sediment in grossen Mengen gespeicherten Calcits pH-gepuffert ist. So kann man die Reduktion des Nitrats als Pseudo-First-Ordnungskinetik auffassen. Dabei lässt sich die Gesamtreaktion entsprechend den zwei verschiedenen Kompartimenten, in denen das Nitrat unterschiedlich effizient und mit einer unterschiedlichen Isotopenfraktionierung abgebaut wird, in die zwei Teilreaktionen aufteilen. So erfolgt die Denitrifikation am Sediment mit einer Reaktionskonstante $k_{sed.}$ und jene im freien Wasserkörper mit einer davon unterschiedlichen $k_{pel.}$:

$$\frac{d[NO_3^-]}{dt} \cong k_{tot} \cdot [NO_3^-] = (k_{sed.} + k_{pel.}) \cdot [NO_3^-] \quad [Ms^{-1}] \quad (3.1.2.1.)$$

Dem zu folge kann man die aufgrund der fortlaufenden Reaktion abnehmende Nitratkonzentration in Abhängigkeit der Reaktionszeit und der Konzentration zu Beginn der Nitratreduktion berechnen:

$$[NO_3^-]_t = [NO_3^-]_{t=0} \cdot e^{-k_{tot} \cdot t} = [NO_3^-]_{t=0} \cdot e^{-(k_{sed.} + k_{pel.})t} \quad [M] \quad (3.1.2.2.)$$

Entsprechend den Darlegungen über den reduktiven Abbau von Nitrat in einer homogenen wässrigen Lösung kann man die pelagiale Reaktion gemäss Gleichung 2.2.3. als First-Ordnungskinetik mit formulieren. Die Umsatzrate im freien Wasserkörper wird also einzig aufgrund der Konzentrationsabnahme des Nitrats mit der Tiefe reduziert. Dem gegenüber kann man bei der sedimentären aufgrund der mit der Tiefe zunehmenden Salinitätsschicht über dem Sediment davon ausgehen, dass die Reaktionsgeschwindigkeit in unterschiedlichen Tiefenzonen verschieden gross sein wird. Dem zu folge nimmt die sedimentäre Nitratelimination zum Seegrund hin auch aufgrund einer reduzierten Reaktionskonstante $k_{sed.}$ ¹⁶ ab. Um diese beiden in dieser Formel zentralen Parameter, die Reaktionskonstanten der pelagialen Denitrifikation $k_{pel.}$ und der sedimentären $k_{sed.}$, für die Systemmodellierung quantifizieren zu können, leite ich sie von molekül- und systemspezifischen, unabhängigen Variablen ab. Dabei wende ich für beide Prozesse die gleiche Grundidee an: Der limitierende Faktor für beide Prozesse ist die molekulare Diffusion des Nitrats aus dem Wasser zur Oberfläche der organischen Materie, welche die Denitrifikanten in einem dünnen Biofilm besiedeln. Der Unterschied zwischen der Reduktion an den Biomassepartikeln und der Sedimentoberfläche liegt einerseits in der Geometrie der beiden Kompartimente, andererseits in deren Gesamtoberfläche im Verhältnis zum Volumen der betrachteten Wasserschicht und nicht zuletzt die Dicke der biogen ausgebildeten Salinitätsschicht. Die meisten der nachfolgend verwendeten Parameter werden der Literatur entnommen, andere aber dienen als Approximationsparameter, um die berechnete Kurve der tiefenspezifischen Nitratreduktion an die gemessenen Tiefenprofile anzunähern. Dieses Verfahren rechtfertigt sich auch bei eher dürftiger Datenlage dadurch, dass es hier in erster Linie darum geht,

¹⁶ Im folgenden bezeichne ich auch die Reaktionskonstante der sedimentären Denitrifikation $k_{sed.}$ als Konstante, auch wenn sie dies eigentlich nur in einer infinitesimal dünnen Seeschicht ist, in der die Dicke der molekularen Diffusionsschicht aufgrund des Salinitätsgradienten konstant bleibt.

den Tiefenverlauf der Nitratisotopensignale in Abhängigkeit der beiden unterschiedlichen Reaktionskonstanten abzuschätzen und zu erkennen, wie dieser Parameter auf Veränderungen der verschiedenen Systemparameter reagiert.

Gemäss der Grundidee der molekularen Diffusion des Nitrats als reaktionslimitierenden Faktor ergibt sich bei der sedimentären Reaktionskonstante $k_{sed.}$ eine Abhängigkeit von der Transfargeschwindigkeit des Nitrats durch die Sediment-Wasser-Grenzschicht $t_{sed.}$ und dem Verhältnis der Sedimentoberfläche $A_{sed.}$ zum Volumen des dadurch eingeschlossenen Wassersegments $V_{Box.}$ Angewendet auf die Reduktion des Nitrats auf absinkender, kugelförmiger Biomasse, ergibt das gleiche Konzept für die pelagiale Reaktionskonstante $k_{pel.}$ eine Abhängigkeit von der Transfargeschwindigkeit durch die Partikeloberfläche $t_{pel.}$, von der gesamten Anzahl in einem Kubikmeter Wasser enthaltenen Partikel $N_{part.}$ und von deren Radius $r_{part.}$:

$$k_{sed.} = t_{sed.} \cdot \frac{A_{sed.}}{V_{Box.}} \quad [s^{-1}] \quad (3.1.2.3.)$$

$$k_{pel.} = t_{pel.} \cdot N_{part.} \cdot V_{Box.} \cdot \frac{A_{part.}}{V_{Box.}} = t_{pel.} \cdot N_{part.} \cdot 4\pi r_{part.}^2 \quad [s^{-1}] \quad (3.1.2.4.)$$

Nun kann die Kompartimentstransfargeschwindigkeit der Nitratmoleküle mit der Diffusionskonstante von Nitrat in Wasser $D_{NO_3^-}$ und mit der Dicke der Schicht, welche die Moleküle durch molekulare Diffusion durchqueren müssen, in Verbindung gebracht werden. Die Dicke der diffusiven Grenzschicht Δx ist für die Orte der Nitratzehrung in den beiden Kompartimenten unterschiedlich gross. An der Sedimentoberfläche bildet sich bei guter Durchmischung der darüber liegenden Wasserschicht eine diffusive Grenzschicht mit einer Dicke von etwa 1mm aus. Mit zunehmender Tiefe nimmt die Dicke der Salinitätsschicht über dem Sediment bis auf 10cm¹⁷ an der tiefsten Stelle des Sees kontinuierlich zu. Im folgenden nehme ich an, dass die Zunahme der Dicke der sedimentären Diffusionsschicht exponentiell verläuft, so dass in den tiefsten Zonen des Zugersee-Südbeckens die sedimentäre Denitrifikation zunehmend deaktiviert wird:

$$t_{sed.} = \frac{D_{NO_3^-}}{\Delta x_{sed.}} \quad [ms^{-1}] \quad (3.1.2.5.)$$

$$\text{mit: } \Delta x_{sed.} = 1mm \cdot e^{\frac{\ln 100mm}{198m} \cdot z}$$

Die Diffusive Grenzschicht um die absinkenden Partikel ist dem gegenüber aus geometrischen Gründen der absinkenden Partikel wesentlich geringer und unabhängig von der biogenen Carbonatrücklösung. Dadurch bleibt die Transfargeschwindigkeit des Nitrats in die reduktiven Mikroökosysteme der freien Wassersäule unterhalb der Redoxcline über alle Tiefen konstant:

$$t_{sed.} = \frac{D_{NO_3^-}}{\Delta x_{pel.}} \quad [ms^{-1}] \quad (3.1.2.6.)$$

$$\text{mit: } \Delta x_{pel.} = 300\mu m$$

¹⁷ Der Wert von 20cm (Kapitel 2.2.3.) entspricht gemäss den Salinitätsmessungen durch den Kanton Zug einem saisonalen Extremfall, der sich nur über eine bestimmte Jahresperiode ausbilden kann. Die 10cm dicke Diffusionsschicht wird als Mittelwert der saisonalen Fluktuation angenommen.

Die absolute Anzahl in einem Kubikmeter enthaltenen Partikel kann mit aus der Literatur bekannten Werten für die mittlere POC-Konzentration [POC], die mittlere Dichte partikulären Kohlenstoffs ρ_{POC} und den durchschnittlichen Radius eines Partikelkugelchens $r_{part.}$ gemäss der nachfolgenden Gleichung grob geschätzt werden (Sigg, 1994). Für eutrophe Seen können folgende Werte angenommen werden:

$$N_{part.} = \frac{[POC]}{\rho_{POC}} \cdot \frac{3}{4 \cdot \pi \cdot r_{part.}^3} \quad [m^{-3}] \quad (3.1.2.7.)$$

$$\text{mit: } [POC] = 2.5 \text{mgL}^{-1}$$

$$\rho_{POC} = 1.1 \text{kgL}^{-1}$$

$$r_{part.} = 350 \mu\text{m}$$

Setzt man nun all diese Parameter in die Gleichung 3.1.2.3. ein, so erhält man eine mathematische Formulierung des Nitratabbaus in Abhängigkeit der Reaktionszeit. Nimmt man eine mittlere Verweilzeit des Wassers in einer jeweiligen Tiefenstufe $\tau_{Wasser, z}$ von 0.025a (Abbildung 9) an, so kann man anhand dieser mathematischen Formulierung der tiefenspezifischen Nitratelimination für jede Tiefenstufe die Menge Nitrat berechnen, die einerseits am Sediment und andererseits im freien Wasserkörper zu molekularem Stickstoff umgesetzt wird. Dabei bestimme ich über eine Ein/Aus-Funktion Φ der beiden Reaktionskonstanten, in welchen Tiefenzonen die sedimentäre und in welchen die pelagiale Denitrifikation stattfinden soll. Die Ausgangskonzentration der Nitratelimination in jeder Box ist die zurückbleibende Konzentration Nitrat in der Box darüber. Auch hier wird der See also gemäss einem Durchflussreaktor simuliert. Damit erhält man eine mathematische Abhängigkeit zwischen der Nitratkonzentration in einer bestimmten Tiefe $[NO_3^-]_z$ und einer bekannten Moleküleigenschaft, der Diffusionskonstante, und mehreren mehr oder weniger gut bekannten Systemparametern wie die kompartimentspezifischen Diffusionsschichten, die Sedimentoberfläche, das Boxvolumen und die Konzentration, Dichte und der Radius partikulären organischen Kohlenstoffs in eutrophen Seen:

$$[NO_3^-]_{z+1,t=\tau} = [NO_3^-]_{z,t=\tau} - \Phi_{sed.} \cdot k_{sed.} \cdot [NO_3^-]_{z,t=\tau} \cdot \tau - \Phi_{pel.} \cdot k_{pel.} \cdot [NO_3^-]_{z,t=\tau} \cdot \tau \quad [M] \quad (3.1.2.8.)$$

für $z < 60$ m: $\Phi_{sed.} = 0$ (durchmisches Oberflächenwasser)

für $60 < z < 198$ m: $\Phi_{sed.} = 1$ (anaerobes bis anoxisches Tiefenwasser)

für $z < 170$ m: $\Phi_{pel.} = 0$ (durchmisches Oberflächenwasser)

für $170 < z < 198$ m: $\Phi_{pel.} = 1$ (nur anoxisches Tiefenwasser)

In der nachfolgenden Systemmodellierung berechne ich in einem ersten Schritt die verschiedenen tiefenspezifischen Seeparameter wie das Verhältnis Sedimentoberfläche zu Boxvolumen $A_{Sed.}/V_{Box}$ und die Zunahme der Dicke der sedimentären Diffusionsschicht Δx in Abhängigkeit der Tiefe des Sees. In einem zweiten Schritt kann unter Einbezug der System- und Molekularparameter die kompartimentspezifischen Zehrungskonstanten $k_{sed.}$ und $k_{pel.}$ für jede Tiefenstufe des Zugersee-Südbeckens berechnet werden, wobei die Wasserschichten z jeweils einen Meter dick gewählt werden. Dabei wird gemäss der Ein/Aus-Funktion Φ die sedimentäre Nitratzehrung mit der tiefenspezifischen Dämpfung durch die Zunahme der Dicke der Diffusionsschicht über die gesamte Wassersäule zwischen 60 und 198m Tiefe berechnet, die pelagiale wird jedoch nur in jenen Tiefenzonen berücksichtigt, in denen die Konzentration gelösten Sauerstoffs unter $10 \mu\text{M}$ liegt. Dieser Redoxübergang wird aufgrund der Sauerstofftiefenprofile von 1985 und 1993 in einer Tiefe von 170m Tiefe angenommen (Kapitel 5.). Danach kann in Abhängigkeit der Tiefe des Seebeckens die Menge Nitrat berechnet

werden, die jeweils in einer Tiefenstufe durch die sedimentäre, die pelagiale und die totale Denitrifikation eliminiert wird. Damit kann man in einem letzten Schritt unter Einbezug des im freien Wasserkörper abgebauten Nitrats und des darin zu Beginn der Reaktion enthaltenen Nitrats von der dynamischen Modellierung der kompartimentspezifischen Nitratzehrung die Fraktion $f_{pel.}$ ableiten. Dieser Parameter entspricht somit dem Anteil im freien Wasserkörper nicht reagierten Nitrats:

$$f_{pel.} = \frac{[NO_3^-]_{z,t=0} - k_{pel.} \cdot [NO_3^-]_{z,t=0} \cdot \tau}{[NO_3^-]_{z,t=0}} \quad (3.1.2.9.)$$

Damit kann wieder gemäss der Gleichung 3.1.1. das tiefenspezifische Nitratisotopensignal $\delta^{15}N_{E,z}$ in Abhängigkeit der Isotopenzusammensetzung des Nitrats in 60m Tiefe $\delta^{15}N_{E,60}$, dem Fraktionierungsfaktor $\alpha_{p/E}$ und den für die Berechnung von im freien Wasserkörper nicht abgebauten Nitrats $f_{pel.}$ relevanten Systemparametern berechnet werden:

$$\delta^{15}N_{E,t} = \left(f_{pel.}^{\alpha_{p/E}-1} \cdot (10^{-3} \cdot \delta^{15}N_{E,0} + 1) - 1 \right) \cdot 10^3 \quad [‰] \quad (3.1.2.10.)$$

Dieses Modell verbindet somit die Theorie der Isotopenfraktionierung im Verlauf einer irreversiblen Ein-Schritt-Reaktion mit der dynamischen Entwicklung der Konzentration eines Substrats in Abhängigkeit der Reaktionskonstanten der unterschiedlichen kompartimentspezifischen Abbaureaktionen. Dabei wird angenommen, dass einzig die Reaktion im einen Kompartiment, dem freien Wasserkörper, zu einer Fraktionierung des verbleibenden Nitrats führt.

Ich betrachte die Ausbildung des tiefenspezifischen Nitratisotopensignals wie im vorhergehenden Modell nur in den Wasserschichten unter 60m Tiefe und nehme eine Isotopenzusammensetzung $\delta^{15}N_{E,60}$ in dieser Tiefe wiederum mit 5‰ Verschiebung gegenüber der atmosphärischen Stickstoffzusammensetzung an. Die Diffusion innerhalb der stabilen Wasserschicht kann mit Hilfe der iterativen Berechnung der tiefenspezifischen Nitratkonzentration nur gerade für diese selbst berücksichtigt werden, indem von einem konstanten molekularen Nitratflux von den oberflächennahen Schichten in die Tiefenzonen des Zugersee-Südbeckens ausgegangen wird. Die Wassermassen selbst werden jedoch als statisch angenommen. Dem gemäss wird die Auswirkung eines Isotopengradienten in den tiefsten Wasserschichten auf die mögliche turbulente Rückdiffusion der unterschiedlichen Isotopenspezies des Nitrats aus den anoxischen Zonen in die darüber liegenden Tiefenstufen nicht berücksichtigt. Dies entspricht zwar schon aufgrund der auch in den stabilen Wasserschichten in geringem Masse stattfindenden turbulenten vertikalen Diffusion nicht der Realität, dient aber für eine erste Näherung als handhabbare Ausgangslage. Indem ich die Verschiebung des Isotopensignals nur aufgrund der Menge im freien Wasserkörper denitrifizierten Nitrats berechne, gehe ich davon aus, dass einzig die pelagiale Denitrifikation zu einer Fraktionierung des Substrats führt. Damit simuliere ich mit diesem Modell die Ausbildung eines tiefenspezifischen Isotopensignals gemäss der Theorie der Nitratreduktion in Mikroökosystemen.

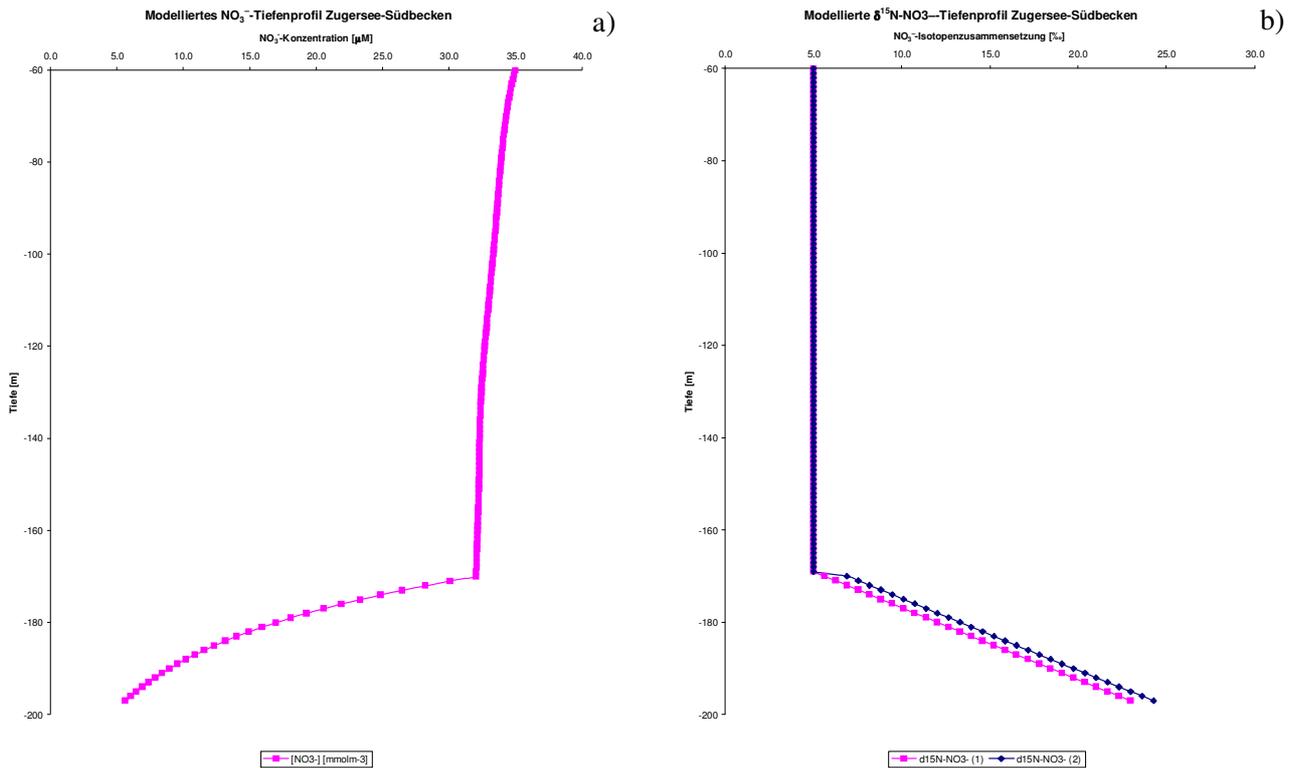


Abbildung 12: a) Nitratkonzentrationen berechnet aufgrund einer Systemmodellierung der beiden kompartimentspezifischen Abbauprozesse sedimentäre und pelagiale Denitrifikation; b) Tiefenspezifische Verschiebung des Isotopensignals des im freien Wasserkörper nicht denitrifizierten Nitrats im Zugersee-Südbecken bei Fraktionierungsfaktoren von $\alpha_{P/E} = 0.99$ ($\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ (1)) und $\alpha_{P/E} = 0.97$ ($\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ (2)).

Bei der Schätzung der tiefenspezifischen Nitratkonzentrationen und der Nitratisotopenverschiebungen gemäss diesem Modell können verschiedene Systemparameter im Rahmen der aus der Literatur bekannten Werte dazu dienen, die berechnete Kurve an die Nitrattiefenprofile der letzten Jahre anzupassen. Für die hier präsentierten Profile habe ich vorwiegend die Konzentration, den Radius und die Dichte organischer Partikel im Wasser variiert, so wie die Dicke der Diffusiven Grenzschicht sowohl der Wasser-Sediment-Grenzschicht, als auch jene der Schwebepartikel im freien Wasserkörper. Über die erstere der beiden Diffusionsschichten kann vorwiegend der Grad der Nitratabnahme zwischen 60 und 170m Tiefe reguliert werden, über die zweite nur jene unter 170m Tiefe. Da die sedimentäre Denitrifikation in den Bereichen unter 170m Tiefe jedoch auch einen signifikanten Einfluss haben kann, sobald die sedimentäre Reaktionskonstante in die Grössenordnung der pelagialen kommt, können die beiden Parameter nur gemeinsam betrachtet werden. Ich habe mich für die hier präsentierten Werte entschieden, da eine geringere Dicke der sedimentären Diffusionsschicht unweigerlich zu markanten Konzentrationsabnahmen über 170m Tiefe führt. Dies entspräche aber nicht dem erwarteten Profil der tiefenspezifischen Nitratkonzentrationen (Kapitel 5.1.4.). So habe ich das System so eingestellt, dass sich eine Reduktion des Nitrats von $35\mu\text{M}$ in 60m Tiefe auf $32\mu\text{M}$ in 170m Tiefe ergab, und eine verstärkte Abnahme bis auf $6\mu\text{M}$ in 198m Tiefe. Daraus resultierte bei einem Fraktionierungsfaktor $\alpha_{P/E}$ von 0.99 eine lineare Verschiebung der Nitratisotopenzusammensetzung $\Delta\delta^{15}\text{N}_{E,200}$ auf 23‰. Bei einem Fraktionierungsfaktor $\alpha_{P/E}$ von 0.97 läge dieser Wert nur unmerklich höher, die Kurve würde jedoch ebenso linear ansteigen. Dies hängt damit zusammen, dass die Fraktion $(1 - f_{\text{pel}})$, die durch die pelagiale Denitrifikation zu molekularem Stickstoff umgesetzt wird, aufgrund der über die gesamte Tiefe konstante Reaktionskonstante gleich bleibt. Dies kann als Kennzeichen der einzig aufgrund der Denitrifikation im freien Wasserkörper ausgebildeten Isotopensignale interpretiert werden (Mariotti, 1981). Aufgrund diesen einfachen Modellberechnungen, in der diffusive

Transportprozesse nicht berücksichtigt werden, kann sich eine Verschiebung der Nitratisotopenzusammensetzung nur in Tiefen unter der Redoxcline ausbilden. In Realität würden diese markanten Gradienten aufgrund der vertikalen turbulenten Diffusion über weitere Bereiche der Wassersäule verteilt werden. Dennoch gibt diese Systemmodellierung der kompartimentspezifischen Denitrifikation einen guten Eindruck über den Verlauf der Tiefenprofile der Nitratkonzentration und der Nitratisotopenzusammensetzung. Dabei ist zu erkennen, dass das Nitratprofil auf Variation der Dicke der Diffusionsschicht vorwiegend am Seegrund sensitiv reagiert, wo das Verhältnis Sedimentoberfläche zu eingeschlossenes Wasservolumen zu Gunsten des Sediments zunimmt. Die Isotopenzusammensetzung des Nitrats wird durch diese Änderungen jedoch nicht beeinflusst, da das Sediment keine Isotopenfraktionierung verursacht. Dem gegenüber reagiert das Modell auf Änderungen des Partikelradius und deren Konzentration als auch der Dicke der pelagialen diffusiven Grenzschicht sehr sensitiv, sowohl im Konzentrationsverlauf unter 170m Tiefe als auch in der Isotopenzusammensetzung des Nitrats. Dabei unverändert bleibt jedoch aufgrund der Erst-Ordnungskinetik der pelagialen Denitrifikation die Linearität der Zunahme der Isotopensignale mit der Tiefe.

3.2. Tiefenprofile $\delta^{15}\text{N-N}_2$

Die nachfolgenden Überlegungen in Bezug auf das Isotopensignal im molekularen Stickstoff bleiben nicht zuletzt deshalb auf einer sehr qualitativen Ebene, weil die Messungen des gelösten molekularen Stickstoffs auf einer neu entwickelten Methodik mit keinerlei quantitativer Kalibration der Messresultate beruhen (Kapitel 4.3.). Dem entsprechend ist die Fragestellung, die hier in dieser ersten Abschätzung der zu erwartenden Ergebnisse zu beantworten ist, die nach dem Grad der Sättigung des gelösten molekularen Stickstoffs in den tiefsten Zonen des Zugersee-Südbeckens aufgrund der kontinuierlichen bakteriellen Denitrifikation. Damit sich ein detektierbares tiefenspezifisches N_2 -Isotopensignal überhaupt ausbilden kann, muss die Konzentration des gelösten molekularen Stickstoffs des Tiefenwasser über dem Sättigungsgrad des gelösten molekularen Stickstoffs im Austausch mit der Atmosphäre aber unter dem hydrostatischen Druck der entsprechenden Wassertiefe liegen. Im ersten Fall ist einzig die Isotopenzusammensetzung des im Wasser gelösten atmosphärischen Stickstoffs erkennbar. Im zweiten erfolgt aufgrund des kontinuierlichen Ausgasens eine Verschiebung der Isotopensignale im gelösten molekularen Stickstoff hin zu höheren Werten, da auch das Eduktereservoir eine isotopisch zunehmend schwerere Zusammensetzung aufweist. Beide Situationen liessen keinen Rückschluss auf die zu molekularem Stickstoff umgesetzten Nitratfracht zu.

Die Phasengleichgewichtskonzentration des gelösten Stickstoffs an der Wasseroberfläche kann mit Hilfe des Henry-Koeffizienten des molekularen Stickstoffs K_{H,N_2} und des Partialdrucks atmosphärischen Stickstoffs berechnet werden:

$$[N_2(aq)] = K_{H,N_2} \cdot p_{N_2} \quad [M] \quad (3.2.1.)$$

$$\text{mit: } K_{H,N_2} (20^\circ\text{C}) = 7.43 \cdot 10^{-4} \text{ molL}^{-1} \text{ atm}^{-1} \text{ (Weiss, 1970)}$$

$$p_{N_2} = 0.78 \text{ atm (Sigg, 1994)}$$

Damit ergibt sich für typische Wassertemperaturen kurz vor der herbstlichen Epilimniondurchmischung eine Oberflächenkonzentration des gelösten Stickstoffs von $5.7 \cdot 10^{-4} \text{ M}$. Ausgehend von der chemisch unreaktiven Eigenschaft von molekularem Stickstoff kann davon ausgegangen werden, dass ohne weitere Einflüsse diese Konzentration sich aufgrund vertikaler Diffusion konstant über die gesamte Wassersäule erstrecken würde. Durch die Denitrifikation in den anoxischen Zonen des Zugersee-Südbeckens kommt in den jeweiligen Tiefen zusätzlich zu dieser Phasengleichgewichtskonzentration der mikrobiell generierte molekulare Stickstoff hinzu. Geht man davon aus, dass eine Isotopenfraktionierung des gebildeten Stickstoffs einzig im anoxischen freien

Wasserkörper erfolgt, kann in den Zonen unterhalb von 170m Tiefe mit einer kontinuierlichen Reduktion der Isotopenzusammensetzung des gelösten molekularen Stickstoffs gerechnet werden. Die Bildung des molekularen Stickstoffs kann aufgrund des Nitratfluxes $F_{NO_3^-}$ in die anoxische Seeschicht der Dicke h geschätzt werden. Der Nitratflux lässt sich von der Diffusionsgeschwindigkeit des Nitrats $v_{NO_3^-}$ und dessen Konzentration in 170m Tiefe ableiten. Die Elimination des molekularen Stickstoffs berechnet sich aufgrund des turbulenten vertikalen Wasseraustauschs und der darin enthaltenen molekularen Stickstoffkonzentration. Die vertikale Wasseraustauschkonstante k_z kann mit dem Kehrwert des mittleren Wasseralters τ_{Wasser} am Grund des Sees gleichgesetzt werden. Im Stoffflussgleichgewicht halten sich diese zwei Prozesse die Waage, so dass daraus die Gleichgewichtskonzentration des gelösten molekularen Stickstoff ermittelt werden kann, die sich einzig aufgrund der bakteriellen Denitrifikation ausbilden würde:

$$\frac{d[N_2(aq)]}{dt} = \frac{F_{NO_3^-}}{2 \cdot h} - k_z \cdot [N_2(aq)]_{z=170} = \frac{v_{NO_3^-}}{2 \cdot h} \cdot [NO_3^-]_{z=170} - \frac{1}{\tau_{Wasser}} \cdot [N_2(aq)] = 0 \quad [Ms^{-1}] \quad (3.2.2.)$$

$$\Rightarrow [N_2(aq)]_{Glgw.} = \frac{\tau_{Wasser} \cdot v_{NO_3^-}}{2 \cdot h} \cdot [NO_3^-]_{z=170} = 6.3 \cdot 10^{-5} M$$

$$\text{mit: } [NO_3^-]_{z=170} = 35 \mu M$$

$$h = 30 m$$

$$v_{NO_3^-} = 21.5 ma^{-1} \text{ (Mengis, 1997)}$$

$$\tau_{Wasser} = 5 a$$

Damit errechnet sich in den Tiefenzonen des Zugersee-Südbeckens eine theoretische N_2 -Gleichgewichtskonzentration einzig aufgrund mikrobiellen Aktivitäten $[N_2(aq)]_{Glgw.}$ von $6.3 \cdot 10^{-5} M$. Addiert man diese Konzentration gelösten molekularen Stickstoffs zu jener N_2 -Konzentration, die sich aufgrund des Phasengleichgewichts mit der Atmosphäre einstellt, dann ergibt dies die in der anoxischen Tiefenzone insgesamt zu erwartende Konzentration gelösten molekularen Stickstoffs $[N_2(aq)]_{tot.}$ von $6.4 \cdot 10^{-4} M$. Mit Hilfe des Henry-Koeffizienten K_{H,N_2} kann diese N_2 -Konzentration in einen Partialdruck von 0.86atm. umgerechnet werden. Bei einem hydrostatischen Druck von über 19.4atm in dieser Tiefe ist das Wasser in dieser Tiefe also bezüglich des molekularen Stickstoffs nicht übersättigt. Der gelöste molekulare Stickstoff wird dem gemäss nicht ausgasen und sollte erwartungsgemäss mit zunehmender Seetiefe negativere Werte in seiner Isotopenzusammensetzung aufweisen.

3.3. Erwartungen

In der Bewertung der Messdaten (Kapitel 5.2.) wird bezüglich der tiefenspezifischen Isotopenzusammensetzung des Nitrats vor allem von Interesse sein, ob die Zunahme des Isotopensignals mit der Tiefe einer exponentiellen oder einer linearen Funktion folgt. Im ersteren Fall kann man davon ausgehen, dass die Verschiebung der Isotopenzusammensetzung aufgrund mikrobiell medierter Denitrifikationsprozesse sowohl im freien Wasserkörper als auch im Sediment verursacht wird. Dies würde die Theorie der bakteriellen Denitrifikation an der Wasser-Sediment-Grenzschicht unterstützen. Ist dies jedoch nicht der Fall, sondern steigt die Nitratisotopenzusammensetzung mit der Tiefe in grober Näherung linear an, so kann man dies ausschliessen. In diesem Fall kann davon ausgegangen werden, dass das Isotopensignal einzig aufgrund pelagialer Denitrifikation in den anoxischen Bereichen des Zugersee-Südbeckens gebildet wird und sich einzig aufgrund diffusiver vertikaler Transportprozesse in die höheren Zonen rückgemischt wird. Dies würde die Theorie bestätigen, dass die bakterielle Denitrifikation in sedimentären Mikroökosystemen keinerlei Fraktionierung des Nitrats im freien Wasserkörper verursacht, da dieses Kompartiment bezüglich der Nitratreduktion als perfekte Senke wirkt.

Beim gelösten molekularen Stickstoff kann aufgrund eines Konzentrationsanteil im Stoffflussgleichgewichtszustand des mikrobiell generierten molekularen Stickstoffs von etwa 10% davon ausgegangen werden, dass eine Verschiebung der Isotopenzusammensetzung zu tieferen Werten beobachtet werden kann. Diese wird die Signatur der Isotopenzusammensetzung des Nitrats zu Beginn der Reaktion tragen, so dass daraus die gesamt-haft denitrifizierte Nitratfracht quantifiziert werden kann. Damit sollte es möglich sein, die Menge reduktiv umgesetzten Nitrats in zwei Fluxen aufzuteilen, in jenen der Nitrat-Ammonifikation und in jenen der Denitrifikation.

4. Methoden

In den nachfolgenden Teilkapiteln werde ich die Aufbereitungs- und Messmethoden kurz erläutert, die zur Erstellung der in Kapitel 5.2. präsentierten Tiefenprofile der Nitratkonzentrationen und der dazugehörigen Stickstoffisotopenzusammensetzungen so wie der Isotopenzusammensetzung des molekularen Stickstoffs notwendig sind. Bei der Bestimmung der Nitratkonzentration handelt es sich um eine schon lang erprobte photometrische Messung eines mit Nitrat gebildeten Chromophoren (Institut für Wasserwirtschaft, 1971). Das zur Messung der entsprechenden Isotopenzusammensetzung angewandte Aufbereitungs- und Messverfahren mit Hilfe von Ionentauschersäulen und Elementaranalysator ist hingegen erst jüngst entwickelt und beschrieben worden (Silva, 2000) und wird hier in einer leicht modifizierten Form angewendet. Die Methode zur Bestimmung des N_2 -Isotopensignals aufgrund der massenspektrometrischen Analyse eines mit dem Wasser in Austausch stehenden, ursprünglich stickstofffreien Helium-Probeüberstands wird zur Beantwortung der in dieser Arbeit formulierten Fragestellungen erstmals angewendet und ist aus diesem Grund bis anhin nicht beschrieben worden.

4.1. Messungen der Nitratkonzentrationen

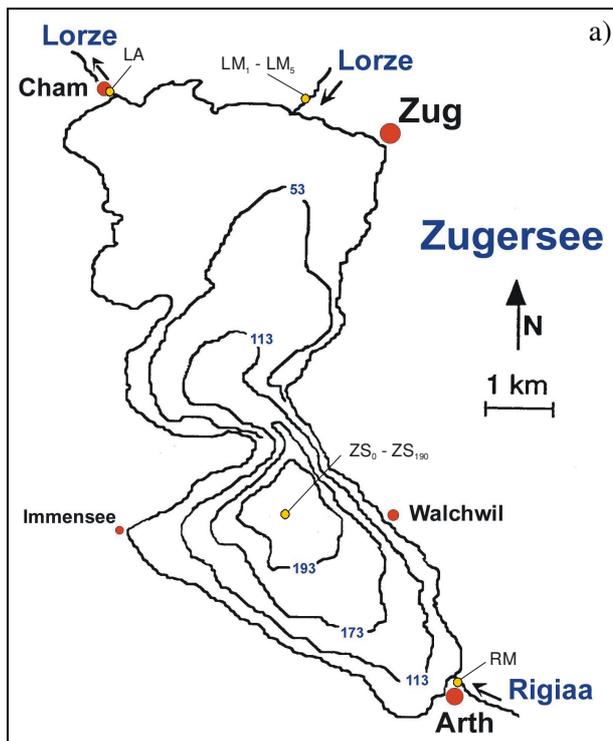
Die nachfolgend präsentierte Methode zur Bestimmung der Nitratkonzentration in Wasser ist eine schon lang erprobte und gut beschriebene Messtechnik. Die grösste Problematik ist die mikrobielle Aktivität, die in natürlichen Wasserproben weiter fortlaufen kann und dadurch zur Verfälschung der Resultate führen kann. Dies kann verhindert werden, indem die Biomasse unmittelbar nach Entnahme des Wassers aus der Probe gefiltert wird und die Proben bis zu den Messungen kalt gelagert werden.

4.1.1. Kalibration

Zur Erstellung einer Eichgeraden werden 6 Stammlösungen mit NO_3^- -Konzentrationen von $0\mu M$, $3.5\mu M$, $7.1\mu M$, $14.3\mu M$, $21.4\mu M$, $35.7\mu M$ und $42.9\mu M$ hergestellt und gemäss der nachfolgend dargelegten Messprozedur analysiert. Die gemessenen Lichtabsorptionsintensitäten (x) können dann in Abhängigkeit der bekannten Molaritäten (y) der Standards durch eine Regressionsgerade $y = 83.716x - 0.1869$ approximiert werden.

4.1.2. Probenahme

Zur Erstellung des Tiefenprofils werden am 4. Dezember 2000 mit Hilfe einer 5-Liter-Schöpfflasche der Firma Hydro-Bios an der tiefsten Stelle des Zugersee-Südbeckens 15 Proben ($ZS_0 - ZS_{190}$) aus den Indices entsprechenden Tiefen (Abbildung 13 b)) genommen. Die hermetische Schöpfflasche ermöglicht durch einen von der Wasseroberfläche auslösbaren Schliessmechanismus, ein Probevolumen von fünf Litern von tieferen Gewässerbereichen ohne Austausch mit den darüber liegenden Wassermassen an die Oberfläche zu transportieren. Zusätzlich werden eine Probe aus der Rigiab (RM), fünf aus dem Lorzezufluss ($LM_1 - LM_5$) und eine aus dem Abfluss der Lorze (LA) entnommen. Die Proben aus der Lorzemündung werden schon im Vorfeld der Messkampagne genommen, um damit die Präzision der Messprozedur der $\delta^{15}N-NO_3^-$ -Messung zu bestimmen. Diese Wasser werden mit einer Probenahmestange jeweils aus einem gut durchströmten Flussbereich des Gewässers entnommen. Es werden jeweils 2 bis 4 Liter Probe in 2-Liter-Plastikflaschen abgefüllt. Das Probevolumen ist so gewählt, dass ein absoluter Nitratgehalt von über $7\mu mol NO_3^-$ zu erwarten ist.



Nitrat-Totalkonzentrationsmessungen b)			
Kennz.	Tiefe [m]	[NO ₃ ⁻] _{erwart.} [μM]	Probevolum. [L]
ZS ₀	0	29	2
ZS ₃₀	30	28	2
ZS ₆₀	60	36	2
ZS ₈₀	80	35	2
ZS ₉₀	90	33	2
ZS ₁₀₀	100	33	2
ZS ₁₁₀	110	32	2
ZS ₁₂₀	120	31	2
ZS ₁₃₀	130	31	2
ZS ₁₄₀	140	30	2
ZS ₁₅₀	150	28	2
ZS ₁₆₀	160	25	2
ZS ₁₇₀	170	19	2
ZS ₁₈₀	180	12	2
ZS ₁₉₀	190	3	4
RM	0	30	2
LA	0	30	2
LM ₁ - LM ₅	0	30	2

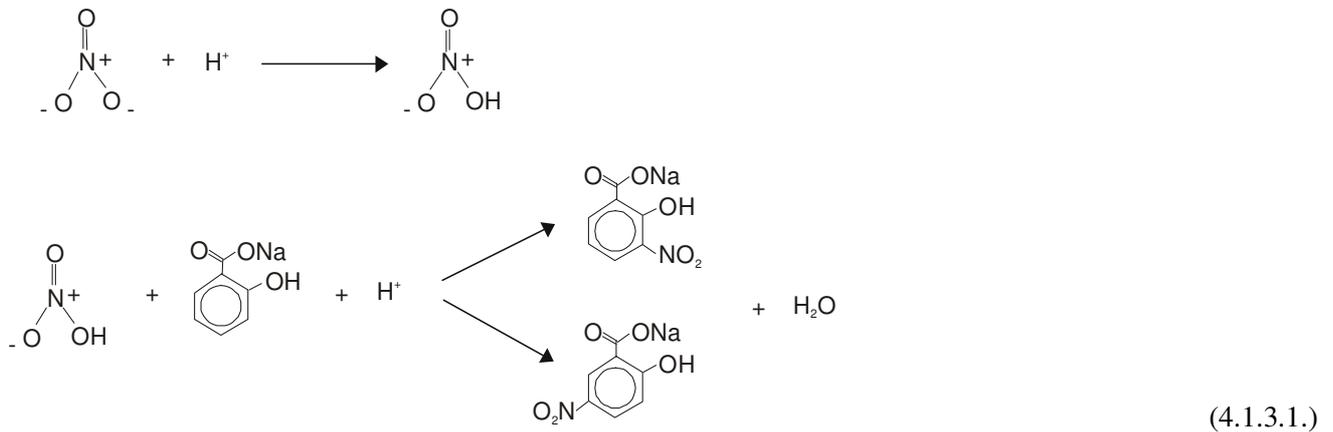
Abbildung 13: a) Probeentnahmestellen in Zugersee-Südbecken ZS₀ bis ZS₁₉₀, in der Rigiara RM, der Lorzemündung LM₁ bis LM₅ und in deren Abfluss LA. b) Wasserentnahmetiefen, erwartete NO₃⁻-Konzentration und Probevolumen der jeweiligen Messungen.

Alle Proben werden innerhalb von 5 Stunden mit einer Whatman 0.45μm Cellulose-Acetat-Membrane filtriert, um die darin enthaltene Biomasse und allfällige Partikel zu entfernen. Danach werden die Proben über Nacht bei 2 – 5°C aufbewahrt.

4.1.3. Probeaufbereitung

Zur Bestimmung der Nitratkonzentration wird das Nitrat mit Natriumsalicylat zu 3- oder 5-Nitrosalicylsäure umgesetzt. Aus der Reaktion geht ein konjugierter Chromophor, bestehend aus den π-Elektronen des Aromaten und der Carboxylgruppe und den nicht-bindenden Elektronen der Nitro- und der Alkoholgruppe hervor. Dessen maximaler Lichtabsorption liegt bei 420nm. Dessen Konzentration kann so bei dieser Wellenlänge kolorimetrisch bestimmt werden (Institut für Wasserwirtschaft, 1971).

Für dieses Verfahren werden jeweils 5mL der genommenen Proben in einen 250mL Erlenmeyerkolben gegeben und mit 0.5mL 0.5%-iger Natriumsalicylat-Lösung versetzt. Da die angestrebte Reaktion nur in stark saurem Milieu abläuft, wird das Gemisch zuerst während etwa 24 Stunden bei 65°C eingedampft. Nach dem Abkühlen gibt man dem Nitrat-Natriumsalicylat-Salz 0.5mL konzentrierte Schwefelsäure hinzu und lässt die Lösung bei gelegentlichem Umschwenken während etwa 10 Minuten stehen. Dabei reagiert Nitrat mit den überschüssigen Protonen der Schwefelsäure (H₂SO₄: pK_s = -3) zu Salpetersäure (HNO₃: pK_s = -1). Diese substituiert durch einen elektrophilen aromatischen Angriff durch die auf dem Stickstoff lokalisierte partielle positive Ladung den Wasserstoff in meta-Stellung zur Carboxylgruppe (-COONa als starker σ-Akzeptor dirigiert in meta, -OH dagegen als σ-Donor bewegt den elektrophilen Drittsubstituenten in ortho- und para-Stellung), wobei ein Wassermolekül abgeschieden wird:



Danach wird das Gemisch mit 46mL H₂O und 3.5mL einer Natronlauge-Seignette-Lösung (NaOH 10M und Kaliumnatriumtartrat 0.18M) neutralisiert. Die Lösung wird während 10 Minuten gut gemischt, um eine vollständige Reaktion allen gelösten Nitrats mit dem Natriumsalicylat sicherzustellen. Dabei färbt sich die Lösung gelblich.

4.1.4. Analyse im Photometer

Diese Gelbfärbung wird dann bei einer Wellenlänge von 420 nm in einem Spektrometer der Marke U 2000 Hitachi mit einer 10cm-Cuvette photometrisch detektiert und mit Hilfe der oben ermittelten Extinktion/Konzentration-Beziehung in die entsprechende Gesamtnitratkonzentration umgerechnet.

4.2. Messungen der Nitratisotopen

Die nachfolgend präsentierte Methode zur Bestimmung der Isotopensignale im Nitrat ist eine jüngst entwickelte, gut beschriebene Aufkonzentrierungs- und Messtechnik. Die grösste Problematik ist wie bei der Nitratkonzentrationsmessungen die mikrobielle Aktivität. Diese wird auch in diesem Experiment durch sofortiges Abfiltrieren der Biomasse und durch kalte Lagerung unterdrückt. Des weitern entsteht bei der Probeaufbereitung ein äusserst geringfügiger Fehler dadurch, dass sich die beiden Stickstoffisotopen physikalisch nicht absolut identisch verhalten. Dieser ist jedoch im Vergleich zu anderen, arbeits- und messtechnisch bedingten Fehlerquellen vernachlässigbar.

4.2.1. Kalibration

Zur Bestimmung der Gerätepräzision und der Messgenauigkeit werden jeweils 3 Proben drei verschiedener Standards gemäss der unter Kapitel 0. ausgeführten Methodik gemessen. Dazu dienen Feststoffproben mit 0.4 mg KNO₃ (IAEA-NO-3; $\delta^{15}\text{N} = +4.7\text{‰}$), 0.3 mg (NH₄)₂SO₄ (USGS-26; $\delta^{15}\text{N} = +53.7\text{‰}$) und 0.1 mg Harnstoff (EA-UREA1; $\delta^{15}\text{N} = -1.46\text{‰}$). Ebenso werden zur Bestimmung der methodischen Präzision im Vorfeld der eigentlichen Messungen 5 Wasserproben aus der Lorze bei deren Mündung in den Zugersee genommen (LM:1 – LM:5). Diese Proben werden gemäss der unter Kapitel 4.2.3. – 4.2.6. dargelegten Prozedur aufkonzentriert und gemessen. Es ergibt sich somit eine absolute Gerätepräzision von 0.151‰, eine methodische von 0.205‰ und eine absolute Messgenauigkeit von 1.28‰.

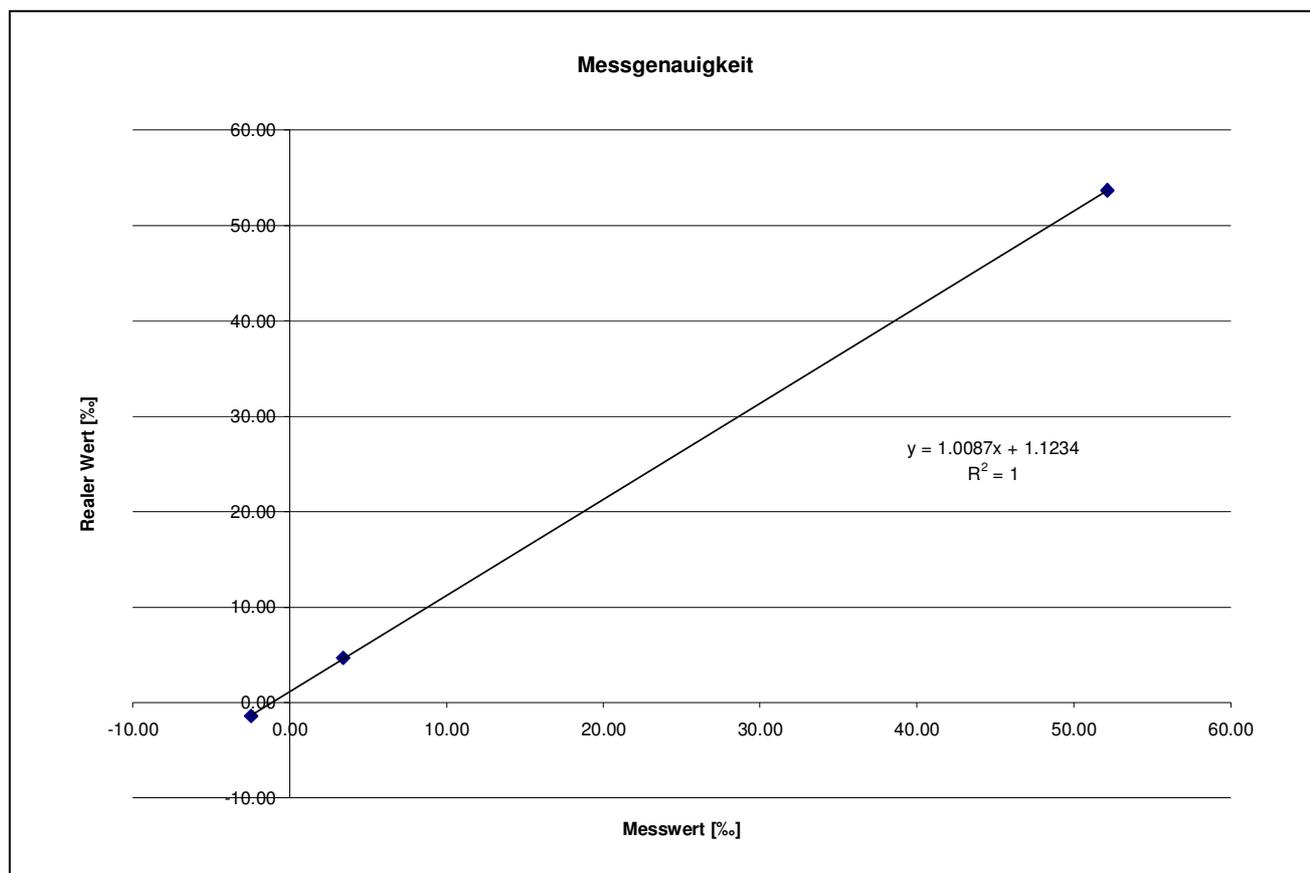


Abbildung 14: Korrelation der Messwerte mit den realen Isotopenzusammensetzung der Standards IAEA-NO-3 ($\delta^{15}\text{N} = +4.7\text{‰}$), USGS-26 ($\delta^{15}\text{N} = +53.7\text{‰}$) und EA-UREA1 ($\delta^{15}\text{N} = -1.46\text{‰}$).

4.2.2. Probenahme

Zur Messung der Isotopensignale bei Nitrat werden von den selben Wasserproben, wie in Kapitel 4.1.2. beschrieben, nach der Entnahme des Messvolumens zur Bestimmung der Nitratkonzentration die restlichen knapp 2, bzw. 4 Liter verwendet. Die Resultate der Isotopenzusammensetzung beziehen sich dem gemäss auf genau dasselbe Nitrat.

4.2.3. Aufkonzentrierung auf den Ionentauschersäulen

Bevor die Nitratproben auf die Ionentauschersäulen gebracht werden, müssen letztere mit 2mL CaCl₂ 1.25M konditioniert werden. Danach werden die Säulen und Schläuche mit etwa 10mL destilliertem Wasser gespült. Erst dann kann man die Proben mit einer Geschwindigkeit von etwa 250mLh⁻¹ über die Ionentauschersäulen der Marke „Poly-Prep 100 – 200 mesh“ der Firma Bio-Rad Laboratories fließen lassen (Silva, 2000). Die mit dem Nitrat beladenen Säulen werden am Schluss noch jeweils zweimal mit destilliertem Wasser gespült und mit einem zurückbleibenden Wasserüberstand verschlossen. In der Form werden sie wiederum bei 2 bis 5°C aufbewahrt.

4.2.4. Elution von den Ionentauschersäulen

Das Nitrat wird mit 15mL HCl 3M eluiert, wobei die Salzsäure in jeweils 1 – 2mL zudosiert wird, um eine möglichst homogene Reaktion ohne starke CO₂-Entwicklung zu gewährleisten. Dabei läuft folgende Ionenaustauschreaktion ab:



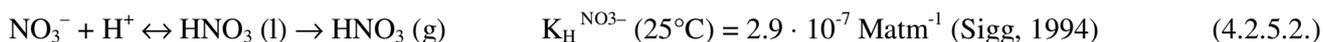
Zum Schluss werden die Säulen noch jeweils zweimal mit 10mL destilliertem Wasser gespült, so dass die Nitrationen optimal ausgewaschen werden. Auf Grund der hohen Cl⁻-Konzentration in der flüssigen Phase der Säulen liegt das Komplexierungsgleichgewicht auf der Seite des Chlorids. Auf diese Weise ist es möglich, mindestens 85 – 95% der anfangs im Wasser gelösten NO₃⁻-Ionen von der festen Phase des Ionentauschers wieder zu eluiert, wobei dadurch keinerlei Fraktionierung der Isotopenspezies erfolgt (pers. Angaben Lehmann).

4.2.5. Neutralisierung der Salpetersäure

Um das Silbernitrat von den überschüssigen Chloridionen zu trennen, werden der Lösung bei kontinuierlichem Rühren 6.5g gewaschenes Silberoxid¹⁸ zugegeben:



Dabei wird sich die anfangs klare Lösung zuerst rosa verfärben und dann eine milchige Suspension bilden. Das Silberoxid wird so lange zugegeben, bis ein pH von 5.3 – 5.6 erreicht ist. Die in der Salzsäure enthaltene Salpetersäure ist mit einem Siedepunkt von 83°C relativ flüchtig (Lide, 2000):



¹⁸ Um Silberoxid zu waschen, füllt man den Inhalt einer neuen Ag₂O-Flasche gleich nach dem Öffnen in etwa 500mL destilliertes Wasser (nanopure) und rührt um. Danach lässt man das Silberoxids absinken und dekantiert das destillierte Wasser. Dieser Vorgang wird mindestens 20 mal wiederholt. Beim letzten Mal Dekantieren wird mit Hilfe eines Szintillation-Röhrchens der NO₃⁻-Gehalt des gewaschenen Ag₂O bestimmt (nach Tracy). Liegt dieser unter 0.1mgL⁻¹ kann das restliche destillierte Wasser dekantiert werden, und das Silberoxid während eines Tages bei ca. 250°C vollständig getrocknet werden. Das so gewonnene gewaschene Ag₂O wird in eine Amber-Flasche umgefüllt und als solches gekennzeichnet.

Aus diesem Grund sollte während der Neutralisierung der Salpetersäure (exotherme Reaktion) mit stetem Umrühren und langsamem Zudosieren gewährleistet werden, dass sich die Lösung nicht all zu stark erwärmt. Danach wird die Lösung möglichst vollständig durch einen Whatman 1-Filter in ein dunkel gefärbtes 50mL-Glasfläschchen gebracht. Dabei wird das ausgefällte Silberchlorid im Filterpapier zurückgehalten. Die dunkle Färbung des Glasfläschchen garantiert, dass die Silbernitratlösung während dem weiteren Verlauf des Experiments vor Licht geschützt ist und somit kein photolytischer Zerfall des Silbernitrats stattfinden kann. Die Fläschchen werden dann mit Parafilm und Klebstreifen verschlossen, wobei der Parafilm entlang des Glasrandes mit einer Nadel perforiert wird. Danach werden die Proben zuerst bei -21°C eingefroren und bei etwa -59°C und einem Unterdruck von 0 – 10mmHg während zweier Tage gefriertrocknet.

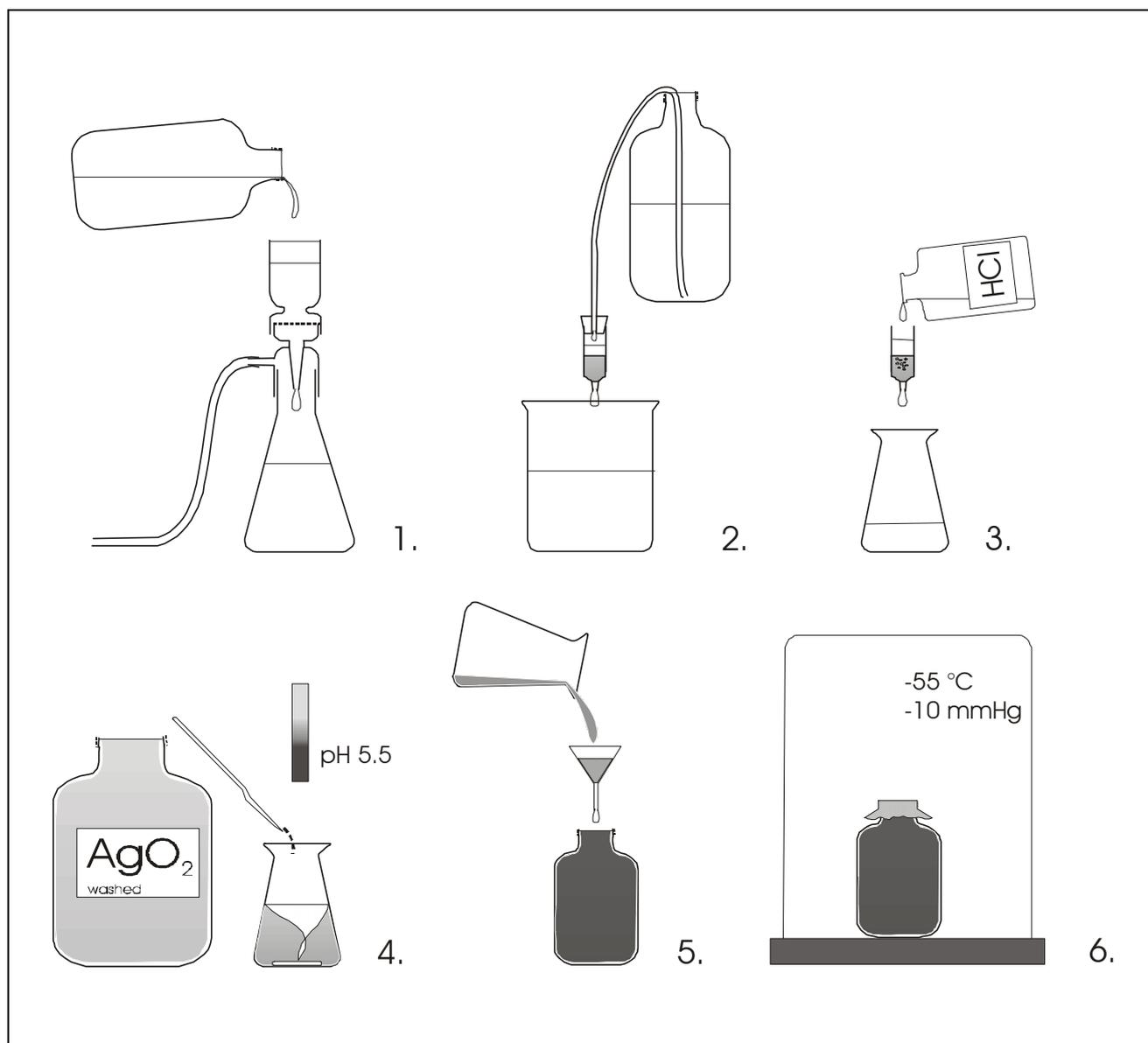


Abbildung 15: Aufbereitung der Wasserproben für die $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ -Messungen: 1. Abfiltrieren der Biomasse 2. Aufkonzentrieren des Nitrats auf einem Ionenaustauscher, 3. Eluieren des am Ionenaustauscher komplexierten Nitrats mit konzentrierter Salzsäure, 4. Neutralisieren der Salpetersäure mit Silberoxid, 5. Abfiltrieren des Silberchlorids und Einfüllen der Silbernitratlösung in ein lichtundurchlässiges Fläschchen und 6. Gefriertrocknen des Silbernitrats.

4.2.6. Reduktion im Elementaranalysator und Analyse im Massenspektrometer

Das so gewonnene Silbernitratsalz wird auf 4 Dezimalstellen genau eingewogen und in 4 x 9mm Zinnkapseln verpackt. Eine solche Probe sollte 6 – 10µmol Nitrat enthalten (Silva, 2000), was 1.02 – 1.7mg AgNO₃ entspricht. Die Zinnkapseln werden nach dem Einwiegen nochmals auf 4 Stellen genau gewogen und dann in den Verbrennungsofen des Elementaranalysators der Marke „NC 2500“ der Firma Thermo Quest CE Instruments eingeführt (~1100°C), wo das NO₃⁻ zu gasförmigem NO_x verbrannt wird. Die daraus entstehenden Stickstoffoxide werden dann mit Helium als Trägergas an einer elementaren Kupfersäule vollständig zu N₂ reduziert.

Der so generierte Stickstoff wird dann direkt in einen Massenspektrometer der Marke „Iso Prime“ der Firma Micromass eingeführt und quantitativ auf dessen relative Isotopenzusammensetzung $\delta^{15}\text{N}$ analysiert.

4.3. Messungen der molekularen Stickstoffisotopen

Die nachfolgend präsentierte Methode zur Bestimmung der Isotopensignale beim gelösten molekularen Stickstoff ist eine im Rahmen dieser Arbeit erstmals erprobte und aus diesem Grund bis anhin in der Fachliteratur nicht beschriebene Messtechnik. Das überwiegende Problem des Verfahrens ist die mögliche Kontamination der Proben mit atmosphärischem Stickstoff während der Probenahme. Dieser Fehlerquelle wird entgegengewirkt, indem das Wasser immer möglichst aus jenen Bereichen der Probenahmegefäße entnommen werden, die einen minimalen Kontakt mit der Luft haben. Des weitern können mikrobielle Aktivität nach Abfüllen der Probe und ein unterschiedliches physikalisches Verhalten der untersuchten Stickstoffisotope beim Einstellen des Phasengleichgewichts zu Fehlern führen. Diese sind die jedoch aus den selben Gründen wie bei der vorhergehenden Isotopenbestimmungsmethode vernachlässigbar.

4.3.1. Präparieren der Probenahmebehälter

Für die Messung der Phasengleichgewichtskonzentration des in Gasphase gegangenen molekularen Stickstoffs benötigt man N₂-freie Probenahmebehälter, die gleichzeitig die sofortige Sterilisierung der Wasserproben garantieren. Im folgenden Text werden diese luftdicht verschliessbaren Probenahmebehälter der Marke „Labco Exetainer 100 x 15.5mm non-evacuated“ der Firma LABCO, Fassungsvermögen von 12mL, als Hermetik-Röhrchen bezeichnet. In einem ersten Schritt ihrer Präparierung werden den Hermetik-Röhrchen etwa 100 mg Natriumhydroxid beigegeben und danach mit einem luftdichten Septum verschlossen. Damit wird der pH der später eingefüllten natürlichen Wasserprobe erwartungsgemäss über 13 angehoben, was zum Absterben der in der Probe enthaltenen Biomasse führt.

Damit die Wasserproben möglichst kurze Zeit in direktem oder indirektem Austausch mit atmosphärischem Stickstoff stehen und damit der im Wasser gelöste molekulare Stickstoff optimal in Gasphase gehen kann, müssen die Hermetik-Röhrchen möglichst frei von molekularem Stickstoff sein. Zu diesem Zweck werden sie vor der Probenahme 20 mal mit Helium gespült und nachfolgend evakuiert. Nach dem letzten Mal evakuieren werden die Hermetik-Röhrchen mit einem Heliumüberdruck von 0.1bar gefüllt.

4.3.2. Kalibration

Zur Bestimmung der methodischen Präzision werden von jedem Wasser jeweils fünf Proben genommen. Dadurch kann über den gesamten Messbereich ein Konfidenzintervall von $\pm 0.26\%$ berechnet werden. Das Wasser der Rigiaa und jenes aus der Trinkwasserleitung sollten im vollständigen Austausch mit der Atmosphäre stehen. Damit können die Isotopenzusammensetzungen dieser Wasserproben für die Bestimmung der N_2 -Isotopenverschiebung der anderen Proben als atmosphärischen Standard $\delta^{15}N-N_2^{Atmosph.}$ angenommen werden. Durch die Subtraktion des Mittelwerts dieser 10 Messungen können so die Messwerte der anderen Wasserproben auf Null kalibriert werden.

4.3.3. Probenahme

Die Proben zur Bestimmung der Stickstoffisotopenzusammensetzung des gelösten molekularen Stickstoffs werden am 5. Februar 2001 an den selben Stellen und aus den selben Tiefen wie in Kapitel 4.1.2. beschrieben entnommen. Beim Umfüllen des Wassers aus der Schöpfflasche in die Hermetik-Röhrchen wird darauf geachtet, dass der Kontakt der Proben mit der Atmosphäre möglichst gering ist. Zu diesem Zweck lässt man das Wasser mit Hilfe eines Plastikschauchs in den unteren Bereich einer 2-Liter-Glasflasche fließen und lässt diese mit einem zusätzlichen halben Liter Wasser überlaufen.

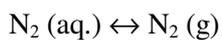
Danach wird mit Hilfe einer 60mL-Plastikspritze und einem darauf aufgesetzten Plastikschauch die Probe wiederum aus dem unteren Bereich der Flasche entnommen, wobei darauf geachtet wird, dass das Probewasser möglichst wenig durchmischt wird. Dies ist am besten zu bewerkstelligen, wenn man den Plastikschauch von Beginn des ganzen Probeentnahme-Prozedere an bei der Öffnung der Flasche fixiert.

Von diesem Wasser werden dann mit einer sterilen Nadel der Marke „Microlance 3“ etwa 6mL in ein Hermetik-Röhrchen eingespritzt. Damit sind die Hermetik-Röhrchen zur Hälfte mit Wasser gefüllt. Dabei wird das Wasser schon ausserhalb des Röhrchen langsam aus der Spritze gepresst, und erst nach Verwerfen des ersten Viertels des gesamten Spritzenvolumens wird die Nadel durch das Septum gestossen. Dabei wird der im Hermetik-Röhrchen entstehende Überdruck durch vorheriges Einführen einer weiteren Nadelspitze in den Innenraum des Hermetik-Röhrchen ausgeglichen und zugleich durch Zuhalten der Nadel vor Einführen der Probe das Eindringen atmosphärischen Stickstoffs in den Probeüberstand verhindert. Auf diese Weise werden so rasch als möglich weitere vier Hermetik-Röhrchen mit jeweils 6mL Probe der gleichen Spritzenfüllung abgefüllt, wobei der Ausfluss des Wassers aus der Spritze nie nachlassen darf. Die Spritze wird vor jeder Fünferserie erst einmal mit dem Wasser der nachfolgenden Probe gespült. Ebenso werden die sterilen Nadelspitzen nach jeder Probewasserserie ausgewechselt. Damit wird eine Verunreinigung der Proben mit Wasser aus anderen Seetiefen verhindert.

Auf diese Weise hat das später zu analysierende Wasser während der gesamten Probenahme keinerlei direkten Kontakt mit der Luft. Zudem kann davon ausgegangen werden, dass die Umfüllzeit von der Schöpfflasche bis in die Hermetik-Röhrchen so kurz ist, dass kein fehlerrelevanter Diffusionsflux molekularen Stickstoffs aus der Atmosphäre in die Wasserprobe stattfinden kann. Die Proben werden über Nacht bei Raumtemperatur aufbewahrt.

4.3.4. Einstellen des Phasengleichgewichts

Zur Bestimmung des N_2 -Isotopensignals des Probeüberstands wird einzig der in Gasphase gehende Anteil des im Wasser gelösten molekularen Stickstoffs verwendet. Zum Erreichen des Phasengleichgewichts werden die Hermetik-Röhrchen bei Zimmertemperatur heftig geschüttelt und danach nochmals etwa eine Viertelstunde stehen gelassen. Dabei stellt sich folgendes Phasengleichgewicht ein:



$$K_{\text{H}}^{\text{N}_2}(25^\circ\text{C}) = 6.61 \cdot 10^{-4} \text{Matm}^{-1} \text{ (Sigg, 1994)}$$

(4.3.4.1.)

Bei einer Sättigungskonzentration von 5.16mM gelöstem molekularem Stickstoff im Probenwasser und einem Gasphasen-, bzw. Flüssigphasenvolumen von etwa 6mL ist nach Einstellen des Phasengleichgewichts in der Gasphase des gesamten Probeüberstands mit einem maximalen N_2 -Reservoir von $5 \cdot 10^{-7}$ mol, bzw. mit einer N_2 -Partialdruck von $2.08 \cdot 10^{-3}$ atm zu rechnen.

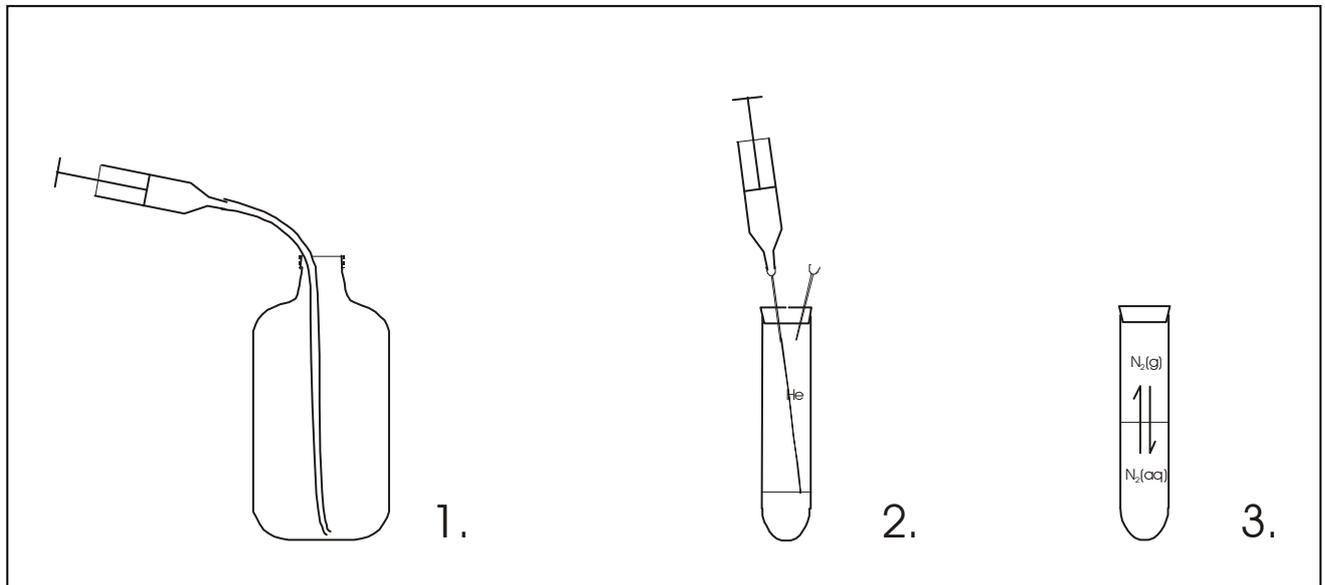


Abbildung 16: Aufbereitung der Wasserproben für die $\delta^{15}\text{N}\text{-N}_2$ -Messungen: 1. Entnehmen der Wasserprobe aus dem unteren Bereich der Glasflasche 2. Injizieren der Probe in ein mit Helium gefülltes Hermetik-Röhrchen und 3. Einstellen des Phasengleichgewichts bei Raumtemperatur.

4.3.5. Auftrennung im Gaschromatographen und Analyse im Massenspektrometer

Der Probeüberstand wird danach in den Gaschromatographen der Marke „Multiflow“ der Firma Micromass mit einer 2.4m langen Säule der Marke „Mol. Sieve“ der gleichen Firma eingeführt und nach den darin enthaltenen Gasen aufgetrennt. Mit Hilfe einer Einspritzschleuse wird der N_2 -Pig dann in den Massenspektrometer der Marke „Iso Prime“ der Firma Micromass eingeführt und quantitativ auf seine Isotopenzusammensetzung analysiert. Es werden pro Wasserprobe drei Gasproben bestimmt.

Bei den in dieser Studie präsentierten Messwerten der N_2 -Isotopenzusammensetzung konnte dieser letzte Schritt der beschriebenen Methodik aufgrund des Auftretens eines unerwarteten Lecks in der Messapparatur des Gaschromatographen erst fünf Tage nach Abfüllen der Proben in die Hermetik-Röhrchen erfolgen. Dadurch besteht eine erhöhte Wahrscheinlichkeit einer systematischen Kontamination der Proben mit atmosphärischem Stickstoff aufgrund ungenügender Abdichtung der Hermetik-Röhrchen.

5. Resultate

In den nachfolgenden Teilkapiteln werde ich einerseits Tiefenprofile verschiedener physikalischer und chemisch-mikrobiologischen Parameter der Jahre 1985 und 1993 präsentieren, die aufgrund von Messungen im Rahmen eines durch den Kanton Zug durchgeführten Langzeitmonitorings des Zugersee-Südbeckens erhoben worden sind. Bei den Untersuchungsperioden der zwei ausgewählten Jahren scheint es sich aufgrund der in jeder Beziehung äusserst unterschiedlichen Tiefenprofile um zwei Extremsituationen zu handeln. Dies wird einen gewissen Eindruck über die möglichen jährlichen Fluktuation der physikalisch-chemischen Parameter des Untersuchungssystems geben. Danach werde ich die Resultate der Messungen der tiefenspezifischen Nitratkonzentrationen und der dazugehörigen Isotopensignale vorstellen, die ich im Dezember 2000 im Zugersee-Südbecken aufgenommen habe. Ebenso werde ich die Resultate der Messungen der tiefenspezifischen Isotopenzusammensetzungen des im Wasser gelösten molekularen Stickstoffs präsentieren, die von Messungen vom Februar 2001 stammen. Diese Messwerte werde ich abschliessend anhand einiger überschlagsmässiger Rechnungen auf ihre Konsistenz mit der in Kapitel 2.2. dargelegten Theorie prüfen. Auf diese Weise wird es möglich sein, zu verstehen, aufgrund welcher Konstellation der unabhängigen Systemvariablen die gemessenen Isotopensignale zustande gekommen sind. Dabei stehen Parameter, welche die Ausbildung des Isotopensignals nachhaltig beeinflussen, im Zentrum des Interessens. Dies sind vorwiegend die Transfergeschwindigkeit des Nitrats aus dem Wasser zu den Denitrifikanten in den zwei Kompartimenten freier Wasserkörper und Sediment und der vermutlich kompartimentspezifische Fraktionierungsfaktor.

Bevor ich diese tiefenspezifischen Parameter präsentiere, ist es sinnvoll, die verschiedenen Ausdrücke zu erläutern, die in folgenden Teilkapiteln verwendet werden. Diese Begriffe sollen so einen konkreten Bezug zum Zugersee-Südbecken als System bekommen. Man kann einen See vertikal entweder nach physikalischen oder nach chemisch-mikrobiologischen Kriterien aufteilen. Diese zwei Zonierungssysteme werden nun nachfolgend dargelegt.

Das eigentliche Charakteristikum des Zugersee ist die Meromixis. Dies bedeutet für die knapp 200m tiefe Wassersäule, dass einzig die oberste, etwa 60m tiefe Schicht zweimal jährlich vollständig durchmischt wird. Dies geschieht jeweils im Herbst und im Frühling, wenn die Wassersäule aufgrund der sehr geringen Temperaturgradienten wenig stabil geschichtet ist. Die Zonierung nach physikalischen Parametern bezieht sich auf die sommerliche Stratifizierung und die vollständige Durchmischungstiefe, bzw. die Lichteinstrahlungstiefe der Wassersäule. Hier wird unterschieden in Epilimnion und Hypolimnion. Das Epilimnion, die oberste, etwa 20m tiefe Schicht, wird während des gesamten Jahrs turbulent durchmischt. Das Hypolimnion, das unterhalb 60m Tiefe beginnt, bleibt permanent stabil geschichtet. Dazwischen liegt eine Wasserschicht, die jeweils zweimal jährlich durchmischt wird und als die winterliche untere Ausdehnungsgrenze des Epilimnions betrachtet werden kann. Diese physikalischen Unterschiede schlagen sich in der Chemie und der damit gekoppelten Mikrobiologie nieder. Die zweite Klassifizierungsweise richtet sich nach dem mikrophysiologischen Systemparameter der planktischen oder mikrobiellen Energiegewinnung. Einerseits ist da in der obersten Zone das Licht, in den tieferen Schichten das Elektronenpotential von in Redoxreaktionen umgesetzten Substraten der determinierende Faktor.

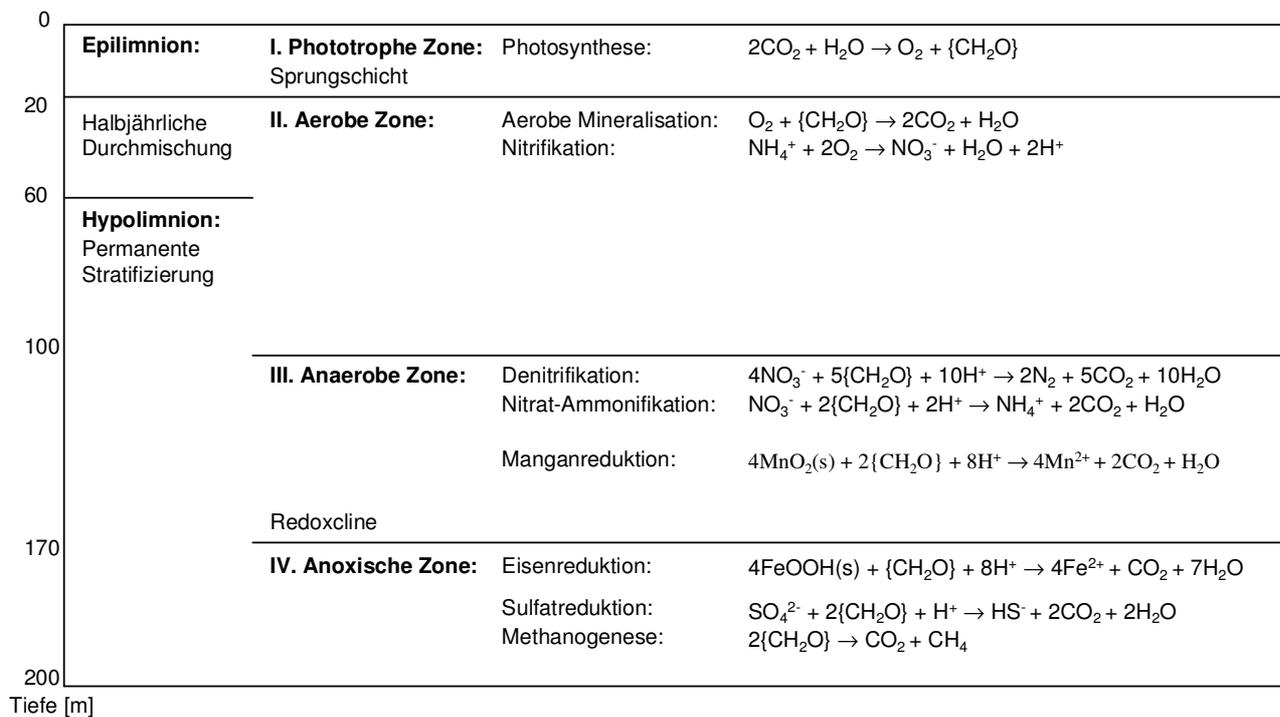
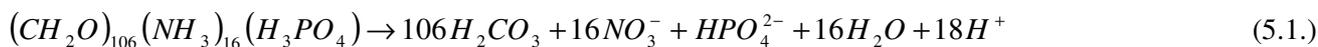


Abbildung 17: Tiefenzonierung des Zugersee-Südbeckens mit den entsprechenden, mikrobiell mediierten Redoxreaktionen (Sigg, 1994).

Im Epilimnion wird die einfallende Lichtenergie vorwiegend durch Grünalgen, in tieferen Lagen aber auch durch Cyanobakterien genutzt, um Kohlendioxid zu organischem Kohlenstoff zu assimilieren. Aufgrund der vorherrschenden, zur autotrophen Biomasseproduktion befähigten Algen und Cyanobakterien wird diese Wasserschicht gemäss der Klassifizierung nach Energiequellen auch als phototrophe Zone bezeichnet. Ihr Nährstoffgehalt bestimmt die Nettoproduktion organischen Kohlenstoffs. Bei zu hoher Nettoprimärproduktion fallen grosse Mengen toter Biomasse an, die in der Folge absinken und mineralisiert werden oder sedimentieren. In dieser Zone finden sich neben dem Plankton auch Mikroorganismen, die ihre Lebensenergie aus der aeroben Mineralisation organischer Materie und anderen sauerstoffreduzierenden Reaktionen wie der Nitrifikation beziehen. Diese Organismen haben aber erst an der Untergrenze des Epilimnions eine massgebliche Wirkung auf die chemische Zusammensetzung des Wassers, da in den oberen Bereichen die turbulente Durchmischung diese Zone sehr effizient homogenisiert. Die im Sommer sehr ausgeprägt erkennbare Grenzschicht zum Hypolimnion wird aufgrund des Übergangs von relativ warmem Wasser zu kälterem, wesentlich dichterem als Sprungschicht bezeichnet.

Unter dieser Grenze ist Licht als Energiequelle nicht mehr vorhanden. Die unterhalb der Sprungschicht lebenden Organismen beziehen ihre Energie einzig aus exergonen Redoxreaktionen. Dem gemäss teilt sich das Hypolimnion entsprechend den in der jeweiligen Tiefe vorherrschenden, chemotrophen Mikroorganismen in drei chemisch unterschiedliche Zonen auf. Die Wassersäule des Hypolimnions ist aufgrund des stark ausgeprägten Salinitätsgradienten permanent stratifiziert. Sie zeichnet sich aufgrund des organischen Kohlenstoffeintrags aus dem Epilimnion und der damit verbundenen biogenen Mineralisation dieses Reduktionsmittels durch eine mehr oder weniger kontinuierliche Abnahme des Reduktionspotentials mit der Tiefe aus. Das Redoxpotential einer jeweiligen Wasserschicht des Hypolimnions ist ausschlaggebend für die Art des Oxidationsmittels, das für die Mineralisation organischer Materie, bzw. für andere chemische Transformationsprozesse zur Generierung von Zellenergie vorzugsweise verwendet wird. Mit dem Reduktionspotential nimmt die Energie, die aus dem reduktiven Umsatz des Oxidanz gewonnen werden kann, gemäss der Redoxsequenz

O₂, NO₃⁻, Mn (IV), Fe (III), SO₄²⁻ und CO₂ ab. Die möglichen Redoxreaktionen werden zum Seegrund hin also immer energieärmer, Zellwachstum wird damit zunehmend langsamer. Das Produkt der Mineralisation ist gemäss der Redfield-Stöchiometrie von Biomasse Carbonsäure, Nitrat, Phosphat, Wasser und freie Protonen, wobei die Weitertransformation dieser Substanzen je nach biologischem und geologischem Umfeld variiert:



Das Elektronenpotential wird in der Bezeichnung aerob, anaerob und anoxisch mit dem Sauerstoffgehalt des Wassers assoziiert. Dem gemäss ist obligat aerobes Leben nur in jenen Wasserschichten möglich, wo die Sauerstoffkonzentration über einem bestimmten physiologischen Grenzwert von etwa 120µM liegt. Diese Konzentration wird im Zugersee-Südbecken in der Regel in 100m Tiefe unterschritten. Darunter wird die anaerobe Zone von fakultativ anaeroben Mikroorganismen besiedelt. Diese können Sauerstoff als Oxidationsmittel auch verwenden oder sind diesem gegenüber zumindest tolerant. Bei zu tiefen Sauerstoffkonzentrationen vermögen sie jedoch auch andere Oxidanzien zur Mineralisierung des organischen Kohlenstoffs zu nutzen. Vertreter dieser Gruppe von Generalisten sind Denitrifikanten, Nitrat-Ammonifizierer und manganreduzierende Mikroorganismen. An der Untergrenze der anaeroben Schicht in etwa 170m Tiefe findet ein markanter Sprung im Redoxpotential statt. Diese elektrochemische Grenze wird als Redoxcline oder Chemocline bezeichnet und liegt bei etwa 10µM (Seok und Jaffé, 1996). Darunter, in der anoxischen Wasserschicht, ist Sauerstoff in den vorliegenden Konzentrationen als Oxidationsmittel nicht mehr verwendbar und ist dem gemäss für die Mikroorganismen physiologisch nicht mehr vorhanden. Damit ist zu erwarten, dass in der anoxischen Zone die Sauerstoffkonzentration bei einem mehr oder weniger konstanten Wert stagniert. Die in dieser Zone lebenden Organismen sind obligate Anaerobier, sie können ausschliesslich in sauerstofffreiem Milieu überleben. Repräsentanten dieses Ökosystems sind eisen- oder sulfatreduzierende und methanogene Bakterien.

5.1. Monitoringprofile 1985 und 1993

Zu Beginn der Präsentation der Tiefenprofile der verschiedenen chemisch-mikrobiell beeinflussten Parametern wie die Sauerstoff-, Nitrat-, Nitrit- und Ammoniumkonzentrationen des Zugersee-Südbeckens der Jahre 1985 und 1993 werde ich hier die Temperatur- und Salinitätsschichtung nochmals tiefergehend darlegen. Das Verständnis der Jahresgänge dieser beiden Variablen lassen Rückschlüsse auf die Verschiedenheit der beiden Zeiträume bezüglich ihrer makroskopischen Umwelteinflüssen wie Klima und Primärproduktion der aquatischen Biomasse und deren Absterben zu.

5.1.1. Temperatur

Der einzige ausschliesslich physikalisch beeinflusste Parameter, die Wassertemperatur der verschiedenen Tiefenzonen des Zugersee-Südbeckens, gibt vorwiegend Auskunft über die Lufttemperaturen, die während den beiden Untersuchungsperioden an der Wasseroberfläche zu verzeichnen waren, und über die vertikale Diffusion der geotherm erwärmten Wassermassen am Grund des Sees. Der Temperaturverlauf hat im Zugersee-Südbecken den bedeutendsten Einfluss auf die Intensität der vertikalen turbulenten Durchmischung der Wassersäule im Winter und damit auf die Nachlieferung atmosphärischen Sauerstoffs in tiefere Wasserschichten. Die Tiefe der turbulenten Durchmischung ist bis zu einem gewissen Grad aus den Daten des vertikalen Temperaturverlaufs erkennbar.

Anhand der saisonalen Temperaturtiefenprofile erkennt man die Aufteilung der gesamten Wassersäule in die zwei physikalisch unterschiedliche Zonen Epilimnion und Hypolimnion, die offensichtlich nur sehr beschränkt in gegenseitigem Austausch stehen. Das Epilimnion ist permanent in Austausch mit der Atmosphäre, das Hypolimnion ist von dieser konstant abgeschlossen.

Auf der einen Seite erkennt man im Epilimnion einen saisonalen Temperaturverlauf. Dieser weist im Jahr 1985 im Monat Juli mit 22°C und im Jahr 1993 im Monat August mit 21°C ein Temperaturmaximum auf. Die wesentlich wärmeren Wetterverhältnisse während den Monaten Juli, August und September des Jahres 1985 im Vergleich zu jenen im Jahr 1993 dürften zu einer markant höheren Primärproduktion in den obersten Wasserschichten des Zugersee-Südbeckens führen. Dies wäre mit einem wesentlich grösseren Masse organischen Stickstoffs bestehend aus Exkrementen und toten Organismen verbunden, die während und nach dieser Periode verstärkter Biomasseproduktion in den tiefer liegenden Seezonen rückgelöst und nitrifiziert werden. Der starke Temperaturabfall an der Sprungschicht bedingt eine markante Zunahme der Dichte und damit auch eine Erhöhung der Stabilität dieser Wassermassen. Dies ist gerade im Zusammenhang mit absinkender Biomasse von grosser Relevanz, da die Dichte der jeweiligen Tiefenzone die Absinkgeschwindigkeit der organischen Materie beeinflusst. Dem gegenüber ist in beiden Jahren die stärkste Auskühlung der Oberflächenwasser jeweils im Februar zu erkennen, im Jahr 1985 bis auf 2.7°C und im Jahr 1993 lediglich bis auf 4.1°C. Das bedeutet, dass der Zugersee in beiden Jahren mindestens eine Periode durchlaufen hat, während denen sich das Oberflächenwasser aufgrund der Dichteanomalie des Wassers vertikal vollständig durchmischt hat und sich diese Zone chemisch homogenisiert hat. Im Jahr 1985 betrifft dies die Monate Januar und März, in denen eine vollständige Durchmischung bis in etwa 30m Tiefe stattfindet. Im Jahr 1993 ist dieser Prozess nur einmal im Januar bis in die Tiefe von etwa 30m zu erkennen, da die Daten des März nicht vorliegen. Es ist aber anzunehmen, dass auch in diesem Jahre eine vollständige Durchmischung des Epilimnions zweimal stattgefunden hat, da das Oberflächenwasser im Monat Februar ebenfalls eine geringere Temperatur aufweist als jenes mit der grössten Dichte, das in nicht übermässig salinen Gewässern 3.98°C kalt ist (Kapitel 2.3.).

Auf der anderen Seite weisen jedoch die Wassermassen unter 100m Tiefe mit weniger als 2% relativen Schwankungen keinerlei Beeinflussung der Wassertemperatur aufgrund saisonalen Wettereinflüssen auf. Dafür erkennt man in dieser Tiefenzone, dem so genannten Hypolimnion, einen leichten Temperaturanstieg zum Seegrund hin. Im Jahr 1985 verläuft dieser von 4.23°C in 100m Tiefe auf 4.53°C über dem Seegrund und im Jahr 1993 von 4.53°C auf 4.57°C. Die relative Schwankung dieser Mittelwerte nehmen von 100m Tiefe bis knapp über dem Seegrund kontinuierlich ab, im Jahr 1985 von 1.84% auf 1.37% und im Jahr 1993 von 1.82% auf 1.06%. Dies weist darauf hin, dass die Stabilität der Wassersäule unter 100m Tiefe zum Sediment hin zunimmt. Dieses Phänomen ist mit der salinitätsbedingten Stabilisierung der tieferen Wasserschichten zu erklären (Kapitel 2.3.). Diese Stabilisierung der Tiefenzonen ermöglicht die Ausbildung eines zum Seegrund hin ansteigenden Temperaturgradienten aufgrund der Erwärmung der sedimentnahen Wassermassen aufgrund des geothermen Wärmeflusses. Der daraus resultierende Temperaturgradient kann den hier vorliegenden Daten zufolge im Jahr 1985 auf $3 \cdot 10^{-3} \text{°Cm}^{-1}$ und im Jahr 1993 auf $4 \cdot 10^{-4} \text{°Cm}^{-1}$ gemittelt werden. Die Auswertung der Septemberprofile der letzten 40 Jahre, die in der Regel eher den unteren Bereich einer Jahresfluktuation angeben, zeigt, dass sich ein positiver Temperaturgradient dieser Grössenordnung seit Mitte der 80-er Jahre eingestellt hat. In den Jahren zuvor sind die Temperaturen in der Regel zum Sediment hin abnehmend, was darauf hinweist, dass zumindest zeitweise auch in den tiefsten Wasserschichten des Zugersee-Südbeckens aufgrund einer weniger stark salinitätsgeschichteten Wassersäule eine verstärkte vertikale, turbulente Durchmischung stattgefunden hat.

Der Bereich zwischen 30 und 100m Tiefe stellt den Übergang zwischen den beiden Hauptzonen Epilimnion und Hypolimnion dar. Diese Zone wird dem zufolge nur gelegentlich bei genügend tiefen Temperaturen und starken winterlichen Sturmereignissen vollständig durchmischt. Ein solches Ereignis führt zu einer chemischen Homogenisierung dieser Tiefenzonen. Ein solches Ereignis ist im Jahr 1985 beispielsweise im Januar zu erkennen, wo sich das Epilimnion mit 4.3°C bis in 100m Tiefe ausdehnt. Dabei kühlt sich die Wasserschicht am Grund des Zugersee-Südbeckens bis auf 4°C ab, was eine verstärkte Durchmischung der gesamten Wassersäule ermöglicht. Dieses Wasser schichtet sich danach erst im Monat Juli wieder in einer Tiefe von 50m Tiefe ein. Das selbe Phänomen, nur zeitlich noch ausgedehnter, erkennt man im Jahr 1993, in dem sich eine für den

Winter übliche Temperaturschichtung mit dem 4.6°C kalten Wasser direkt über dem Seegrund im Februar einstellt und sich dieses Wasser erst Ende Oktober aufgrund der Ausbildung eines Salinitätsgradienten wieder auf einer Tiefe von 80m Tiefe einschichtet. Die Ausbildung einer inversen Temperaturschichtung mit dem 4°C kalten Wasser in mittleren Tiefenschichten ist gekoppelt mit dem saisonal schwankenden Salinitätsgradienten in diesen Seezonen. Geht man davon aus, dass der geotherme Wärmefluss über die Jahre konstant ist, so kann man aufgrund dieser unterschiedlicher Zeiträumen, die benötigt werden für die Aufwärmung der sedimentnahen Wasserschichten, annehmen, dass die Ausbildung eines Salinitätsgradienten während der gleichen Periode in den beiden Jahren unterschiedlich schnell erfolgt. Dem gemäss ist die Gesamtstabilität der Wassersäule in einer bestimmten Tiefe, die sich aus diesen beiden Parametern zusammensetzt, saisonal und auch von Jahr zu Jahr sehr unterschiedlich. Ein Tiefenprofil der vertikalen turbulenten Diffusivität, wie es in Kapitel 2.3. zu sehen ist, stellt folglich auch für die Zonen unter 60m Tiefe nur eine Momentaufnahme dar. Auch Mischprozesse am Seegrund sind also nicht vollständig stationär und konstant, sondern werden ebenso durch momentane Ereignisse und langfristige Trends geprägt.

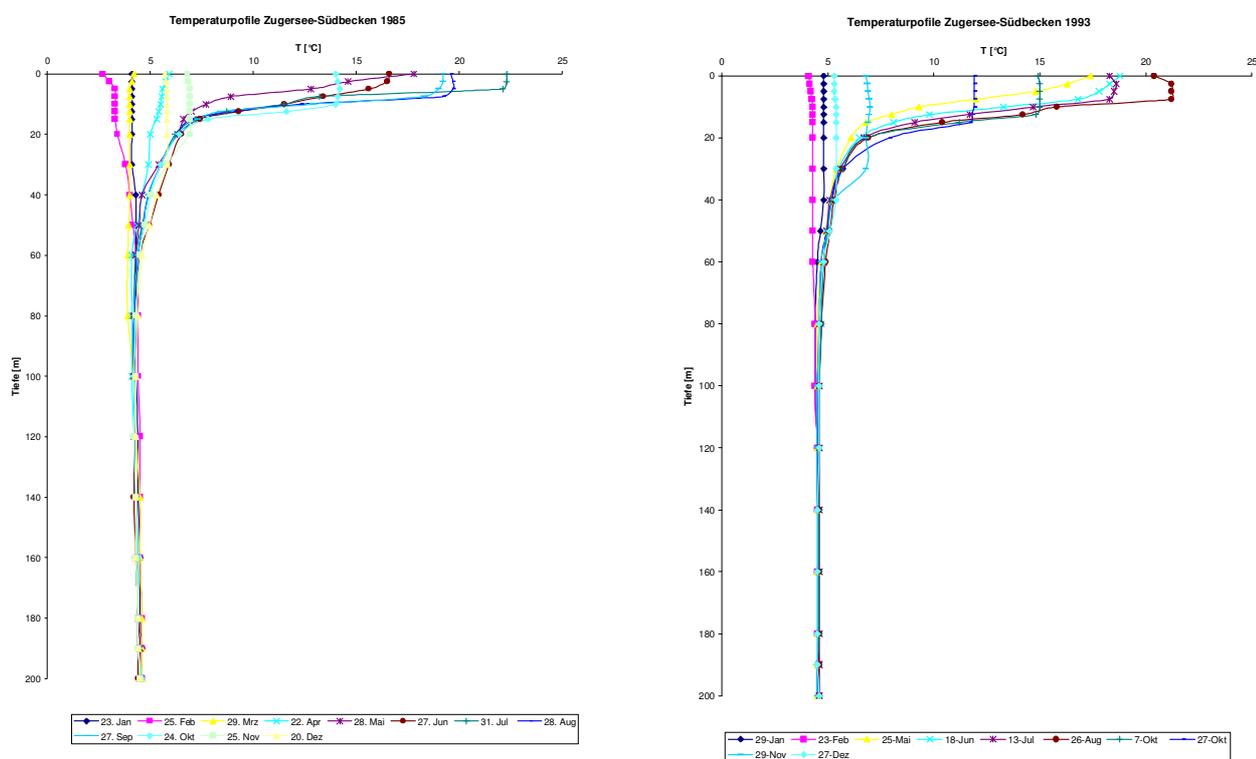


Abbildung 18: Temperaturschichtung 1985 und 1993.

Der Zugensee ist diesen Daten zu folge im Gegensatz zu den meisten anderen Seen dieser Breitengrade, ganzjährig stratifiziert. Dies führt dazu, dass die Wasserzonen unter 100m Tiefe in einem mehr oder weniger stabilen, chemischen Stoffflussgleichgewicht stehen, das einzig aufgrund mikrobiologischer Aktivitäten während der Sommermonate, bzw. aufgrund verstärkter Einträge organischer Materie während und am Ende der sommerlicher Vegetationsperiode fluktuiert.

5.1.2. Salinität

Mit der Leitfähigkeit κ_{20} des Wassers, welche die Konzentration der im Wasser gelösten Ionen¹⁹ wiedergibt, kommt nun der Parameter hinzu, der die Eigenschaft des Zugersee-Südbeckens am stärksten prägt. Die im Wasser gelösten Stoffe stammen einerseits aus dem biogenen Zersetzungsprozess von toter Biomasse und andererseits aus der chemischen Rücklösung des im Sediment gespeicherten Calcits. Dadurch ist es anhand der Salinitätsjahresgänge einerseits möglich, die Intensität der sedimentnahen, mikrobiell mediierten Rücklösung der am Seeboden sedimentierten Mineralstoffe einzuschätzen. Andererseits sollte es aber auch möglich sein, den Zeitpunkt der verstärkten Mineralisation der abgesunkenen phototrophen Biomasse nach deren Absterben und damit die Periode der oberflächennahen, sommerlichen Algenblüten erkennen zu können. Als drittes kann man anhand der Störung des Ionengradienten aufgrund von seeinternen Seiches starke Sturmereignissen erkennen.

Beim Salinitätstiefenprofil des Jahrs 1985, in geringerem Masse aber auch bei jenem des Jahrs 1993, ist zu erkennen, dass sich die Wassersäule nicht nur wie im vorhergehenden Teilkapitel festgestellt wurde, in zwei, sondern viel mehr in drei Tiefenzonen unterteilt. Durch diesen Parameter kommt ein Wasserkörper hinzu, der sich primär durch seine chemische Konstellation von den anderen beiden unterscheidet und der ganz offensichtlich stark durch das Sediment beeinflusst wird. Die drei Wasserschichten können gemäss der eingangs dargelegten Zonierung in Epilimnion, aerober und anaerober Teil des Hypolimnion und anoxische Tiefenzone aufgeteilt werden.

Anhand dem Tiefenverlauf der Ionenkonzentration erstreckt sich das Epilimnion in beiden hier untersuchten Jahren höchsten bis in 12.5m Tiefe. Damit liegt gemäss diesem Parameter die Untergrenze des Epilimnions höher als dies anhand der Temperaturprofile anzunehmen war. Dies ist ein Indiz, dass sich Konzentrationsgradienten im Gegensatz zu Temperaturgradienten aufgrund molekularer Diffusion weniger schnell ausnivellieren. Es ist zu beobachten, dass sich im Jahr 1985 während den Monaten August und September mit etwa $175\mu\text{Scm}^{-1}$ bis in 7.5m Tiefe ein sommerliches Minimum an gelösten Stoffen ausbildet und im Jahr 1993 die Salinität während der selben Periode und bis in die gleichen Wassertiefe bis auf $186\mu\text{Scm}^{-1}$ reduziert wird. Damit ist zu erkennen, dass die Zone und die Periode oberflächennaher Algenblüten von Jahr zu Jahr nur wenig variiert, dass jedoch die Intensität der Nährstoffreduktion und die damit aufgebaute Biomasse aufgrund unterschiedlichen klimatischen Bedingungen fluktuiert. In den Herbst- und Wintermonaten, nach Absterben der während des Sommers gebildeten Biomasse, findet eine turbulente Durchmischung und damit eine vollständige chemische Homogenisierung der oberflächennahen Wasserschicht aufgrund des Abkühlens der Seeoberfläche statt. Dieser Prozess ist in beiden Jahren ab Oktober zu erkennen und dauert wohl auch in beiden Fällen bis in den Januar des darauffolgenden Jahrs.

¹⁹ In Seen mit kalkhaltigem Einzugsgebiet und Untergrund, wie dies beim Zugersee-Südbecken der Fall ist, kann man als Vereinfachung annehmen, dass der überwiegende Teil der im Wasser gelösten Ionen Carbonat-Ionen sind.

In der darunter liegenden Seezone, dem oberen Bereich des Hypolimnions, ist eine konstante Zunahme der mittleren Salinität von $247\mu\text{Scm}^{-1}$ in 15m Tiefe auf $263\mu\text{Scm}^{-1}$ in 180m Tiefe im Jahr 1985 und von $250\mu\text{Scm}^{-1}$ in 15m Tiefe auf $264\mu\text{Scm}^{-1}$ in 190m Tiefe zu erkennen. Dies ergibt für diese Zone einen mittleren Salinitätsgradienten von $1.0 \cdot 10^{-1}\mu\text{Scm}^{-1}\text{m}^{-1}$ im Jahr 1985 und von $9.8 \cdot 10^{-2}\mu\text{Scm}^{-1}\text{m}^{-1}$ im Jahr 1993. Dies ergibt für die Tiefen $z = 70 - 120\text{m}$ gemäss Gleichung 5.1.4.1. bei einem mittleren vertikalen Diffusionskoeffizienten K_Z von $3.9 \cdot 10^{-5}\text{m}^2\text{s}^{-1}$ in beiden Fällen einen Ionenflux von $0.063\text{nmolm}^{-2}\text{s}^{-1}$ ²⁰. Dabei sinkt die saisonale Fluktuation mit zunehmender Tiefe über diesen Seebereich von um die 3% bis auf 0.4%. Dies zeigt wieder, dass die Wassersäule zum Sediment hin durch die salinitätsbedingte Dichteschichtung zunehmend stabilisiert wird.

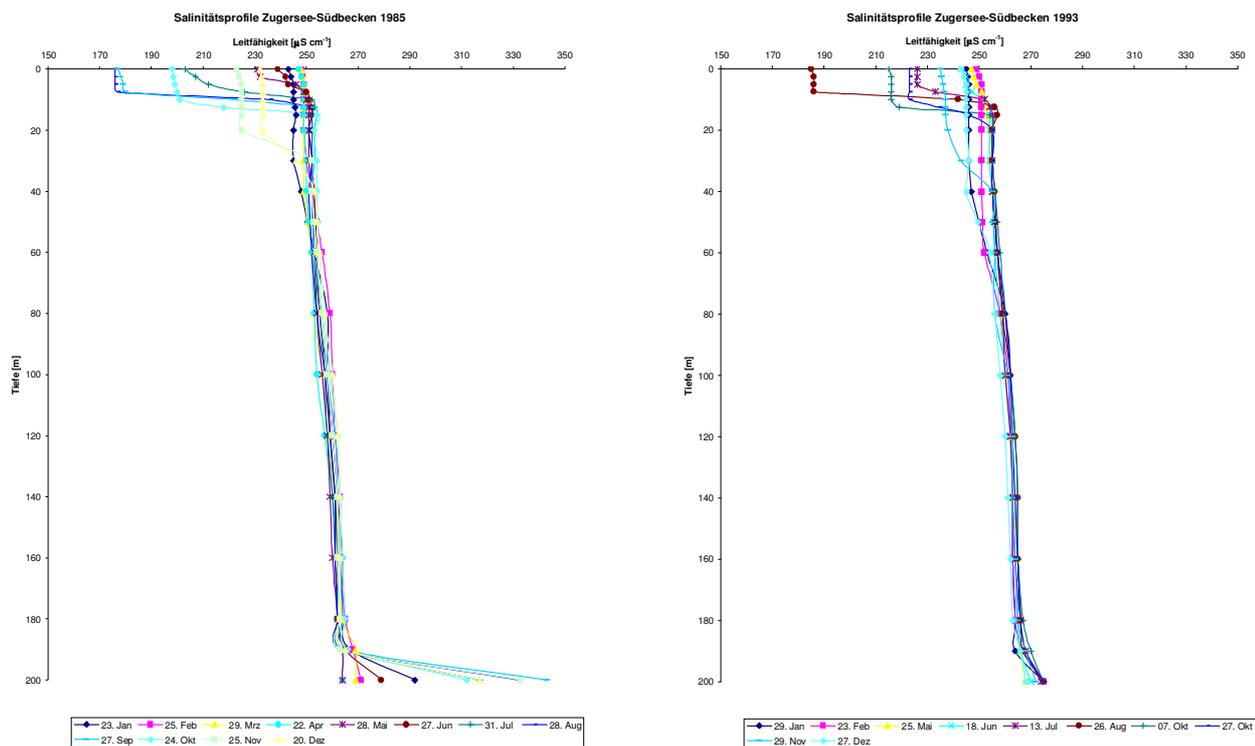


Abbildung 19: Salinitätsschichtung 1985 und 1993.

Die Wasserschicht unmittelbar über dem Seegrund bildet eine dritte, physikalisch, chemisch und mikrobiell von den anderen beiden sehr unterschiedliche Zone der Wassersäule. Dies erkennen wir aufgrund eines verstärkten Anstiegs der Salinität, gekoppelt mit einer zum Teil massiv erhöhten relativen Fluktuation dieser Werte. Dabei ist ein klarer saisonaler Verlauf mit je nach Jahr unterschiedlicher Intensität zu erkennen. Ausgehend von einem sommerlichen Salinitätsminimum von $268\mu\text{Scm}^{-1}$ im Jahr 1985 steigt die Konzentration gelöster Stoffe unmittelbar über dem Seegrund bis Ende September auf $343\mu\text{Scm}^{-1}$ und sackt gegen Jahresende wieder langsam bis auf $299\mu\text{Scm}^{-1}$ ab. Dem gegenüber erkennt man im Jahr 1993 für dieselbe Wasserschicht einen Abfall der Ionenkonzentration auf $268\mu\text{Scm}^{-1}$ Ende Mai mit einem darauf folgenden, über die Monate Juli bis Oktober konstanten Maximum von $275\mu\text{Scm}^{-1}$. Der mittlere Salinitätsgradient in der 10m dicken Wasserschicht unmittelbar über dem Seegrund schwankt im Jahr 1985 zwischen $0\mu\text{Scm}^{-1}\text{m}^{-1}$ in den Monaten März bis Mai und $7.8\mu\text{Scm}^{-1}\text{m}^{-1}$ im September. Im Jahr 1993 beträgt dieser Gradient im Mai und Dezember $0.2\mu\text{Scm}^{-1}\text{m}^{-1}$ und $1.1\mu\text{Scm}^{-1}\text{m}^{-1}$ gleich zu Beginn des Jahres, bzw. $0.8\mu\text{Scm}^{-1}\text{m}^{-1}$ Ende August. Mit einer turbulenten Diffusionskonstante $K_Z = 1.2 \cdot 10^{-5}\text{m}^2\text{s}^{-1}$ in einer Tiefe von 195m lässt sich aufgrund dieser Salinitätsgradienten für

²⁰ $100 \mu\text{Scm}^{-1} \cong 100 \text{mg HCO}_3^- \text{L}^{-1}$

das Jahr 1985 einen maximalen Ionenflux von $1.5\text{nmolm}^{-2}\text{s}^{-1}$ während der Herbstmonate berechnen und einen minimalen von $0\text{nmolm}^{-2}\text{s}^{-1}$ zu Beginn des Sommers. Für das Jahr 1993 ergeben die entsprechenden Berechnungen einen maximalen Ionenflux von $0.2\text{nmolm}^{-2}\text{s}^{-1}$ während den Spätsommer- und Herbstmonaten und einen minimalen von $0.04\text{nmolm}^{-2}\text{s}^{-1}$ im Frühsommer und im Winter. Der anoxische Wasserkörper des Zugersee-Südbeckens ist im Jahr 1985 demnach wesentlich stärker salinitätsgeschichtet als dies im Jahr 1993 der Fall ist. Die physikalische Deaktivierung denitrifizierender Mikroorganismen des Sediments aufgrund hoher salinitätsbedingter Stabilisierung der tiefsten Wasserschicht ist also über das Jahr und auch über längere Zeithorizonte sehr variabel.

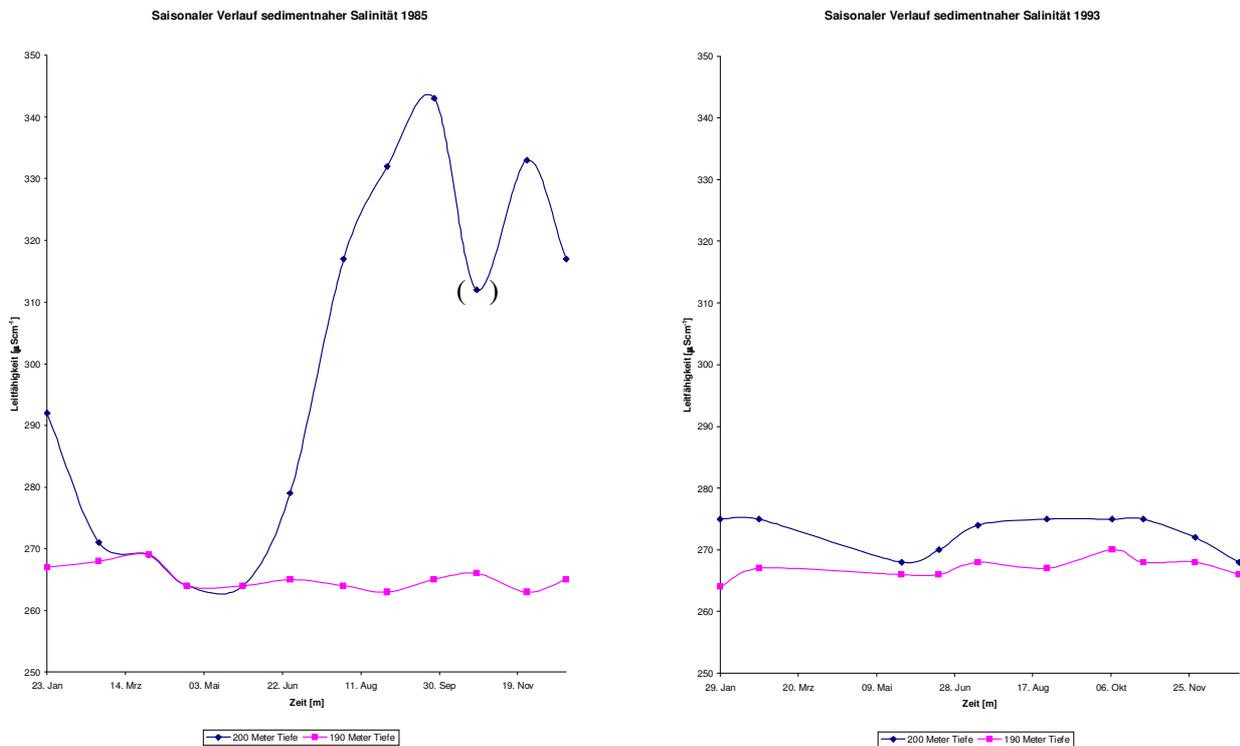


Abbildung 20: Saisonale Fluktuationen der Ionenkonzentrationen unmittelbar über dem Seegrund.

Gemäss diesen Daten bildet sich am Sediment des Zugersee-Südbeckens ein verstärkter Salinitätsgradient leicht zeitverzögert mit der Periode hohen Algenwachstums und deren Absterben in den oberflächennahen Wasserschichten aus. Dies ist mit dem Absinken der durch die Biomasse ausgeschiedenen Exkretionsbällchen bzw. der toten Biomasse selbst zu erklären. Damit sind die tieferen Werte im Jahr 1993 im Vergleich zu jenen im Jahr 1985 einerseits mit weniger biomassewachstumsbegünstigenden Wetterbedingungen und wahrscheinlich auch mit geringeren Nährstoffkonzentrationen an der Wasseroberfläche zu begründen. Eine Einwirkung der see-internen Seiches aufgrund von Sturmereignissen kann als Einwirkungsfaktor auf die Intensität des sedimentnahen Salinitätsgradienten jedoch ausgeschlossen werden. Damit ist auch eine chemische Homogenisierung dieser tiefsten Wassermassen vollständig auszuschliessen.

Während der Zeitperiode 1960 – 1993 lagen die spätsommerlichen Salinitätsgradienten bis Ende der 70-er Jahre deutlich unter $0.5\mu\text{Scm}^{-1}\text{m}^{-1}$. In den 80-er Jahre erhöhte sich die Konzentration gelöster Stoffe direkt über dem Seegrund jedoch sprunghaft auf Werte zwischen 2 und $9\mu\text{Scm}^{-1}\text{m}^{-1}$ und sinkt erst im Jahr 1989 wieder auf Werte um $1\mu\text{Scm}^{-1}\text{m}^{-1}$. Diese Entwicklung ist auf den anthropogen verursachten Nährstoffeintrag und dessen Reduktion aufgrund der Abwasserfassung durch eine Ringleitung entlang des Seeufers und dessen Aufbereitung zurückzuführen.

5.1.3. Sauerstoff

Die in diesem Teilkapitel diskutierte Systemvariable, die Konzentration des im Wasser gelösten Sauerstoffs, ist die für die mikrobiell medierte Transformationsprozesse des Nitrats von zentraler Bedeutung. Die Konzentration dieses Oxidationsmittels bestimmt, ob Nitrat durch nitrifizierende Bakterien oxidativ gebildet wird, oder ob es unter anaeroben Bedingungen zur Mineralisation organischer Materie reduktiv abgebaut wird.

Gemäss den einleitenden Darlegungen kann man einen See mit diesem Parameter nach chemisch-mikrobiellen Kriterien in drei unterschiedliche Tiefenzonen teilen. Die zwei dazugehörigen Grenzen, der Übergang von aerob zu anaerob und von anaerob zu anoxisch, sind nicht in so drastischen Masse erkennbar, wie dies bei den zuvor diskutierten Parametern der Fall ist. Betrachtet man den Verlauf der saisonalen Tiefenprofile des Zugersee-Südbeckens in den Jahren 1985 und 1993, so erkennt man, dass sich die aerobe Zone zusätzlich noch in weitere drei Bereiche unterteilen lässt. In der mittleren, die der Sprungschicht entspricht, wird der Sauerstoff gezehrt wird. Aus den anderen beiden Schichten wird der Sauerstoff in diese mikrobiell aktive Zone nachgeliefert. Damit kann die Wassersäule des Zugersee-Südbeckens bezüglich des Sauerstoffhaushalts in insgesamt fünf unterschiedliche Zonen aufgeteilt werden.

Die oberste dieser Schichten erkennt man an einer über die Tiefe praktisch konstante Konzentration gelösten Sauerstoffs von im Mittel $600\mu\text{M}$. Die Tiefe dieser Schicht liegt im Jahr 1985 zwischen 2m im Mai und 10m Ende Oktober und im Jahr 1993 zwischen 5 und 10m in den selben Monaten. Der in dieser Wasserschicht gelöste Sauerstoff steht im Phasengleichgewicht mit der Atmosphäre und wird generiert durch photosynthetisch aktive Algen. Aus diesem Grund liegt die Sauerstoffkonzentration auch leicht über der Sättigungskonzentration von etwa $510\mu\text{M}$. Diese Wasserschicht ist dem gemäss eine Quelle atmosphärischen Sauerstoffs. Ein sehr extremes, jedoch für diese Jahreszeit nicht aussergewöhnliches Ereignis diesbezüglich erkennt man im Mai des Jahres 1985. Aufgrund einer Algenblüte und eines nur über einen Meter ausgebildeten Epilimnions bildet sich mit den ersten warmen Tagen dieses Jahres eine mit über $1000\mu\text{M}$ stark sauerstoffübersättigte Oberflächenschicht aus.

Die darunter liegende Schicht, in der die photosynthetische Bildung von Sauerstoff durch Grünalgen aufgrund Lichtmangels nicht mehr möglich ist, zeichnet sich durch starke saisonale Sauerstoffschwankungen aus. So sinkt im Jahr 1985 in 12.5m Tiefe die gelöste Sauerstoffkonzentration von einem Maximum von etwa $670\mu\text{M}$ während den Monaten April und Mai auf ein Minimum von etwa $130\mu\text{M}$ zwischen August und September. Ähnlich verläuft die Konzentration gelösten Sauerstoffs im Jahr 1993, wo man in derselben Tiefe ein Maximum von etwa $600\mu\text{M}$ jeweils im Januar und im Dezember und ein Minimum von knapp $110\mu\text{M}$ Ende Juli beobachten kann. Dieser prägnante Abfall der Sauerstoffkonzentration während der Sommermonate, auch metalimnetisches Sauerstoffminimum genannt, ist durch die respiratorische Sauerstoffzehrung durch aerobe Mikroorganismen zu erklären. Diese Sauerstoffreduktion findet örtlich sehr limitiert an der Sprungschicht statt, da sich das aus höheren Zonen absinkende Pikoplankton in dieser Zone stark zunehmender Dichte einschichtet und somit vorzugsweise in dieser Tiefe mineralisiert wird. Dadurch wird eine relativ dünne Tiefenzone zu einer ausserordentlich effizienten Sauerstoffsénke, die bei hoher mikrobieller Aktivität aus den darüber- und darunter liegenden Wasserschichten in gleicher Weise versorgt wird. Dadurch bildet sich im August des Jahres 1985 an der Oberseite dieser Zone verstärkter Sauerstoffzehrung ein maximaler Sauerstoffgradient von $-89\mu\text{Mm}^{-1}$ und an deren Unterseite einer von $95\mu\text{Mm}^{-1}$ aus. Im Jahr 1993 betragen die Sauerstoffgradienten derselben Zeitspanne und Tiefenzone $-94\mu\text{Mm}^{-1}$, bzw. $59\mu\text{Mm}^{-1}$. Unter Verwendung eines vertikalen turbulenten Diffusionskoeffizienten K_Z von $4 \cdot 10^{-6}\text{m}^2\text{s}^{-1}$ für den Bereich in 10m Tiefe, bzw. von $5 \cdot 10^{-6}\text{m}^2\text{s}^{-1}$ in 15m Tiefe lässt sich basierend auf diesen Daten für das Jahr 1985 ein maximaler Sauerstoffflux in die Zone der metalimnetischen O_2 -Zehrung von $-30\text{mmolm}^{-2}\text{d}^{-1}$ aus der darüber liegenden Wasserschicht und von $41\text{mmolm}^{-2}\text{d}^{-1}$ aus der darunter liegenden berechnen (Gleichung 5.1.4.1.). Auf die gleiche Weise ergibt sich für das Jahr 1993 ein maximaler Sauerstoffflux aus den Oberflächenwasser von $32\text{mmolm}^{-2}\text{d}^{-1}$ in die Sprungschicht

und einer von $25\text{mmolm}^{-2}\text{d}^{-1}$ aus der darunter liegenden Zone. Diese Stofffluxe liegen alle in der gleichen Grössenordnung, wobei die Menge gelösten Sauerstoffs in der jeweiligen Wasserschicht Ausschlag gibt, welcher der beiden Stofffluxe in die Sprungschicht überwiegt. In den Monaten November bis Mai wird die Sauerstoffkonzentration in dieser Tiefenzone aufgrund turbulenter Durchmischung wieder auf die Sättigungskonzentration im Gleichgewicht mit dem atmosphärischen Sauerstoff angehoben. Die Untergrenze aerober Lebensformen befindet sich im Zugersee-Südbecken stets bei einer Sauerstoffkonzentration von etwa $120\mu\text{M}$. Diese Konzentration kann als Grenzwert des Übergangs zur anaeroben Tiefenzone betrachtet werden.

In der unter der Sprungschicht liegenden Tiefenzone, die ebenso zur aeroben Wasserschicht gehört, wird der Sauerstoff mikrobiell ebenso als Energiequelle genutzt, nur dass in diesen Tiefen aufgrund dem geringeren Flux absinkender toter Biomasse die Zehrungsrate dieses Oxidationsmittel weniger gross ist. So lässt sich für die Tiefen zwischen 20 und 140m Tiefe basierend auf einem gemittelten turbulenten Diffusionskoeffizienten K_z ($z = 70 - 120\text{m}$) von $3.9 \cdot 10^{-6}\text{m}^2\text{s}^{-1}$ und einem mittleren Sauerstoffgradienten von $-3.9\mu\text{Mm}^{-1}$ im Jahr 1985 einen Sauerstoffflux von $-10\text{mmolm}^{-2}\text{s}^{-1}$ berechnen. Im Jahr 1993 ergibt die gleiche Rechnung mit einem Sauerstoffgradienten von $4.2 \cdot 10^{-6}\text{m}^2\text{s}^{-1}$ einen Flux von $-11\text{mmolm}^{-2}\text{s}^{-1}$. Dieser Verbrauch an Sauerstoff geschieht einerseits durch obligat aerobe Organismen und andererseits durch fakultativ anaerobe Bakterien. Geht man davon aus, dass im Zugersee-Südbecken Sauerstoff auch durch fakultativ anaerobe Organismen als primäre Energiequelle in Konkurrenz zu Nitrat nur bis zu einer Konzentration von $120\mu\text{M}$ genügend attraktiv ist, so kommt die Wassersäule des Zugersees in Tiefen von unter 100m in den anaeroben Bereich. So schwankt im Jahr 1985 die Untergrenze der aeroben Zone zwischen 150m Tiefe im Mai und 130m Tiefe Ende November, wo hingegen im Jahr 1993 die Maximaltiefe ebenfalls im Mai auf knapp 140m Tiefe und die minimale im Januar bei etwa 90m Tiefe liegt.

Die darunter liegende anaerobe Wasserschicht unterscheidet sich gegenüber der aeroben dadurch, dass obligat aerobe Organismen in diesen Tiefen nicht mehr lebensfähig sind, und fakultative Anaerobier mit zunehmender Abnahme des tiefenspezifischen Sauerstoffgehalts des Wassers vermehrt Nitrat als Hauptoxidationsmittel nutzen. Damit wird der Sauerstoff nach wie vor gezehrt, jedoch unterscheidet sich dessen Abbaurate erwartungsgemäss von jener der oxischen Zone. Geht man davon aus, dass unterhalb der anaeroben Zone die Sauerstoffzehrung vollends ausbleibt, so ist die Chemocline im Zugersee-Südbecken in den beiden hier untersuchten Jahren zwischen 160 und 180m Tiefe lokalisierbar. Im Jahr 1985 beobachtet man diese Redoxgrenze während den Monaten Januar bis April und September bis Oktober mit geringfügigen Abweichungen auf 160m Tiefe und im Jahr 1993 während den Monaten Januar bis Mai und Oktober bis Dezember auf der selben Tiefe. In den Sommer Monaten dazwischen liegt die Redoxcline jeweils auf 180m Tiefe.

In der tiefsten der drei Redoxschichten des Zugersee- Südbeckens, der anoxischen Tiefenzone, bleibt die Konzentration gelösten Sauerstoffs zwischen 5 und $10\mu\text{M}$ über die Tiefe praktisch konstant. Damit ist er auch für fakultativ anaerobe Denitrifizierer kaum mehr verfügbar. Der Übergang zu dieser Zone wird mit einer Sauerstoffkonzentration von $10\mu\text{M}$ angenommen und liegt wie erwähnt zwischen 160 und 180m Tiefe. Diese Information ist für die nachfolgenden Überlegungen deshalb von Interesse, da gemäss den Darlegungen über die Inhibition der Denitrifikation durch molekularen Sauerstoff (Kapitel 2.1.) das Einsetzen der Reduktion des Nitrats im freien Wasserkörper ab dieser Tiefe zu erwarten ist. Gemäss der kompartimentspezifischen Fraktionierung der Nitratisotopen ist damit erst unterhalb der Redoxcline mit der Ausbildung eines Isotopensignals zu rechnen (Brandes und Devol, 1997; Wada, 1980).

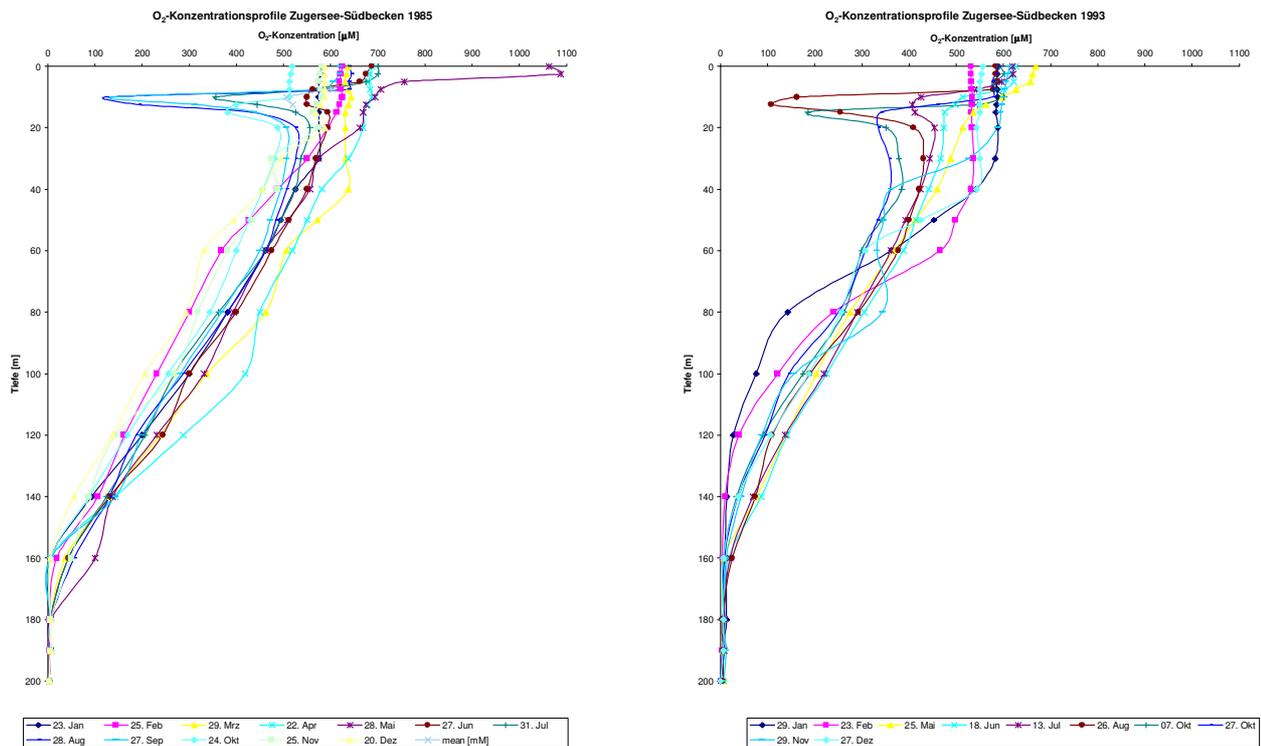


Abbildung 21: Sauerstoffprofile 1985 und 1993.

5.1.4. Nitrat

Mit der Nitratkonzentration kommt nun der Parameter hinzu, dessen kompartimentspezifischen Abbaueffizienz und der damit gekoppelten Fraktionierung des zurückbleibenden Substratreservoirs in den verschiedenen Tiefenstufen des Zugsee-Südbeckens analysiert werden soll. Aufgrund jüngster Beobachtungen kann man davon ausgehen, dass eine Fraktionierung der beiden isotopisch verschiedenen Nitratspezies einzig durch die Denitrifikation im freien Wasserkörper erfolgt (Kapitel 2.2.3.). Dem zufolge ist die Hauptfrage, die im nachfolgenden Teilkapitel interessiert, ob es aufgrund der Tiefenprofile möglich ist, diese beiden kompartimentspezifischen Teilprozesse im Zugsee-Südbecken zu erkennen und zu quantifizieren. Diese Resultate müssen insbesondere konsistent sein mit jenen der tiefenspezifischen Sauerstoffkonzentrationen.

Die Nitrattiefenprofile der Jahre 1985 und 1993 weisen in den Zonen unter 20m Tiefe zwar nur eine geringe saisonale Schwankung auf, unterscheiden sich aber unter einander relativ stark. Auf der einen Seite erkennt man im Jahr 1985 bezüglich der Nitratkonzentration vier unterschiedliche Tiefenzonen, eine mit starken saisonalen Schwankungen, eine mit sich über 100m Tiefe erstreckenden konstanten Konzentrationen und zwei mit jeweils unterschiedlichen Konzentrationsabnahmen des Nitrats. Im Jahr 1993 hingegen gibt es nur drei dieser Zonen, jene mit über die Tiefe konstanten Nitratkonzentrationen fehlt vollständig. Dieser grundlegende Unterschied in der saisonalen Ausbildung der Tiefenprofile kann nur durch sich über grosse Zeithorizonte erstreckende Veränderungen innerhalb des gesamten Systems erklärt werden.

Die oberste der bezüglich des Nitratgehalts unterschiedlichen Wasserschichten zeichnet sich durch eine starke saisonale Fluktuation aus und erstreckt sich in beiden hier untersuchten Jahren von der Seeoberfläche bis im Extremfall in 40m Tiefe. Zeitlich verlaufen die saisonalen Fluktuationen der oberflächennahen Nitratkonzentrationen in den beiden hier präsentierten Jahrgängen sehr unterschiedlich. Im Jahr 1985 erfährt die 2.5m tiefe Oberflächenschicht während den Monaten Februar bis März ein Maximum von 43µM, im Mai dieses Jahres erfolgt ein drastischer Abfall der Nitratkonzentration auf ein temporäres Minimum von 1.5µM. Danach nimmt

die Nitratkonzentration jedoch wieder bis auf etwa $15\mu\text{M}$ Ende Juni und fällt während der Monate Juli bis September erneut unter $3\mu\text{M}$. Danach findet eine kontinuierliche vertikale Durchmischung statt, so dass am Jahresende 1985 eine oberflächennahe Nitratkonzentration von über $30\mu\text{M}$ bis in 20m Tiefe zu verzeichnen sind. Dem gegenüber hält im Jahr 1993 das oberflächennahe Nitratmaximum von über $33\mu\text{M}$ zu Beginn des Jahres bis in den Februar an, fällt dann aber nur sehr langsam über die Monate Mai bis Juli auf ein Minimum von etwa $1.5\mu\text{M}$ im August und steigt dann ebenso kontinuierlich aufgrund von vertikaler Durchmischung wieder auf einen Wert von $28\mu\text{M}$ zu Jahres Ende. Dabei fällt auf, dass die vertikale Homogenisierung am Ende dieses Jahres mit über 40m Tiefe im Vergleich zu jener im Dezember 1985 wesentlich tiefer reicht. Dies kann mit einem stärkeren Sturmereignis während dieser Periode erklärt werden. Diese Annahme wird auch durch die Tatsache gestützt, dass das gleiche Phänomen im Sauerstoffgehalt dieser Wasserschicht zu verzeichnen ist.

Der konstante Tiefenverlauf der Nitratkonzentration im Jahre 1985 zwischen 40 und 140m Tiefe kann kaum mit Unterschieden in der Turbulenz, bzw. durch die Konzentration gelösten Sauerstoffs erklärt werden, da sich die Sauerstoffprofile der beiden Jahre in diesen Tiefen nur marginal unterscheiden. In beiden Jahren liegt diese Zone im aeroben Bereich der Wassersäule; Denitrifikation ist also in beiden Fällen nur im Sediment möglich, wo bakterielle Kolonien anaerobe Mikroökosysteme kreieren können. Es ist anzunehmen, dass diese ausserordentlich flachen Nitratgradienten mit einer leichten Abnahme zu höher liegenden Wasserschichten nicht von Stickstoffeinträgen von der Seeoberfläche herrühren, sondern aus einer Quelle in eben diesen Tiefen stammt. Die plausibelste Erklärung ist, dass im Jahr 1985 das Nitrat in den Wasserschichten zwischen 40 und 140m Tiefe zwar durch sedimentäre Denitrifikation ebenso gezehrt wird wie im Jahr 1993, dass aber im Gegensatz dazu aufgrund verstärkter Nitrifikation an der Sedimentoberfläche mehr Nitrat gebildet wird als in den darunter liegenden Schichten abgebaut wird. Eine solch überproportionale Nitrifikation kann damit erklärt werden, dass sich in diesen Tiefenzonen in den Jahren vor 1985 organischer Stickstoff in übermässiger Masse im Sediment abgelagert und damit angereichert hat. Diese These kann anhand der Nitrittiefenprofile dieser beiden Jahre im nachfolgenden Kapitel verifiziert werden.

Betrachtet man nun die Zonen, in denen die Nitratkonzentration abnimmt, so erkennt man, dass diese sich zwar innerhalb der Wassersäule an verschiedenen Orten befinden, dass sie aber von ihrer Ausprägung sehr ähnlich sind. Die obere der beiden erstreckt sich im Jahr 1985 von 140m Tiefe mit einer mittleren Nitratkonzentration von $48\mu\text{M}$ bis auf 180m Tiefe, wo noch eine Nitratkonzentration von $37\mu\text{M}$ zu messen ist. Dem gegenüber nimmt die Nitratkonzentration im Jahr 1993 in der oberen der beiden Schichten von $36\mu\text{M}$ in 60m Tiefe auf $25\mu\text{M}$ in 160m Tiefe ab. Die relative Standardabweichung der übers Jahr gemittelten Werte liegt dabei im Jahr 1985 zwischen der Tiefe von 40m und jener von 180m zwischen 8% und 2%, wobei die grossen Fluktuationen jeweils an der Ober- und Unterseite dieser Schicht anzutreffen sind. Ebenso bewegen sich die relativen Standardabweichungen der Jahresmittel im Jahr 1993 zwischen 9% und 3%, wobei sich die Maxima auch hier auf 40 und auf 160m Tiefe befinden. Dies lässt erkennen, dass die zuvor diskutierten Unterschiede im Konzentrationsprofil zwischen 30 und 140m Tiefe tatsächlich nicht auf äussere, physikalische Einflüsse zurückzuführen sind, sondern aufgrund einer leichten Verschiebung der gegenläufigen im Sediment dieser Zone stattfindenden, mikrobiell mediierten Reaktionen zustande kommen.

Die unterste Zone, in der die Abnahme der Nitratkonzentration pro Tiefenstufe noch stärker ausfällt, unterscheidet sich von der darüber liegenden gerade im Verlauf der relativen Fluktuation der tiefenspezifischen Nitratkonzentration sehr deutlich. So nimmt die Standardabweichung im Jahr 1985 von 19% bei einer mittleren Konzentration von $28\mu\text{M}$ in 180m Tiefe bis auf 85% bei einer jährlichen Durchschnittskonzentration von $12\mu\text{M}$ unmittelbar über dem Seegrund zu. Ähnlich nehmen die Schwankungen im Jahr 1993 von 24% bei einer gemittelten Nitratkonzentration von $16\mu\text{M}$ in 180m Tiefe auf 79% bei einer Konzentration von $4.7\mu\text{M}$ am Seegrund zu.

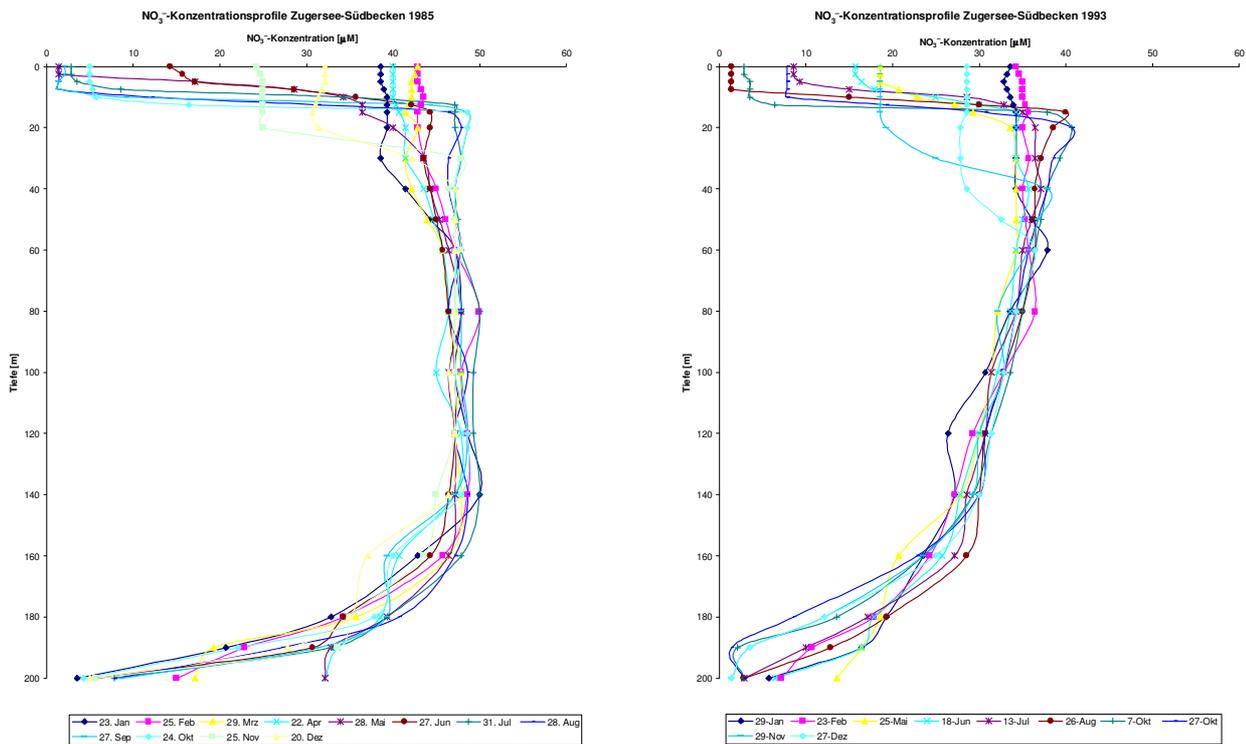


Abbildung 22: Nitratprofile 1985 und 1993.

Da Sauerstoff einer der wichtigsten Regulationsfaktoren der Denitrifikation darstellt (Kapitel 2.1.), ist es verständlich, dass die Obergrenze der Zone, in der das Nitrat die grösste Konzentrationsreduktion erfährt, mit der Tiefe zusammenfällt, in der das Redoxpotential aufgrund einer markanten Konzentrationsabnahme des gelösten Sauerstoffs unter $10\mu\text{M}$ stark abnimmt. Damit wird in dieser Zone die mikrobielle Zehrung des Nitrats im freien Wasserkörper aufgrund der praktischen Abwesenheit des Sauerstoffs als Konkurrenzoxidationsmittel nicht mehr inhibiert. In der darüber liegenden Wasserschicht liegt die Sauerstoffkonzentration über diesem Grenzwert. Dies bedeutet, dass die Reduktion des Nitrats in den Zonen über 180m Tiefe im Jahr 1985 und über 160m im Jahr 1993 einzig im Sediment stattfinden kann.

Nun drängt sich die Frage auf, zu welchen Anteilen Nitrat in der jeweiligen Redoxzone reduziert wird und in welchen Kompartimenten dies geschieht. Um diese Fragen zu beantworten, lassen sich die Nitratfluxe $F_{\text{NO}_3^-}$ durch die jeweiligen Zonen mit Hilfe der dort anzutreffenden Nitratgradienten $\Delta[\text{NO}_3^-]/\Delta z$ und den dazugehörigen turbulenten Diffusionskonstanten K_Z gemäss dem 1. Fickschen Gesetz berechnen:

$$F_{\text{NO}_3^-} = K_Z \cdot \frac{\Delta[\text{NO}_3^-]}{\Delta z} \quad [\text{mmolm}^{-2}\text{d}^{-1}] \quad (5.1.4.1.)$$

So ergibt sich im Jahr 1985 ein Nitratflux $F_{\text{NO}_3^-}$ von $-0.3\text{mmolm}^{-2}\text{d}^{-1}$ für die Zone zwischen 140 und 180m Tiefe und für jene zwischen 180m Tiefe und dem Seegrund einer von $-1.2\text{mmolm}^{-2}\text{d}^{-1}$. Ebenso lässt sich für das Jahr 1993 in der Wasserschicht zwischen 120 und 160m Tiefe einen Nitratflux $F_{\text{NO}_3^-}$ von $-1.3\text{mmolm}^{-2}\text{d}^{-1}$ und für jene unmittelbar über dem Seegrund einen Flux von $-2.0\text{mmolm}^{-2}\text{d}^{-1}$ ermitteln. Diese Werte stimmen relativ gut mit den aus der Literatur bekannten Denitrifikationsfluxen in eutrophen Süswasserseen (Tabelle 2) überein. In beiden Jahren sind dem gemäss die Nitratfluxe in die anaerobe Tiefenzone mit jenen in die anoxische praktisch identisch. Dem zufolge diffundiert alles Nitrat bis in die tiefste, sauerstofffreie Zone durch. Folglich wird der überwiegende Teil des im Zugersee-Südbeckens umgesetzten Nitrats im freien Wasserkörper der anoxischen Tiefenzone gezehrt.

Unter Einbezug eines über die anoxische Tiefenzone gemittelten Nitratflusses $F_{NO_3^-}$ (1985: $z_{anox.} = 175$; 1993: $z_{anox.} = 160$), der Höhe h_{Zone} jener Wasserschicht, in die dieser Stofffluss erfolgt, und einer mittleren Nitratkonzentration in der entsprechenden Tiefe lassen sich für die beiden untersuchten Jahre die pelagiale Denitrifikationsrate $R_{NO_3^-}$, die Reaktionskonstante des mikrobiell mediierten Nitratabbaus $k_{Den.}$ und die Transfargeschwindigkeit $v_{Trans.}$ des im Wasser gelösten Nitrats in das jeweilige Kompartiment, in dem die Reduktion stattfindet, berechnen:

$$R_{NO_3^-} = \frac{F_{NO_3^-}}{h_{Zone}} \quad [mmolm^{-3}d^{-1}] \quad (5.1.4.2.)$$

$$k_{NO_3^-} = \frac{R_{NO_3^-}}{[NO_3^-]_{Zone}} \quad [d^{-1}] \quad (5.1.4.3.)$$

$$v_{Transfer} = \left| \frac{F_{NO_3^-}}{[NO_3^-]_{Zone}} \right| \quad [ms^{-1}] \quad (5.1.4.4.)$$

Für das Jahr 1985 ergibt sich eine gemittelte pelagiale Denitrifikationsrate $R_{NO_3^-}$ von $-0.10mmolm^{-3}d^{-1}$, eine Reaktionskonstante $k_{Den.}$ von $-2.7 \cdot 10^{-3}d^{-1}$ und eine Transfargeschwindigkeit $v_{Trans.}$ von $7.7 \cdot 10^{-7}ms^{-1}$. Für das Jahr 1993 lässt sich auf die gleiche Art und Weise eine Abbaurate $R_{NO_3^-}$ von $-0.04mmolm^{-3}d^{-1}$, eine Reaktionskonstante $k_{Den.}$ von $-1.7 \cdot 10^{-3}d^{-1}$ und eine Kompartimentstransfargeschwindigkeit $v_{Trans.}$ von $7.8 \cdot 10^{-7}ms^{-1}$ bestimmen. Auch diese Werte stimmen gut mit den aus anderen eutrophen Seen bekannten Umsatzraten (Tabelle 3), bzw. Reaktionskonstanten (Müller, 1996) oder Transfargeschwindigkeiten (Mengis, 1997) überein. Basierend auf den Werten für die Transfargeschwindigkeit $v_{Trans.}$ und unter Einbezug der molekularen Diffusionskonstante $D_{NO_3^-}$ lässt sich schliesslich die letzte systemabhängige Variable, die Dicke der diffusiven Grenzschicht Δx , berechnen:

$$\Delta x = \frac{D_{NO_3^-}}{v_{Transfer}} \quad [mm] \quad (5.1.4.5.)$$

Diese Grösse ist im Zusammenhang mit der Zuordnung der mikrobiell mediierten Denitrifikation zu einem spezifischen Kompartiment deshalb von Interesse, weil in den tiefsten Schichten des Zugersee-Südbeckens der Stofffluss unmittelbar über dem Seegrund aufgrund eines aussergewöhnlich stark dichtestratifizierten Wasserkörpers saisonal periodisch zunehmend auf ein molekulares Niveau fällt (Kapitel 2.3.). Dies bedeutet für die über eine genügend lange Zeitperiode gemittelte Dicke der sedimentären diffusiven Grenzschicht, dass sie sich auf eine zunehmend makroskopische Skala ausdehnt. Die aufgrund der gemittelten Nitratfluxe berechnete Diffusionsschicht beträgt im Zugersee-Südbecken in beiden hier untersuchten Jahren nicht mehr als 1.5mm. Diese liegt zwei Größenordnungen unter jener, die zu erwarten wäre, spielte die sedimentäre Denitrifikation in der anoxischen Zone des Zugersee-Südbeckens eine überwiegende Rolle. Zusätzlich zu der ausbleibenden Abnahme der zum Seegrund gerichteten Nitratfluxe zwischen 100 und 170m Tiefe, die folglich keine signifikante Nitratsenke in der aeroben Zone vermuten lassen, und den tiefen Nitratkonzentrationen am Seegrund, die eine effiziente Nitratreduktion verunmöglichen, ist die relativ geringe Dicke der diffusiven Grenzschicht ein weiteres Indiz dafür, dass Nitrat hauptsächlich im freien Wasserkörper der anoxischen Tiefenzone abgebaut wird.

Unter Einbezug der Kenntnisse über die Nitratfluxe $F_{NO_3^-}$ in die anoxische Zone lässt sich nun mit Hilfe der Transektfläche $A_{Transekt}$ der entsprechenden Tiefenzone die gesamte eliminierte Nitratfracht $E_{NO_3^-}$ des Zugersees budgetieren:

$$E_{NO_3^-} = -F_{NO_3^-} \cdot A_{\text{Transekt}} \quad [\text{ta}^{-1}] \quad (5.1.4.6.)$$

Auf diese Weise lässt sich die aufgrund der mikrobiell medierten Denitrifikation jährlich abgebaute Nitratmenge im Jahr 1985 auf 240t und im Jahr 1993 auf 200t schätzen. Dabei fällt auf, dass die Elimination im Jahr 1985 um etwa 20% effizienter ist als im Jahr 1993, obwohl die Tiefenzone mit Sauerstoffkonzentrationen unter 10µM in diesem Jahr nur halb so dick ist, als jene im Jahr 1993. Ganz offensichtlich spielt dem zufolge für die Gesamtmenge eliminierten Nitrats nicht das Volumen der anoxischen Zone eine dominante Rolle, sondern viel mehr der Eintrag an Nitrat über die verschiedenen Zuflüsse und das Sediment der aeroben Zone in den Zugersee.

Tabelle 6: Kennwerte der tiefenspezifischen Denitrifikation 1985 und 1993

1985				1993			
NO ₃ ⁻ -Gradient 100		0.01 µMm ⁻¹	=	0.01 mmolm ⁻⁴	NO ₃ ⁻ -Gradient 100		-0.10 µMm ⁻¹ = -0.10 mmolm ⁻⁴
NO ₃ ⁻ -Gradient 160		-0.27 µMm ⁻¹	=	-0.27 mmolm ⁻⁴	NO ₃ ⁻ -Gradient 140		-0.14 µMm ⁻¹ = -0.14 mmolm ⁻⁴
NO ₃ ⁻ -Gradient 190		-1.24 µMm ⁻¹	=	-1.24 mmolm ⁻⁴	NO ₃ ⁻ -Gradient 180		-0.49 µMm ⁻¹ = -0.49 mmolm ⁻⁴
Kz für z = 100	Kz_100	3.5E-05 m ² s ⁻¹			Kz für z = 100	Kz_100	3.5E-05 m ² s ⁻¹
Kz für z = 160	Kz_160	1.2E-04 m ² s ⁻¹			Kz für z = 140	Kz_140	1.1E-04 m ² s ⁻¹
Kz für z = 190	Kz_190	2.2E-05 m ² s ⁻¹			Kz für z = 180	Kz_180	4.7E-05 m ² s ⁻¹
F _{NO₃⁻} für z = 100		2.6E-07 mmolm ⁻² s ⁻¹	=	0.02 mmolm ⁻² d ⁻¹	F _{NO₃⁻} für z = 100		-3.5E-06 mmolm ⁻² s ⁻¹ = -0.30 mmolm ⁻² d ⁻¹
F _{NO₃⁻} für z = 160		-3.2E-05 mmolm ⁻² s ⁻¹	=	-2.76 mmolm ⁻² d ⁻¹	F _{NO₃⁻} für z = 140		-1.5E-05 mmolm ⁻² s ⁻¹ = -1.29 mmolm ⁻² d ⁻¹
F _{NO₃⁻} für z = 190		-2.8E-05 mmolm ⁻² s ⁻¹	=	-2.39 mmolm ⁻² d ⁻¹	F _{NO₃⁻} für z = 180		-2.3E-05 mmolm ⁻² s ⁻¹ = -2.00 mmolm ⁻² d ⁻¹
F _{NO₃⁻} für z = 175				-2.57 mmolm ⁻² d ⁻¹	F _{NO₃⁻} für z = 160		-1.65 mmolm ⁻² d ⁻¹
R _{NO₃⁻pel} für z = 175				-0.10 mmolm ⁻³ d ⁻¹	R _{NO₃⁻pel} für z = 160		-0.04 mmolm ⁻³ d ⁻¹
[NO ₃ ⁻] _{gemittelt} für z = 175				38.50 mmolm ⁻³	[NO ₃ ⁻] _{gemittelt} für z=160		24.50 mmolm ⁻³
k _{Den} für z = 175				-2.7E-03 d ⁻¹	k _{Den} für z = 160		-1.7E-03 d ⁻¹
v _{Trans} für z = 175				7.7E-07 ms ⁻¹	v _{Trans} für z = 160		7.8E-07 ms ⁻¹
D _{NO₃⁻(5°C)} für z = 175	D_5	1.2E-09 m ² s ⁻¹			D _{NO₃⁻(5°C)} für z = 160	D_5	1.18E-09 m ² s ⁻¹
Δx für z = 175				1.5 mm	Δx für z = 160		1.5 mm
A _{Transekt} für z = 175		5.6E+06 m ²			A _{Transekt} für z = 160		7.1E+06 m ²
E _{NO₃⁻} für gesamten See		1.4E+04 mold ⁻¹	=	242 ta ⁻¹	E _{NO₃⁻} für gesamten See		1.2E+04 mold ⁻¹ = 197 ta ⁻¹

5.1.5. Nitrit

Anhand der Nitritkonzentration lässt sich auf qualitativer Ebene Aussagen über den Anteil der Nitratgenese durch die Nitrifikation von Ammonium am gesamten Nitratreintrag in eine spezifische Tiefenzone des Zugersee-Südbeckens machen. Bei der Oxidation von Ammonium zu Nitrat, die mikrobiell durch zwei verschiedene Organismen katalysiert wird, fällt Nitrit als Zwischenprodukt vorwiegend dann an, wenn ein grosses Reservoir organischen Stickstoffs unter aeroben Bedingungen zu einer Erhöhung der Umsatzrate der ersten Teilreaktion führt. Die tiefenspezifische Nitritkonzentration stellt eine Fließgleichgewichtskonzentration bezüglich der Bildung des Nitrits durch die Oxidation des organischen Stickstoffs und dem Verbrauch des Nitrits durch die Bildung des Nitrats in der jeweiligen Tiefe des Sees dar. Aus diesem Grund kann anhand der Nitritkonzentrationen, bzw. deren Verlauf mit der Tiefe keinerlei quantitative Aussage über die Umsatzrate der nitrifizierenden Mikrofauna oder den gesamten Nitratreintrag durch diese Reaktion gemacht werden. Dennoch gewinnt man aufgrund qualitativer Betrachtungen der nachfolgenden Profile einen Eindruck darüber, wo Nitrat durch den verstärkten Abbau von Ammonium gebildet wird.

Bei den Nitrittiefenprofile des Zugersee-Südbeckens der Jahre 1985 und 1993 erkennt man drei verschiedene Tiefenzonen, in denen Nitrit in unterschiedlichen Konzentrationen oder gar nicht vorkommt. Diese drei Wasserschichten unterscheiden sich stark in ihren saisonalen Schwankungen. Daraus geht hervor, dass die oberflächennahe und die sedimentnahe Zone starken Stoffflussfluktuationen ausgesetzt sind, jene zwischen 60 und 140m Tiefe aber in einem sehr konstanten Reaktionsgleichgewicht steht.

Der saisonale Verlauf der Nitritkonzentration in der Oberflächenschicht des Zugersee-Südbeckens zeigt in einer Tiefe von 10m im Jahr 1985 Ende Juli ein Maximum von $1.2\mu\text{M}$ und im Jahr 1993 während des Monats Juni eines von $0.9\mu\text{M}$. Diese Tiefe stimmt überein mit jener, in der aufgrund eines markanten Dichteanstiegs im Sommer absinkendes Pikoplankton verstärkt aerob mineralisiert wird und so zu einem metalimnetischen Minimum in der Sauerstoffkonzentration führt. Damit findet die aufgrund des Sauerstoffprofils Mitte Mai 1985 angenommene Algenblüte auch in der im Vergleich zum Verlauf des Jahr 1993 markant erhöhten und über mehrere Meter Tiefe ausgedehnten Nitritkonzentration ihre Bestätigung. Auch die aufgrund des Temperaturverlaufs der Oberflächenwasser im Sommer 1993 angenommene Reduktion der Biomasseproduktion wieder spiegelt sich in der wesentlich geringeren Maximalkonzentration des Nitrits in der Tiefe intensiver Nitrifikation absinkenden Pikoplanktons. In den Wintermonaten Dezember bis Februar wird die Nitritkonzentration der Oberflächenschicht jedoch aufgrund der verstärkten vertikalen Durchmischung der obersten 40 bis 60 Metern wieder auf die Gleichgewichtskonzentration der beiden an der Nitrifikation beteiligten Teilreaktionen der darunter liegenden Wasserschicht reduziert.

Die Gleichgewichtskonzentration in der Wasserschicht zwischen 60 und 140m Tiefe unterscheidet sich in den beiden hier untersuchten Jahre nur geringfügig. So liegt die Nitritkonzentration im Jahr 1985 in diesen Tiefen über das gesamte Jahr auf $0.04\mu\text{M}$, im Jahr 1993 liegt diese Konzentration jedoch ebenso konstant das ganze Jahr unter der Detektionsgrenze der verwendeten Messgeräte. Aufgrund dieses geringen Konzentrationsunterschied ist aber davon auszugehen, dass im Jahr 1985 die konstante Mineralisation des organischen Stickstoffs aufgrund einer Übersättigung des N_{org} -Reservoirs im Sediment dieser Zone und die Weiteroxidation des so produzierten Ammoniums zu einer konstanten Akkumulation des Nitrits als Zwischenprodukt der Nitrifikation führt. Dem gegenüber ist im Jahr 1993 anzunehmen, dass diese Reaktion in denselben Tiefen nur in sehr geringem Masse stattfindet und damit ein zusätzlicher Nitrateintrag in die Wassersäule durch die Rücklösung des im Sediment gespeicherten Stickstoffs nicht wahrscheinlich ist. Diese Beobachtungen stützen die Annahme, dass die im Vergleich zum Jahr 1993 im Jahr 1985 nicht stattfindende Abnahme der Nitratkonzentration zwischen 60 und 140m Tiefe mit einer zusätzlichen Nitratquelle aus dem Sediment dieser Tiefenschicht selbst zu begründen ist.

Die Nitritkonzentrationen in den Tiefen unter 140m weisen drei Perioden maximaler Nitrifikation auf. Dabei schwanken die Nitritmaxima räumlich ebenso wie zeitlich. So erkennt man im Jahr 1985 eine stete Zunahme der Nitritkonzentration zu Beginn des Jahres und gleichzeitig ein langsames Aufsteigen der Zone intensivster Nitrifikation bis die Nitritkonzentration im April ihr erstes temporäres Maximum von $0.7\mu\text{M}$ auf 180m Tiefe erreicht. Danach sinkt der Nitritgehalt in gesamten anoxischen Tiefenzone wieder kontinuierlich ab, steigt dann Ende Oktober in einer Tiefe von 160m auf ein zweites temporäres Maximum von $1\mu\text{M}$ an, fällt während des Novembers wieder stark ab und baut dann im Dezember wiederum in 160m Tiefe ein Maximum von $1.7\mu\text{M}$ auf. Dem gegenüber bildet sich im Jahr 1993 ein erstes temporäres Nitritmaximum von $1.3\mu\text{M}$ im Juni in 180m Tiefe aus, einen zweiten, vertikalen Konzentrationsdoppelpig von 0.07 und 0.14 verzeichnet man zu Beginn des Monats Oktober in 160 und 190 Metern Tiefe und ein sehr ausgeprägtes Doppelmaximum von 1.2 und $1.3\mu\text{M}$ Ende November in 170 und 200 Metern Tiefe. Diese Maxima lassen sich mit den jeweils ersten Primärproduktionsaktivitäten der Mikrofauna zu Beginn des Sommers und mit dem Absterben und dem unterschiedlich schnellen Absinken verschieden grosser Mikroorganismenpopulationen am Ende einer jeweiligen Vegetationsperiode erklären. Das Schwanken der Tiefe maximaler Nitrifikationsaktivität lässt sich dem gegenüber mit dem vertikalen Konzentrationsverlauf des gelösten Sauerstoffs begründen, da nitrifizierende Bakterien als obligat aerobe Mikroorganismen für maximale Umsatzraten auf ein Redoxpotential pE_{opt} über 6 angewiesen sind.

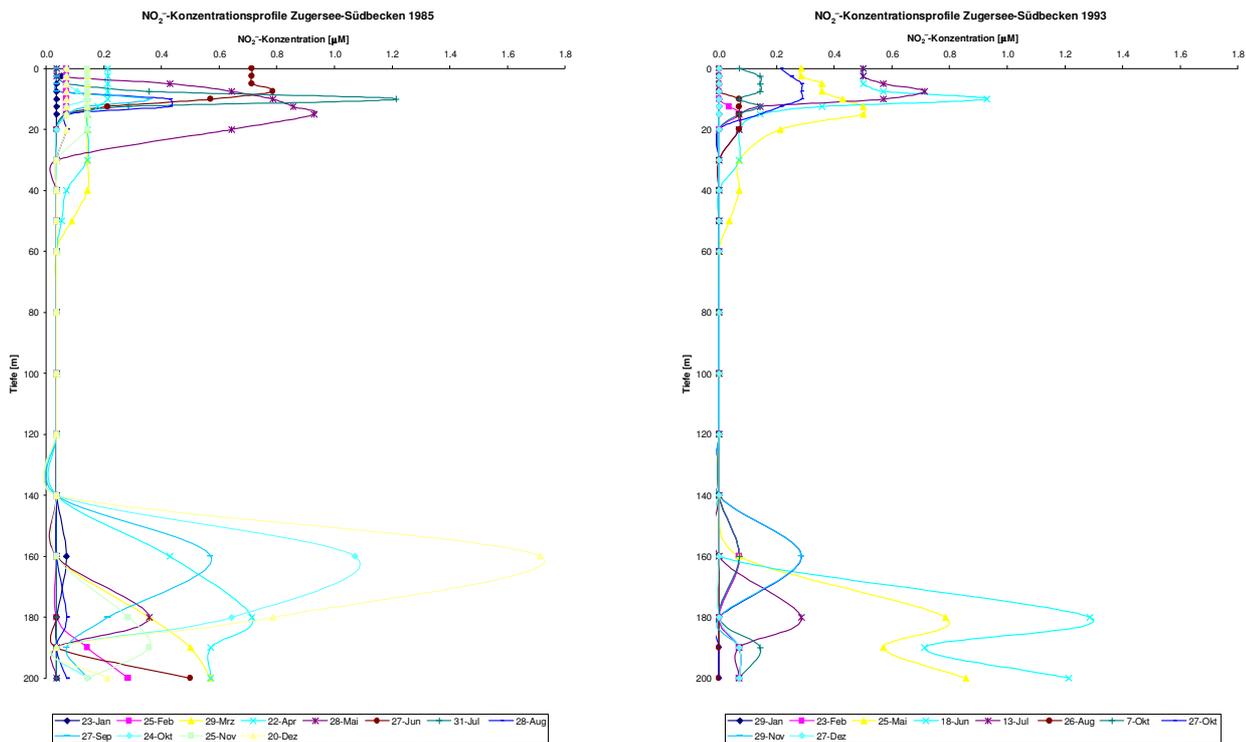


Abbildung 23: Nitritprofile 1985 und 1993.

5.1.6. Ammonium

Da Ammonium bei der Mineralisation organischer Materie gebildet und durch die mikrobiell mediierten Nitrifikation als Substrat gezehrt wird, stellt die Ammoniumkonzentration gleich wie im Fall des Nitrits eine Stoffflussgleichgewichtskonzentration dar. Dabei wird Ammonium sowohl durch aerobe als auch durch anaerobe Abbauprozesse als Nebenprodukt der Mineralisation gebildet.

Die Ammoniumtiefenprofile des Zugsee-Südbeckens der Jahre 1985 und 1993 lassen sich in drei Tiefenzonen aufteilen. Diese decken sich praktisch vollständig mit jenen der Nitritkonzentration. Auch im Fall des Ammoniums steht die Zone zwischen 20 und 160m Tiefe in einem über das gesamte Jahr konstanten Fließgleichgewicht. Die oberflächennahen und vor allem die sedimentnahen Wassermassen zeigen dem gegenüber jedoch aufgrund saisonal unterschiedlich grosser Einträge an organischem Stickstoff starke Fluktuationen in der Ammoniumkonzentration.

In der oberflächennahen Wasserschicht erfolgt die stärkste Fluktuation in beiden hier untersuchten Jahren in einer Tiefe von 5 bis 15m. Im Jahr 1985 steigt die Ammoniumkonzentration Ende Mai auf ein Maximum von $5\mu\text{M}$ in einer Tiefe von 10m. Das saisonale Minimum von $0.4\mu\text{M}$ erstreckt das sich aufgrund der turbulenten Durchmischung des Epilimnions sowohl in den Monaten Februar bis April als auch im Dezember über die gesamte Oberflächennzone. Dem gegenüber bildet sich im Jahr 1993 ein temporärer Maximum von $1.4\mu\text{M}$ Ende Oktober in einer Tiefe von 5m aus. Das frühlommerliche Maximum von $2.9\mu\text{M}$ erfolgt jedoch auch in diesem Jahr im Mai in einer Tiefe von 5 bis 10m. Die Maxima in der Ammoniumkonzentrationen bilden sich an der Sprungschicht dem zu folge jeweils zu Beginn der Vegetationsperioden aus. Zu diesem Zeitpunkt sind die Bakterienpopulationen, die das Ammonium zu Nitrat weiteroxidieren, aufgrund ihrer niedrigen Reproduktionsrate noch nicht in dem Mass aufgewachsen, dass sich ein perfektes Reaktionsgleichgewicht zwischen der Bildung und dem Verbrauch des Ammoniums einstellt.

In der Zone zwischen 30 und 140m Tiefe erkennt man eine Ammoniumkonzentration, die über die gesamte Tiefe und praktisch auch über das gesamte Jahr konstant bleibt. Im Jahr 1985 beträgt diese Konzentration $0.4\mu\text{M}$, im Jahr 1993 sinkt sie im Juli von konstanten $0.4\mu\text{M}$ auf $0.0\mu\text{M}$ ab. Dem zufolge herrscht in der aeroben bis anaeroben Wasserschicht, die über die gesamte Tiefe eine Sauerstoffkonzentration von über $10\mu\text{M}$ aufweist, ein ebenso stabiles Stoffflussgleichgewicht, wie jenes, das man in diesen Tiefen beim Nitrit beobachten kann. Aufgrund der vergleichsweise höheren Konzentrationen ist anzunehmen, dass die Weiteroxidation des Ammoniums zu Nitrit die umsatzlimitierende Teilreaktion der Nitrifikation ist. Das Absinken der nicht reaktionslimitierende Ammoniumkonzentration im Jahr 1993 auf Null bestätigt die Annahme eines langsamen Versiegens der organischen Stickstoffquelle im Sediment dieser Wasserschicht während dieser Zeitperiode.

In der anoxische Wasserschicht fällt in knapp 200m Tiefe im Jahr 1985 der Ammoniumgehalt des Wassers während der Monate Januar bis Mai von $157\mu\text{M}$ bis auf $13\mu\text{M}$. Danach steigt er bis auf ein temporäreres Maximum von $361\mu\text{M}$ im September dieses Jahres an, fällt während des Oktobers wieder auf $249\mu\text{M}$ und erreicht dann im November ein Jahresmaximum von $377\mu\text{M}$. Zum Jahresende wird die Ammoniumkonzentration in der tiefsten Wasserschicht des Zugersee-Südbeckens wiederum auf $291\mu\text{M}$ abgebaut. Zeitlich ähnlich, jedoch in der Ausprägung der Schwankungen nicht so extrem, zeigt sich der Konzentrationsverlauf des Jahres 1993. Da sinkt der Ammoniumgehalt im Wasser derselben Tiefe von $51\mu\text{M}$ im Januar auf $9\mu\text{M}$ Ende Mai. Danach bildet sich ein Ammoniummaximum von $53\mu\text{M}$ Ende Oktober aus, das von einem Konzentrationsabfall auf $37\mu\text{M}$ gefolgt wird. Diese Unterschiede in der Intensität der saisonalen Ammoniumfluktuationen in der anoxischen Zone des Zugersee-Südbeckens rühren einerseits von einer wesentlich grösseren Fracht organischem Stickstoffs durch das Absinken toter Biomasse am Ende der Vegetationsperiode im Jahr 1985. Dies kann vorwiegend mit besseren klimatischen Bedingungen während der Sommermonate dieses Jahres erklärt werden. Andererseits ermöglicht jedoch im Jahr 1993 ein höherer Gehalt gelösten Sauerstoffs in dieser Tiefe eine effiziente Elimination des gebildeten Ammoniums durch dessen Oxidation zu Nitrat.

Während der Periode 1960 – 1993 ist es vor allem Ende der 60'er Jahre bis in die Mitte der 70'er Jahre auffallend häufig zu sehr hohen Ammoniumkonzentrationen am Grund des Zugersee-Südbeckens gekommen. Solche Perioden hoher Ammoniumkonzentrationen scheinen in den 80'er Jahre mit immer geringerer Frequenz aufzutreten und sind ab 1990 eine Seltenheit. Insgesamt stützen dem zufolge auch die Ammoniumtiefenprofile die Annahme, dass der Eutrophierungsgrad des gesamten Zugersees im Verlauf der Zeit von 1985 bis 1993 wohl aufgrund einer Reduktion der anthropogenen Nährstoffeinträge stetig abgenommen hat.

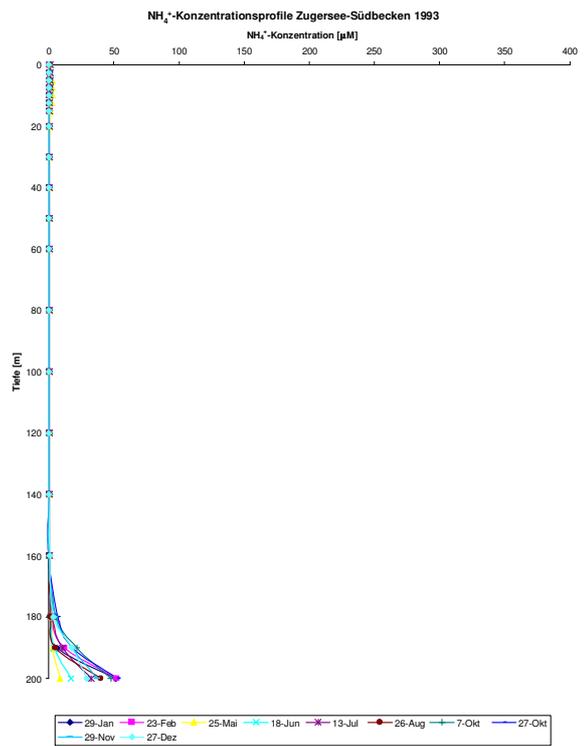
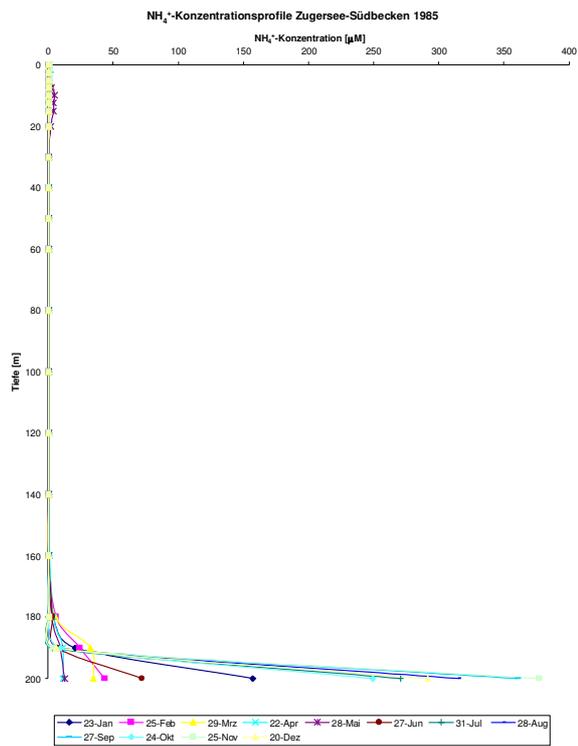


Abbildung 24: Ammoniumprofile 1985 und 1993.

5.2. Messungen Winter 2000/2001

Im den nachfolgenden Teilkapiteln werde ich die Messdaten der Nitratkonzentrationen und deren Isotopenverschiebung und die Isotopenzusammensetzungen des gelösten molekularen Stickstoffs in der verschiedenen Tiefenbereichen des Zugersee-Südbeckens und in den wichtigsten Zu- und Abflüssen des Zugersees präsentieren. Anhand des Nitratkonzentrationsprofils ist es möglich, aufgrund der Erkenntnisse aus der Analyse der Tiefenprofile der Jahre 1985 und 1993 einen ersten Eindruck über den Zugersee als Gesamtsystem zu gewinnen. Das Ziel der Nitratisotopenmessungen ist es zu prüfen, ob aufgrund der tiefenspezifischen Verschiebungen der Nitratisotopenzusammensetzung auf die denitrifizierende Aktivität in den unterschiedlichen Tiefen rückgeschlossen werden kann. Diese Überlegungen können mit den Erkenntnissen aus den Messungen der Nitratkonzentration überprüft werden. Die Messungen der Isotopensignale im gelösten molekularen Stickstoff haben qualitativen Charakter. Im Vordergrund dieser Resultate steht primär der Aspekt, ob und wie gut mit der neu entwickelten Messmethodik eine Verschiebung der Isotopenzusammensetzung detektierbar ist. Wenn dies der Fall ist, richtet sich das Interesse in einem weiteren Schritt auf die Frage, ob die Verschiebung in der Isotopenzusammensetzung des gelösten molekularen Stickstoffs mit der Theorie der Isotopenfraktionierung durch denitrifizierende Bakterien qualitativ übereinstimmt.

Die Nitratanalysen sind mit Proben durchgeführt worden, die am 4. Dezember 2000 bei sehr ruhigen Wetterverhältnissen gesammelt worden sind. Die Isotopenverschiebungen im molekularen Stickstoff ist in Wasser gemessen worden, das dem See am 5. Februar 2001 bei relativ stürmischem Wetter entnommen worden ist. Dennoch ist nicht damit zu rechnen, dass sich die Wassersäule stark durchmischt hat, da sich die gesamte Periode zwischen Dezember 2000 und Februar 2001 durch eine ausgeprägte Warmwetterlage ausgezeichnet hat, während der die Lufttemperaturen kaum unter 5°C gefallen sind.

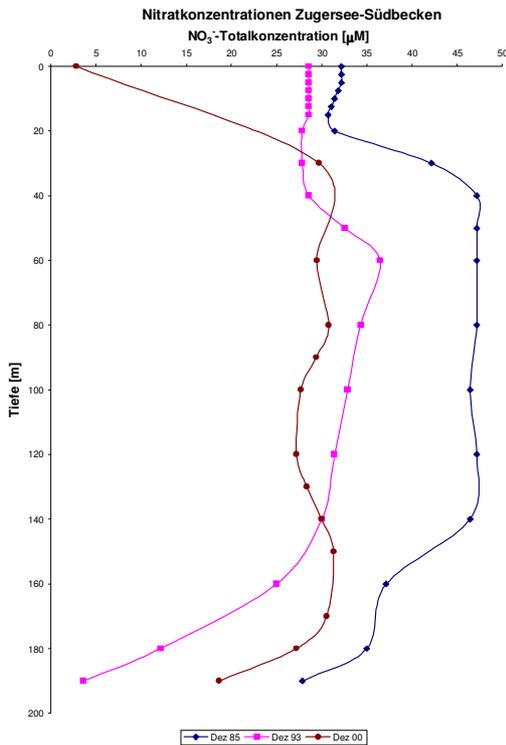
5.2.1. Nitratkonzentrationen

In einem ersten Schritt der Präsentation der Messdaten um den Jahreswechsels 2000/2001 geht es darum, aufgrund des Nitrattiefenprofils und der Werte aus Lorze und Rigiaa einen Eindruck über den Stickstoffhaushalt des Gesamtsystems Zugersee-Südbecken zu diesem Zeitpunkt zu gewinnen. Dafür werden einerseits die aktuellen Daten jenen des Dezembers 1985 und 1993 gegenübergestellt, andererseits gleich wie im Kapitel 5.1.4. die verschiedenen Kennwerte der momentanen mikrobiellen Nitratzehrung präsentiert und kommentiert.

Beim Vergleich der Nitrattiefenprofile vom Dezember 2000, 1993 und 1985 fallen dreierlei Eigenschaften auf: Im Dezember 2000 weist der Integral der Nitratkonzentrationen über die gesamte Wassersäule eine geringere Fläche auf als jener des Vergleichsmonats des Jahres 1985. Diese Tatsache ist vermutlich auf eine Reduktion der anthropogen verursachten Nitrateinträge während dieser Zeitperiode zurückzuführen. Ein zweiter Unterschied ist, dass die Nitrat-Oberflächenkonzentration des winterlichen Tiefenprofils des Jahres 2000 mit weniger als 5µM um ein vielfaches unter den Werten der beiden Vergleichsjahre liegt. Dieses Phänomen ist mit der im Jahr 2000 bis zu diesem Zeitpunkt kaum stattfindenden vertikalen Durchmischung der oberflächennahen Wasserschicht aufgrund der aussergewöhnlich warmen Spätherbst- und Wintermonaten dieses Jahres zu erklären. Diese klimatisch abnorme Situation führt dazu, dass die Nitratkonzentration der Oberflächenschicht auch zu dieser späten Jahreszeit auf jenem Niveau stagniert, das an und für sich für eine starke Nährstoffzehrung während der Vegetationsperiode charakteristisch ist. Sowohl die Reduktion des Nitratgesamtreservoir gegenüber 1985 als auch die im Vergleich zu 1985 und 1993 markant tieferen Oberflächenkonzentrationen bis in den Dezember hinein kann man genauso in den Jahren 1998 und 1999 beobachten. Es scheint sich dabei um einen kontinuierlichen Trend zu handeln. Als drittes fällt auf, dass der Verlauf des Tiefenprofils im Jahr 2000 abgesehen von den durchgehend geringeren Konzentrationen bezüglich des Konzentrationsverlaufs zwischen 60 und 180m Tiefe dem Profil im Dezember 1985 sehr ähnlich ist. Man kann davon ausgehen, dass der mikrobielle

Abbau des Nitrats auch in diesem Jahr praktisch ausschliesslich in den anoxischen Bereichen des Sees unter 170m Tiefe stattfindet und der Verlauf der Nitratkonzentration in den darüber liegenden Schichten durch diffusive Prozesse und Nitrateinträge aufgrund nitrifizierenden Aktivitäten an der Sedimentoberfläche dieser Tiefenzone erklärt werden können (Kapitel 5.1.4.). Es ist anzunehmen, dass auch im Jahr 2000 aufgrund alter organischer Stickstoffdepositionen vorwiegend in den Tiefen zwischen 110 und 150m Nitrat aus dem Sediment in die Wassersäule abgegeben wird.

Mit knapp $3\mu\text{M}$ weist das Oberflächenwasser des Zugersees im Dezember 2000 eine Nitratkonzentration auf, die üblicherweise für die Monate Juli bis spätestens Oktober charakteristisch sind. Abgesehen von der untypisch konstant ausgebildeten Oberflächenstratifikation aufgrund der ausbleibenden Kälteperiode liegt dieser Wert im Bereich des langjährigen Mittels der Herbstwerte von 1960 bis 1993. In der darunter liegenden Zone zwischen 30 und 170m Tiefe bleibt die Nitratkonzentration mit leichten lokalen Abweichungen relativ stabil auf etwa $30\mu\text{M}$. Diese Werte liegen damit zumindest zwischen 30 und 140m Tiefe um bis zu einem Viertel unter dem langjährigen Mittel der Herbstmonate. Dies deutet darauf hin, dass die Gesamtfracht anorganischen Stickstoffs in den Zugersee in den letzten Jahren abgenommen hat. Dies kann aufgrund rückläufiger anthropogener Nitratinträge in den Zugersee erfolgen oder aufgrund Veränderungen in den Aktivitäten nitrifizierender oder denitrifizierender Bakterienpopulationen in dieser Zone. Im Bereich von 160m Tiefe ist kann man einen Nitratgradient von -0.04mmolm^{-4} verzeichnen, was einen Nitratflux von $-0.4\text{mmolm}^{-2}\text{d}^{-1}$ zum Seegrund ergibt. Unter 170m Tiefe nehmen im Jahr 2000 die Nitratkonzentrationen dagegen mit einem Gradienten von -0.6mmolm^{-4} ab. Daraus lässt sich ein Nitratflux $F_{\text{NO}_3^-}$ von $-2.4\text{mmolm}^{-2}\text{d}^{-1}$ berechnen. Diese Daten sind nicht sonderlich schlüssig, da die Nitratfracht in die anoxische Tiefenzone wesentlich grösser zu sein scheint als jene in die darüber liegende Wasserschicht. Nimmt man einen mittleren Nitratflux $F_{\text{NO}_3^-}$ in die anoxische Zone des Zugersee-Südbeckens von $-1.4\text{mmolm}^{-2}\text{d}^{-1}$ in einer Tiefe von 170m an, so lässt sich eine pelagiale Denitrifikationsrate $R_{\text{NO}_3^-}$ von $-0.05\text{mmolm}^{-3}\text{d}^{-1}$ berechnen. Bei einer mittleren Nitratkonzentration von knapp $30\mu\text{M}$ in dieser Tiefe ergibt dies eine mittlere Transfargeschwindigkeit v_{Trans} durch die Redoxcline von $5.2 \cdot 10^{-7}\text{ms}^{-1}$. All diese Werte liegen leicht tiefer als die über das ganze Jahr gemittelten Daten der Jahre 1985 und 1993 (Kapitel 5.1.4.). Für das gesamte System Zugersee-Südbecken lässt sich schliesslich eine gesamthaft pro Jahr eliminierte Menge Nitrat von 140t berechnen. Dieser Rückgang in der abgebauten Nitrattotalfracht rührt vorwiegend von der leicht reduzierten Denitrifikationseffizienz aufgrund der tieferen Nitratkonzentrationen und den damit verbundenen reduzierten Nitratfluxen in die anoxische Tiefenzone des Zugersee-Südbeckens.



a) **2000**

NO_3^- -Gradient 100	$-1.39 \mu\text{Mm}^{-1}$	=	-1.39mmolm^{-4}
NO_3^- -Gradient 160	$-0.04 \mu\text{Mm}^{-1}$	=	-0.04mmolm^{-4}
NO_3^- -Gradient 180	$-0.59 \mu\text{Mm}^{-1}$	=	-0.59mmolm^{-4}
Kz für z = 100	$3.5\text{E-}05 \text{m}^2 \text{s}^{-1}$		
Kz für z = 160	$1.1\text{E-}04 \text{m}^2 \text{s}^{-1}$		
Kz für z = 180	$4.7\text{E-}05 \text{m}^2 \text{s}^{-1}$		
$F_{\text{NO}_3^-}$ für z = 100	$-4.9\text{E-}05 \text{mmolm}^{-2} \text{s}^{-1}$	=	$-4.20 \text{mmolm}^{-2} \text{d}^{-1}$
$F_{\text{NO}_3^-}$ für z = 160	$-4.0\text{E-}06 \text{mmolm}^{-2} \text{s}^{-1}$	=	$-0.35 \text{mmolm}^{-2} \text{d}^{-1}$
$F_{\text{NO}_3^-}$ für z = 180	$-2.8\text{E-}05 \text{mmolm}^{-2} \text{s}^{-1}$	=	$-2.41 \text{mmolm}^{-2} \text{d}^{-1}$
$F_{\text{NO}_3^-}$ für z = 170			$-1.38 \text{mmolm}^{-2} \text{d}^{-1}$
$R_{\text{NO}_3^- \text{pel.}}$ für z = 170			$-0.046 \text{mmolm}^{-3} \text{d}^{-1}$
$[\text{NO}_3^-]_{\text{gemittelt}}$ für z=170			30.54mmolm^{-3}
$k_{\text{Den.}}$ für z = 170			$-1.51\text{E-}03 \text{d}^{-1}$
$v_{\text{Trans.}}$ für z = 170			$5.23\text{E-}07 \text{ms}^{-1}$
$D_{\text{NO}_3^-(-5^\circ\text{C})}$ für z = 170	$1.18\text{E-}09 \text{m}^2 \text{s}^{-1}$		
Δx für z = 170			2.3mm
$A_{\text{Transsekt}}$ für z = 170	$6.0\text{E+}06 \text{m}^2$		
$E_{\text{NO}_3^-}$ für gesamten See	$8.3\text{E+}03 \text{mol d}^{-1}$	=	139ta^{-1}

b)

Abbildung 25: a) Nitrattiefenprofil vom Dezember 2000 im Vergleich mit jenen vom Dezember 1993 und 1985. b) Kennwerte der tiefenspezifischen Denitrifikation Dezember 2000.

Im Zusammenhang mit dem Nitrattiefenprofil des Zugersee-Südbeckens im Winter 2000 ist auch interessant, welche Konzentrationen die beiden grössten Zuflüsse Rigiaa und Lorze, aber auch die Lorze als Abfluss des Zugersees aufweisen. Die grösste Menge Nitrat führt mit $60\mu\text{M}$ die Rigiaa, die Nitratkonzentration der Lorze in ihrem Zufluss in den Zugersee beträgt $48\mu\text{M}$ und in ihrem Ausfluss $11\mu\text{M}$. Damit lässt sich einerseits annehmen, dass die Stoffflussgleichgewichtskonzentration des Zugersees momentan trotz der geringeren Konzentration durch die Fracht anorganischen Stickstoffs aus der Lorze reguliert wird, da deren Fliessvolumen schätzungsweise doppelt so gross ist wie jenes der Rigiaa. Andererseits lässt sich auch sagen, dass der Lorzeausfluss sein Wasser nicht unmittelbar aus den oberflächennahen Seeschichten bezieht und dadurch eine zumindest erhöhte Effizienz in der Auswaschung des Nitrats aus dem Zugersee aufweist. Budgetiert man die grössten Quellen und Senken des Nitrats unter Einbezug der mittleren Durchflusskonstante des Zugersees k_w (Tabelle 5) und deren gemessenen Nitratkonzentration, so kann man eine Systemmodellierung erstellen und daraus die Abbaurrate durch die Denitrifikation im Fliessgleichgewicht berechnen:

$$\frac{d[\text{NO}_3^-]_{\text{See}}}{dt} = \frac{k_w}{3} \cdot [\text{NO}_3^-]_{\text{Rigiaa}} + \frac{2 \cdot k_w}{3} \cdot [\text{NO}_3^-]_{\text{Lorzeeinfl.}} - k_w \cdot [\text{NO}_3^-]_{\text{Lorzeausfl.}} - k_{\text{Denitr.}} \cdot [\text{NO}_3^-]_{\text{See}} = 0 \quad [\text{Ms}^{-1}] \quad (5.2.1.1.)$$

$$R_{\text{Denitr.}} = k_{\text{Denitr.}} \cdot [\text{NO}_3^-]_{\text{See}} = \frac{k_w}{3} \cdot [\text{NO}_3^-]_{\text{Rigiaa}} + \frac{2 \cdot k_w}{3} \cdot [\text{NO}_3^-]_{\text{Lorzeeinfl.}} - k_w \cdot [\text{NO}_3^-]_{\text{Lorzeausfl.}} \quad [\text{Ms}^{-1}] \quad (5.2.1.2.)$$

$$\text{mit: } k_w = \frac{1}{\tau_{\text{Wasser}}} = 0.07 \text{a}^{-1} = 1.9 \cdot 10^{-4} \text{d}^{-1} \quad (5.2.1.3.)$$

Diese Stoffflussanalyse auf der Ebene des Gesamtsystems ergibt eine Denitrifizierungsrate $R_{\text{Denitr.}}$ von $0.0043 \text{mmolm}^{-3} \text{d}^{-1}$. Diese liegt einen Faktor 10 unter der Schätzung basierend auf den Nitratgradienten in den Tiefenzonen des Zugersee-Südbeckens. Der hier berechnete Wert liegt mit Sicherheit unter dem realen Wert, da

die Nitratkonzentrationen der Rigiaa und des Lorzezuflusses im Jahresmittel einiges höher liegen dürften, als dies im Dezember der Fall ist.

5.2.2. Isotopensignale im Nitrat

Das Tiefenprofil der Isotopenzusammensetzung des Nitrats weist eine Zunahme von 4.6‰ unmittelbar an der Seeoberfläche bis auf 11.0‰ am Seegrund auf. Daraus ergibt sich ein kontinuierlicher Nitratisotopengradient $\Delta\delta^{15}\text{N-NO}_3^-/\Delta z$ von 0.0034‰m^{-1} . Dabei beträgt der absolute methodische Fehler σ der Daten 0.205‰. Die Gesamtverschiebung der Isotopenzusammensetzung des Nitrats $\Delta\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ beträgt 6.52‰ über eine Tiefe Δz von 190m. Dies entspricht dem 30-fachen des mittleren σ -Werts der Isotopenmessungen. Damit ist der gemessene Anstieg der Isotopensignale der verschiedenen Tiefenstufen eine quantitativ signifikante, tiefenspezifische Isotopenverschiebung. Von besonderer Bedeutung ist die nahezu perfekt lineare Abhängigkeit des Nitratisotopensignals von der Tiefe des Sees (Kapitel 3.1.2.). Die Korrelation R^2 der Messdaten zwischen 60m und 190m Tiefe mit deren Regressionsgeraden ergibt einen Wert von 97%. Einzig im Bereich zwischen 160 und 170m Tiefe liegen die Messwerte knapp am unteren Rand des Vertrauensintervalls von $\pm \sigma$. Nimmt man die Tiefe des Sees als negative z -Werte, ergibt sich folgende Relation zwischen der Nitratisotopenzusammensetzung und der Seetiefe:

$$\delta^{15}\text{N} - \text{NO}_3^- = -0.0285z + 5.472 \quad [\text{‰}] \quad (5.2.2.1.)$$

Die Isotopenzusammensetzung des Nitrats im oberflächennahen Wasser des Sees ist praktisch identisch mit jener der beiden Hauptzuflüsse Rigiaa ($\delta^{15}\text{N-NO}_3^- = 4.5\text{‰}$) und Lorze ($\delta^{15}\text{N-NO}_3^- = 5.5\text{‰}$). Es ist möglich, dass eine leichte ^{15}N -Abreicherung des Nitrats aufgrund nitrifizierenden Aktivitäten in diesen Schichten des Sees stattfindet. Dennoch reguliert die Nitratisotopenzusammensetzung der Rigiaa und der Lorze die Nitratisotopenzusammensetzung der Wasserschicht massgeblich, in der sich diese Zuflüsse in die Wassersäule einschichten. Der Anstieg des Isotopensignals von dieser Oberflächenschicht hin zur Untergrenze des Epilimnions, die zu diesem Zeitpunkt in etwa 60m Tiefe liegen dürfte, kommt allein aufgrund vertikaler diffusiver Transportprozesse zustande. Dabei wird das Oberflächenwasser kontinuierlich mit ^{15}N -angereichertem Nitrat aus tiefer liegenden, denitrifikationsaktiven Seeschichten beliefert.

Das Wasser des Zugersees wird mit zunehmender Tiefe mit konstanter Kontinuität mit ^{15}N -Nitrat angereichert. Der lineare Verlauf der tiefenspezifischen Isotopensignale über die gesamte Wassersäule muss im Zusammenhang der unterschiedlichen nitratabbauenden und nitratgenerierenden mikrobiell medierten Reaktionen und der wenn auch geringen, aber dennoch vorhandenen vertikalen turbulenten Diffusion verstanden werden. Man kann davon ausgehen, dass in den Wasserschichten zwischen 60 und 160m Tiefe sich die sedimentäre Denitrifikation und die pelagiale Nitrifikation mit etwa $2 \cdot 10^{-5} \text{mmolL}^{-1}\text{d}^{-1}$ (Mengis, 1997) die Waage halten. Geht man davon aus, dass das Sediment bezüglich seines Nitrathaushalts eine perfekte Senke darstellt, spielt es für die Ausbildung der tiefenspezifischen Nitratisotopensignale eine wichtige Rolle, in welchem Kompartiment die unterschiedlichen Transformationsprozesse stattfinden. Die Denitrifikation kann aufgrund der aeroben Wassersäule in den Zonen zwischen 60 und 160m Tiefe einzig im Sediment stattfinden. Dem gegenüber kann in diesen Wasserschichten die Nitrifikation in den aeroben Bereichen des Sediments und im freien Wasserkörper bakteriell katalysiert werden. Unter diesen Bedingungen wird das an der Sedimentoberfläche generierte Nitrat in den darunter liegenden anaeroben Mikroökosystemen vollständig gezehrt. Damit hat die ^{15}N -Abreicherung des Nitrats durch die Nitrifikation in diesem Kompartiment ebenso wenig Einfluss auf die Isotopenzusammensetzung der freien Wassersäule, wie die sedimentäre Denitrifikation selbst. Im Gegensatz zur Denitrifikation kann die Nitrifikation als aerober Prozess aber in diesen Tiefenbereichen auch im freien Wasserkörper stattfinden. Dort erfolgt die ^{15}N -Abreicherung des Nitrats durch die Fraktionierung des gezehrten Ammoniums aufgrund der Erst-Ordnungskinetik dieser Reaktion – genauso wie die ^{15}N -Anreicherung des Nitrats durch die Denitrifikation im freien Wasserkörper (Kapitel 3.1.2.) – gemäss einer linearen Abhängigkeit von der Fraktion

umgesetzten Substrats. Dem zufolge hat das Zusammenspiel der fraktionierenden pelagialen Nitrifikation und der nicht-fraktionierenden sedimentären Transformationsprozesse im gesamten einen ^{15}N -abreichernden Effekt auf das Nitratreservoir dieser Zone. Zusätzlich wird die Isotopenzusammensetzung in dieser Tiefenschicht aber auch durch vertikale turbulente Diffusionsprozesse beeinflusst, die ^{15}N -angereichertes Nitrat kontinuierlich aus den Wasserschichten unterhalb der Redoxcline in die aeroben Bereiche der Wassersäule transportieren. Um das Gewicht der Nitrifikation am Sediment und im freien Wasserkörper qualitativ abzuschätzen, kann man die Nitritkonzentrationen als Indikator für die kompartimentspezifische Nitrifizierung herbeiziehen. Nitrit weist als Zwischenprodukt der Nitrifikation vor allem dann eine erhöhte Konzentration auf, wenn günstige Umweltbedingungen einen erhöhten Umsatz der Ammoniumoxidierer ermöglichen und aufgrund räumlicher und zeitlicher Heterogenitäten die nitritoxidierenden Populationen die anfallende Nitritmengen nicht genügend effizient weiter umzusetzen vermögen. Diese Situation ist vorwiegend bei nitrifizierenden Symbionten im freien Wasserkörper zu erwarten. Aufgrund der über das gesamte Jahr konstant niedrigeren Nitritkonzentrationen des Vergleichsjahr 1985 in diesen Tiefen ist anzunehmen, dass die aerobe Nitrifikation an der Sedimentoberfläche aufgrund der besser regulierbaren Ökologischen wesentlich effizienter ist als die pelagiale. Da die Nitrifikation in diesem Kompartiment zu keiner Isotopenfraktionierung führt, kann man davon ausgehen, dass die Abnahme des Isotopensignals mit abnehmender Seetiefe auch in dieser stabil geschichteten Seezone vorwiegend von vertikalen turbulenten Transportprozessen herrührt.

In den Wasserschichten unterhalb der Redoxcline setzt aufgrund der anoxischen Bedingungen zusätzlich zur Nitratreduktion im Sediment auch die pelagiale Denitrifikation ein. Die Nitrifikation als Nitratquelle findet in diesen Tiefen aufgrund des Sauerstoffmangels kaum mehr statt. Aus diesen Gründen ist der Verlauf der ^{15}N -Anreicherung im verbleibenden Nitratreservoirs unterhalb 170m Tiefe für die Beurteilung der Fraktionierungsintensität der beiden Kompartimente Sediment und freier Wasserkörper von besonderem Interesse. Der fortlaufend lineare Verlauf des tiefenspezifischen Isotopensignals mit zunehmender Wassertiefe auch in der anoxischen Zone des Zugersee-Südbeckens bestätigt die Theorie, dass die sedimentäre Denitrifikation, die eine von der Seemorphologie abhängige Reaktionskonstante aufweist und dem entsprechend einen erhöhten Nitratumsatz unmittelbar über dem Seegrund zeigt, keinerlei Einfluss auf die Isotopenfraktionierung des nicht reagierten Nitrats im freien Wasserkörper hat.

Diese rein qualitativen Überlegungen führen zum Schluss, dass der Verlauf der tiefenspezifischen Nitratisotopenzusammensetzung über die gesamte Wassersäule primär durch vertikale Transportprozesse zu erklären ist. Demnach kann die pelagiale Denitrifikation in den anoxischen Tiefenzonen des Zugersee-Südbeckens als einzige Quelle von ^{15}N -angereichertem Nitrat betrachtet werden. Damit kann die gesamte Isotopenverschiebung $\Delta\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ von 6,52‰ der Fraktionierung jenes Anteils des Nitrats zugeordnet werden, der innerhalb des Wasserkörpers zwischen 160 und 190m Tiefe nicht reduziert wird. Durch Umformen der Gleichung 2.2.1.2. bzw. 2.2.1.1. ist es möglich, aufgrund der über die gesamte Tiefe des Zugersee-Südbeckens gemessene Nitratisotopenverschiebung $\delta^{15}\text{N}_{E,z} - \delta^{15}\text{N}_{E,0}$ eine Aussage zu machen über die Fraktion f des Nitratreservoirs, die unterhalb der Redoxcline nicht zu molekularem Stickstoff umgesetzt wird:

$$f = \frac{[\text{NO}_3^-]_{z=190}}{[\text{NO}_3^-]_{z=160}} = \left(\frac{10^{-3} \cdot \delta^{15}\text{N}_{E,190} + 1}{10^{-3} \cdot \delta^{15}\text{N}_{E,0} + 1} \right)^{(\alpha_{p/E}-1)^{-1}} \quad (5.2.2.2.)$$

Mit einem Fraktionierungsfaktor $\alpha_{p/E}$ von 0,987 (pers. Angaben Lehmann) und einer an der Wasseroberfläche gemessenen Nitratisotopenzusammensetzung $\delta^{15}\text{N}_{E,0}$ von 4,55‰ und einer in 190m Tiefe $\delta^{15}\text{N}_{E,190}$ von 11,07‰ errechnet sich eine Fraktion nicht reagierten Nitrats f von 60%. Dies entspricht sehr gut der Reduktion der Nitratkonzentration von 30µM in 160m Tiefe auf 19µM in 190m Tiefe. Diese Tatsache bestätigt die Annahme, dass im Zugersee-Südbecken Nitrat in überwiegendem Masse im freien Wasserkörper umgesetzt

wird. Auch kann aufgrund dieses Ergebnisses festgehalten werden, dass der angenommene Anreicherungsfaktor $\epsilon_{P/E}$ von 13% für den Zugersee-Südbecken Gültigkeit hat.

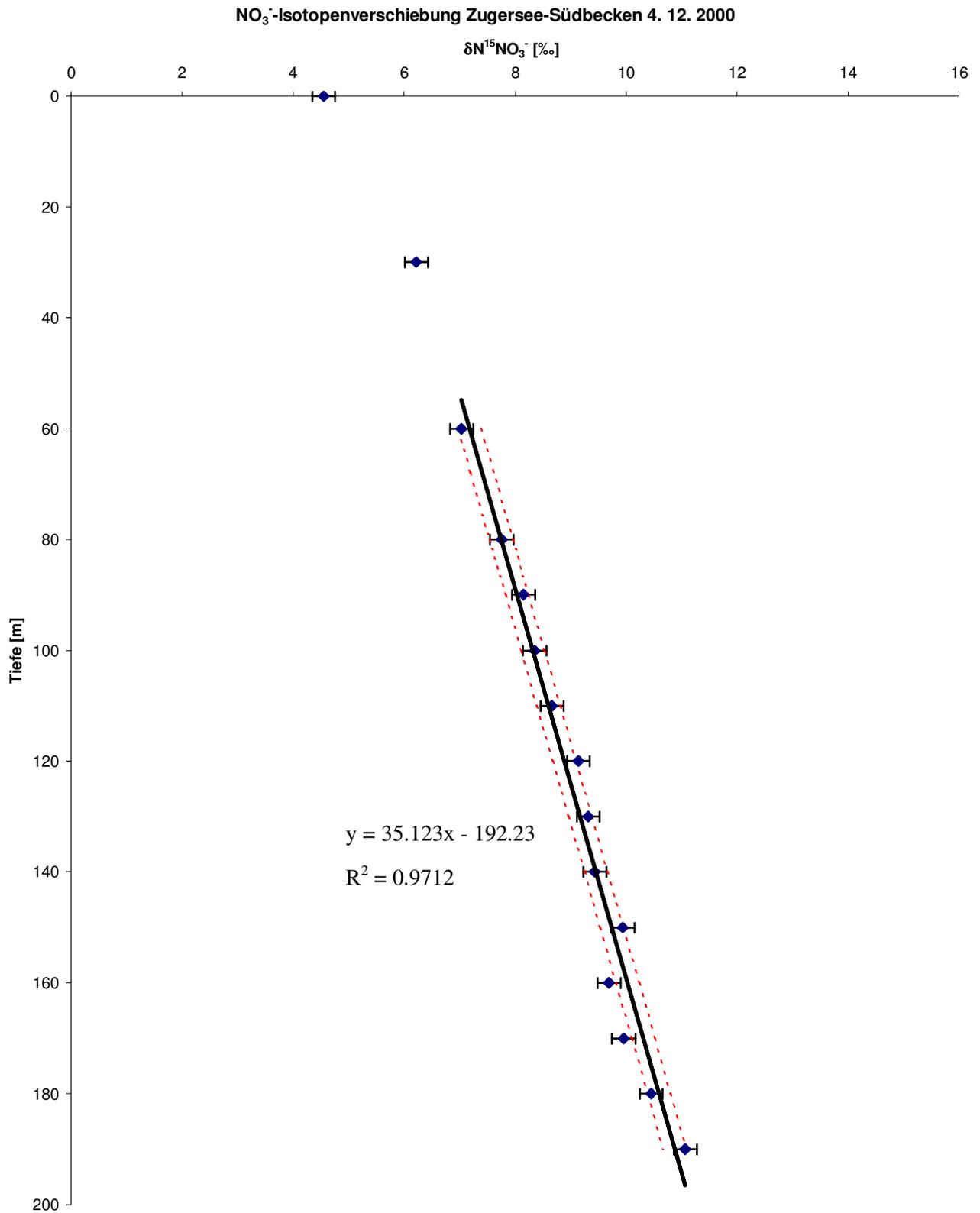


Abbildung 26: Tiefenspezifische Isotopenverschiebung im Nitrat, Zugersee-Südbecken Dez. 2000. Referenz der gemessenen Nitrat isotopenverschiebung ist atmosphärischer Stickstoff mit $\delta^{15}N = 0\text{‰}$.

5.2.3. Isotopensignale im molekularen Stickstoff

Das Tiefenprofil der Isotopenzusammensetzung des gelösten molekularen Stickstoffs zeigt eine Reduktion von 0.5‰ in einer Tiefe von 30 bis 60m bis auf -0.5‰ über dem Seegrund. Daraus ergibt sich ein kontinuierlicher N₂-Isotopengradient $\Delta\delta^{15}\text{N-N}_2/\Delta z$ von -0.007‰m^{-1} . Dabei beträgt der mittlere absolute Messfehler σ der Daten des Tiefenprofils 0.25‰. Die Isotopenzusammensetzung des gelösten molekularen Stickstoffs weist eine Abnahme $\Delta\delta^{15}\text{N-N}_2$ von 1‰ über eine Tiefe Δz von 130m auf. Dies entspricht dem vierfachen des mittleren σ -Werts der Isotopenmessungen. Dies lässt den qualitativen Schluss zu, dass die Isotopenzusammensetzung des gelösten molekularen Stickstoffs $\delta^{15}\text{N-N}_2$ mit der Tiefe signifikant abnimmt, wie man dies aufgrund denitrifizierender Aktivitäten erwarten würde. Was auch bei diesem Isotopentiefenprofil auffällt, ist die lineare Abhängigkeit des N₂-Isotopensignals von der Tiefe des Sees, auch wenn die Messwerte aufgrund der grossen Standardabweichung stark um diese berechneten Mittelwerte fluktuieren. Die Korrelation R^2 der Messdaten zwischen 60m und 190m Tiefe mit deren Regressionsgeraden beträgt 83%. Nimmt man die Tiefe des Sees als negative z-Werte, dann folgt die Relation zwischen der Nitratisotopenzusammensetzung und der Seetiefe der Funktion:

$$\delta^{15}\text{N} - \text{N}_2 = 0.0083z + 0.980 \quad [\text{‰}] \quad (5.2.3.1.)$$

Da bei diesen ersten massenspektrometrischen $\delta^{15}\text{N}$ -Direktmessungen der Isotopenzusammensetzung des gelösten molekularen Stickstoffs auf eine Kalibration der molekularen Stickstoffisotopenmessungen über ein breiteres Messspektrum verzichtet worden ist und aufgrund des grossen Vertrauensintervalls $\pm \sigma$ der neu entwickelten Analysetechnik können die vorliegenden Daten nicht auf einem quantitativen Niveau betrachtet werden. Das primäre Ziel dieses Experiments ist es zu sehen, ob auf diese Weise eine signifikante Verschiebung in der N₂-Isotopenzusammensetzung des gelösten molekularen Stickstoffs überhaupt detektiert werden kann. Diese Frage kann aufgrund des klar erkennbaren Trends mit ja beantwortet werden. Es ist anzunehmen, dass bei verbesserter Probenahmetechnik und unmittelbarer Analyse der Probeüberstände nach dem Einstellen des Phasengleichgewichts die quantitative Interpretation der tiefenspezifischen Isotopensignale im gelösten molekularen Stickstoff möglich ist und damit auch eine präzise Aussage über die Anteile der beiden Konkurrenzreaktionen Denitrifikation und Nitrat-Ammonifikation an der gesamthaft reduktiv umgesetzten Menge Nitrat gemacht werden kann.

Anhand des erkennbaren Trends in der Verschiebung der tiefenspezifischen N₂-Isotopensignale können aber qualitative Aussagen über deren wahrscheinliche Entstehung gemacht werden. Die Isotopenzusammensetzung des gelösten molekularen Stickstoffs in der oberflächennahen Wasserschicht scheint aufgrund der hier vorliegenden Messwerte mit 0.3‰ leicht über jener des atmosphärischen Stickstoffs zu liegen. Dies entspricht nicht der Theorie der massenabhängigen Phasentransfergeschwindigkeit eines Moleküls (Gleichung 2.2.2.1.), der gemäss leichtere Moleküle bei gleicher Ladung und Molekülvolumen die Gas-Wasser-Grenzschicht schneller durchqueren können. Diese Abweichung von der erwarteten Phasengleichgewichtsisotopenzusammensetzung des gelösten molekularen Stickstoffs $\delta^{29}\text{N}_2^L$, die leicht unter jener der Atmosphäre liegt, beruht auf einem Kalibrationsfehler aufgrund einer grossen Messungenauigkeit beim Leitungswasser und dem Wasser aus der Rigiiaa als Nullwert-Standards. Die ¹⁵N-Abreicherung des Stickstoffreservoirs von der Seeoberfläche zum Seegrund hin entspricht dagegen der Theorie der Fraktionierung des in den anoxischen Zonen des Zugersee-Südbeckens durch mikrobiell mediierte Denitrifikation gebildeten molekularen Stickstoffs. Der lineare Verlauf der Verschiebung der gelösten molekularen Stickstoffisotopenzusammensetzung muss ebenso wie der lineare Verlauf der Nitratisotopenverschiebung durch vertikale turbulente Transportprozesse erklärt werden. Nimmt man demnach wiederum wie bei der Ausbildung des Nitratisotopensignals an, dass die ¹⁵N-Abreicherung in 190m Tiefe durch die vollständige Denitrifikation des unterhalb der Redoxcline reduzierten Nitrats verursacht wird, kann man unter Anwendung der Gleichung 2.2.2.9. die theoretische Isotopenzusammensetzung des in diesem Wasser akkumulierten Stickstoffs aufgrund der Fraktion des Nitrats berechnen, die in dieser Zone

abgebaut wird. Dabei gilt für eine erste grobe Schätzung die Annahme, dass die Isotopenzusammensetzung des im Gleichgewicht mit der Atmosphäre stehenden Wassers $\delta^{29}\text{N}_2^L$ 0‰ beträgt:

$$\delta^{29}\text{N}_2(z) = \frac{\delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3^-,0} - \varepsilon_{P/E} \cdot \frac{f \cdot \ln f_{pel.,z}}{(1-f_{pel.,z})}}{1 + \frac{[\text{N}_2]_L}{\Delta[\text{N}_2]_z}} \quad [\text{‰}] \quad (5.2.3.2.)$$

Die Phasengleichgewichtskonzentration des molekularen Stickstoffs in Lösung $[\text{N}_2]_L$ beträgt $4.1 \cdot 10^{-4}\text{M}$ und die Menge des in den Tiefenwasser des Zugersee-Südbeckens akkumulierten molekularen Stickstoffs $\Delta[\text{N}_2]$ kann auf $6.3 \cdot 10^{-5}\text{M}$ geschätzt werden (Kapitel 3.2.). Ausgehend von einer Fraktion nicht denitrifizierten Nitrats f von 60%, einem Anreicherungsfaktor $\varepsilon_{P/E}$ von -13‰ und einer Nitratisotopenzusammensetzungen zu Beginn der Reaktion $\delta^{15}\text{N}_{\text{E},0}$ von 4.55‰ berechnet man eine theoretische Isotopenzusammensetzung $\delta^{29}\text{N}_2$ des in diesem Wasser akkumulierten Stickstoffs von -0.72‰. Dieser Wert liegt im Bereich jenes Werts, der in 190m Tiefe des Zugersee-Südbeckens gemessen wird²¹. Kleinere Mengen biogen akkumulierten molekularen Stickstoffs $\Delta[\text{N}_2]$ führen gemäss dieser Berechnung zu geringeren theoretisch zu erwartenden Isotopenverschiebungen im gelösten molekularen Stickstoff. Demnach kann angenommen werden, dass das reduktiv umgesetzte Nitrat praktisch vollständig zu molekularem Stickstoff umgesetzt wird und die Nitrat-Ammonifikation als anaerobe Konkurrenzreaktion zur Denitrifikation in diesem System vernachlässigt werden kann. Die Differenz zwischen berechneter theoretischer und gemessener Isotopenzusammensetzung des gelösten molekularen Stickstoffs muss primär mit einer systematischen Kontamination der Proben mit atmosphärischem Stickstoff aufgrund ungenügender Abdichtung der Probenahmeröhrchen und der Verzögerung der Messungen der Probe-gase erklärt werden (Kapitel 4.3.).

²¹ Geht man von einer Isotopenzusammensetzung des im Gleichgewicht mit der Atmosphäre stehenden Oberflächenwassers des Zugersees $\delta^{29}\text{N}_2^L$ von 0‰ aus, verschiebt sich die gesamte Kurve um 0.5‰ nach links, so dass die gemessene Isotopenzusammensetzung des im Tiefenwasser akkumulierten molekularen Stickstoffs $\delta^{29}\text{N}_2$ auf -1‰ zu stehen kommt.

N₂-Isotopenverschiebung Zugersee-Südbecken 5. 2. 2001

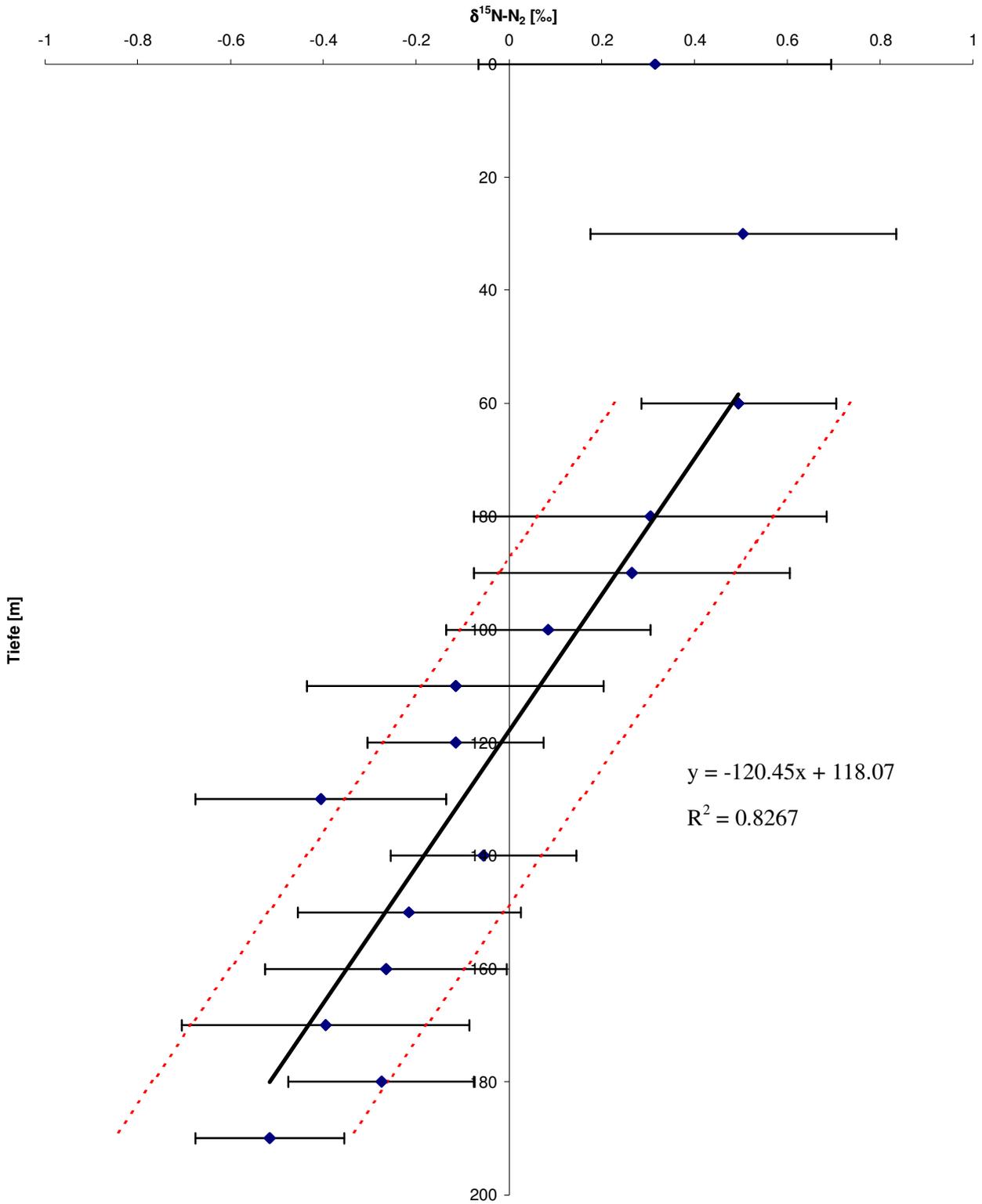


Abbildung 27: Tiefenspezifische Isotopenverschiebung im molekularen Stickstoff, Zugersee-Südbecken Febr. 2001. Referenz der gemessenen gelösten molekularen Stickstoffisotopenverschiebung ist atmosphärischer Stickstoff mit $\delta^{15}\text{N} = 0\text{‰}$.

6. Diskussion

Als Abschluss dieser Studie werde ich die hier präsentierten Analysen und Messungen zusammenfassend interpretieren und bewerten. In einem ersten Schritt möchte ich die neu gewonnenen Erkenntnisse über das Zugersee-Südbecken als System darlegen. In einem zweiten werde ich dann einige Aussagen über die für diese Arbeit durchgeführten Messungen und deren Resultate formulieren.

Als erstes ist hier festzuhalten, dass die hier durchgeführten Systemanalysen anhand der Tiefenprofile der Temperatur, Salinität, des Sauerstoffs, Nitrats, Nitrits und Ammoniums und zusätzlich die teils eher qualitativen Überlegungen anhand der tiefenspezifischen Isotopensignale im Nitrat und im gelösten molekularen Stickstoff ein durchwegs konsistentes Bild über das Zugersee-Südbecken als Gesamtsystem ergeben. Alle nachfolgenden Aussagen bezüglich Umweltbedingungen und Systementwicklungen können aufgrund entsprechenden Anzeichen in unterschiedlichen Messparametern gemacht werden.

Eine erste solche Aussage kann bezüglich der kompartimentspezifischen Denitrifikationseffizienz der unterschiedlichen Tiefenstufen des Zugersee-Südbeckens gemacht werden. Aufgrund des Spektrums des beobachteten Nitratfluxes $F_{\text{NO}_3^-}$ von -0.3 bis von $-1.3 \text{ mmolm}^{-2}\text{d}^{-1}$ in die anaerobe Zone des Zugersee-Südbeckens zwischen 140 und 170m Tiefe und einem von -1.2 bis $-2.4 \text{ mmolm}^{-2}\text{d}^{-1}$ in die anoxische Tiefenschicht in 170 bis 190m Tiefe hinein kann man erkennen, dass eine Reduktion des Nitratfluxes in signifikantem Masse erst in den anoxischen Seezonen stattfindet. Die sedimentäre Denitrifikation wird aufgrund der stark abnehmenden Nitratkonzentration und der zunehmenden Salinitätsschichtung über dem Sediment in den tiefsten Bereichen des Zugersee-Südbeckens verstärkt deaktiviert. Sie ist vorwiegend in den suboxischen Wasserschichten zu lokalisieren, wo sie aber durch die Nitrifikation praktisch aufgehoben wird. Es kann angenommen werden, dass die sedimentäre Denitrifikation an der Elimination des Nitrats aus der Wassersäule keinen bedeutenden Anteil ausmacht. Diese Vermutung findet auch in der über die gesamte Wassersäule linear fortlaufenden ^{15}N -Anreicherung im Nitrat zum Seegrund hin Bestätigung. Diese linear verlaufenden tiefenspezifischen Nitratisotopensignale können zusammen mit diffusiven Transportprozessen ausschliesslich reduktiven Abbauprozessen des Nitrats im freien Wasserkörper der anoxischen Seeschicht zugeordnet werden. Die auf diese Weise stattfindende Nitratelimination hat in den letzten 15 Jahren aufgrund geringerer anthropogen verursachten N_{org} -Einträge in das Gesamtsystem von schätzungsweise 240 auf 140t pro Jahr abgenommen. Die Umsatzrate $R_{\text{NO}_3^-}$ der Denitrifikation in diesen anoxischen Bereichen kann aufgrund der über die untersten Tiefenbereiche gemittelten Nitratfluxe auf $-0.04 \text{ mmolm}^{-3}\text{d}^{-1}$ bis $-0.10 \text{ mmolm}^{-3}\text{d}^{-1}$ geschätzt werden. Des weiteren kann aufgrund der Modellierung der tiefen- und kompartimentspezifischen Denitrifikation angenommen werden, dass die Denitrifikation in den tiefsten Bereichen des Zugersee-Südbeckens aufgrund der abnehmenden Nitratkonzentration im Wasser und der zeitweise ausgebildeten Salinitätsschichtung am Seegrund zunehmend langsamer wird.

Als zweites kann auch die Validität der beiden vorgestellten Modelle sedimentärer Denitrifikation und der damit verbundenen Fraktionierung des Nitratreservoirs beurteilt werden. Aufgrund einer beinahe perfekt linearen Zunahme des Nitratisotopensignals von $\delta^{15}\text{N-NO}_3^- = -0.0285z + 5.473$ zwischen 160 und 190m Tiefe und einer ebenso linearen ^{15}N -Abreicherung im gelösten molekularen Stickstoffs in denselben Tiefenzonen von $\delta^{15}\text{N-N}_2 = 0.0083z + 0.980$ kann angenommen werden, dass die Theorie der Denitrifikation in mikrobiell reaktiven Mikroökosystemen der Realität wesentlich näher kommt. Dem gemäss bilden sich die Verschiebungen in den jeweiligen Isotopenzusammensetzungen einzig aufgrund der pelagialen Denitrifikation in den anoxischen Wasserschichten des Zugersee-Südbeckens aus. Dies hat zur Folge, dass nur der freie Wasserkörper unterhalb der Redoxcline als Quelle des ^{15}N -angereicherten Nitrats und des ^{15}N -abgereicherten gelösten molekularen Stickstoffs wirkt. Da sich das Mass der tiefenspezifischen Isotopenverschiebungen der zwei untersuchten Moleküle über die gesamte Wassersäule fortsetzt, kann angenommen werden, dass das Isotopenprofil in den suboxischen Bereichen des Sees, in denen die pelagiale Denitrifikation aufgrund der zu hohen Sauerstoffkonzentrationen inhibiert wird, einzig aufgrund diffusiver Transportprozesse zustande kommt.

Diese Tatsache deutet darauf hin, dass bei der Ausbildung der tiefenspezifischen Isotopensignale die Bildung des ^{15}N -angereicherten Nitrats, bzw. des ^{15}N -abgereicherten molekularen Stickstoffs in der anoxischen Tiefenschicht der limitierende Faktor ist, und keineswegs die in diesen Tiefen stark gehemmte vertikale Diffusion.

Dem zufolge kann die Verschiebung in der Nitratisotopenzusammensetzungen über die gesamte Wassersäule $\Delta\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ als tauglicher Indikator für die in diesem System gesamthaft umgesetzte Fracht Nitrat verwendet werden. Es darf angenommen werden, dass die Nitrifikation in den aeroben Zonen des Sees dabei als Fehlerquelle vernachlässigt werden kann. Diese führt vorwiegend am Sediment zur Bildung von ^{15}N -abgereichertem Nitrat. Dieses Kompartiment verhält sich aber bezüglich des Nitrats als perfekte Senke und trägt dadurch zu keinerlei Fraktionierung des Nitratreservoirs in der freien Wassersäule bei. Es kann also die Arbeitshypothese formuliert werden, dass aufgrund nitrifizierenden Aktivitäten keine Verzerrung des Nitratisotopensignals stattfindet. So kann anhand der gemessenen Differenz der Nitratisotopenzusammensetzung an der Seeoberfläche und am Seegrund $\delta^{15}\text{N}_{\text{E},z} - \delta^{15}\text{N}_{\text{E},0}$ von 6.52‰ die Fraktion reduzierten Nitrats auf 40% geschätzt werden. Dies stimmt sehr gut mit der beobachteten Abnahme der Nitratkonzentration in der anoxischen Zone des Zugersee-Südbeckens von 30 μM auf 19 μM überein. Dabei ist für das Zugersee-Südbecken ein Fraktionierungsfaktor $\alpha_{\text{P/E}}$ von 0.987, bzw. ein Anreicherungsfaktor $\epsilon_{\text{P/E}}$ von 13‰ eine gute Schätzung dieses Systemparameters. Bei dieser Rechnung wird angenommen, dass die mikrobielle Denitrifikation in Konkurrenz zur Nitrat-Ammonifikation diejenige Form der Nitratreduktion ist, welche die überwiegende Fraktion des reagierten Nitrats umzusetzen vermag. Eine andere Annahme die zum selben Resultat führen würde ist, dass Nitrat-Ammonifikation und Denitrifikation in gleicher Weise zur Fraktionierung des verbleibenden Nitratreservoirs beitragen. Diese Annahme ist mit grosser Wahrscheinlichkeit ohnehin richtig. Trifft jedoch die erste nicht zu, ist es aufgrund der NO_3^- -Isotopenverschiebung nur möglich, die Fraktion reduzierten Nitrats zu berechnen, nicht aber jene des denitrifizierten Nitrats.

Mit der ^{15}N -Abreicherung des im Wasser gelösten molekularen Stickstoffs kommt der Parameter hinzu, aufgrund dessen eine Aussage über die Anteile der beiden Konkurrenzreaktionen an der gesamthaft reduzierten Fracht Nitrat gemacht werden kann. Die im Zugersee-Südbecken gemessenen N_2 -Isotopensignale zeigen eine Abnahme über die gesamte Wassersäule $\Delta\delta^{15}\text{N-N}_2$ von insgesamt -1‰. Dieser Wert stimmt in Anbetracht des qualitativen Charakters der durchgeführten N_2 -Isotopenmessungen sehr gut mit der theoretisch erwarteten Isotopenverschiebung im gelösten molekularen Stickstoff von -0.72‰ überein. Dieser Wert berechnet sich unter der Annahme, dass die gesamte reduktiv abgebaute Nitratfracht zu molekularem Stickstoff umgesetzt wird. Aufgrund dieser Beobachtungen ist anzunehmen, dass in einem geschlossenen aquatischen System, wie dies das Zugersee-Südbecken aufgrund der permanenter Stratifikation ist, die gesamthaft durch die Denitrifikation umgesetzte Fracht molekularen Stickstoffs $\Delta[\text{N}_2]$ mit Hilfe der Differenz der N_2 -Isotopensignale an der Seeoberfläche und am Seegrund $\delta^{29}\text{N}_2(z) - \delta^{29}\text{N}_2(z=0)$ berechnet werden kann. Dem zufolge kann in einem geschlossenen aquatischen Systemen die Isotopenzusammensetzung des im Wasser gelösten molekularen Stickstoffs als Indikator für die gesamthaft denitrifizierte Fracht Nitrat verwendet werden. Damit wird die Differenzierung der beiden Konkurrenzreaktionen Denitrifikation und Nitrat-Ammonifikation mit dieser neu entwickelten Messmethode möglich.

Die Beurteilung der beiden Aufbereitungs- und Messtechniken zur Analyse der Isotopenzusammensetzung des Nitrats und des gelösten molekularen Stickstoffs fällt sehr unterschiedlich aus. Die Qualität der Messdaten der Nitratisotopenanalyse kann mit einem mittleren methodischen Fehler σ von 0.205‰ als sehr gut eingestuft werden. Auch wenn das ganze Aufbereitungsverfahren relativ langwierig ist, scheint es nicht anfällig auf kumulative Fehler zu sein. Dies hängt damit zusammen, dass sich die beiden Isotopenspezies in ihrem physikalischen Verhalten nicht signifikant unterscheiden und bei der Messung der Isotopenzusammensetzung ein relatives Verhältnis der Konzentrationen dieser zwei Molekültypen gemessen wird. Die Qualität der Isotopenana-

lyse des gelösten molekularen Stickstoffs ist mit einem absoluten Fehler von 0.25‰ dem gegenüber wesentlich geringer, die Resultate besitzen nur qualitativen Charakter. Dieser Messfehler kann primär mit einer Verzögerung der Messungen der Probegase aufgrund eines vorübergehenden Ausfalls der Messapparatur erklärt werden. Dabei scheint eine systematische Kontamination der Proben mit atmosphärischem Stickstoff aufgrund der ungenügenden Abdichtung der Probenahmeröhrchen erfolgt zu sein. Es ist aber offensichtlich, dass bei verbesserter Probenahmetechnik und unmittelbarer Analyse der Probeüberstände nach Einstellen des Phasengleichgewichts die quantitative Interpretation der tiefenspezifischen Isotopensignale im gelösten molekularen Stickstoff möglich ist.

7. Aussicht

Zur Verbesserung der Analysemethodik bezüglich des Nitrathaushalts eines stehenden, teilweise anoxischen Gewässers und den damit verbundenen mikrobiell katalysierten Transformationsprozessen anhand der Parameter Nitratgesamtkonzentration, Nitratisotopenzusammensetzung und der Isotopenzusammensetzung des gelösten molekularen Stickstoffs drängen sich vorwiegend drei Punkte auf, in denen eine Weiterentwicklung sinnvoll ist. Der erste betrifft die Modellierung der verschiedenen Transport- und Reaktionsmechanismen in einem heterogen strukturierten und zeitlich fluktuierenden Wasserkörper. Die anderen beiden drehen sich um die Problematik der Verbesserung der methodischen Präzision der neu entwickelten Messtechnik zur Analyse der Isotopenzusammensetzung des gelösten molekularen Stickstoffs.

In einer weiterführenden Modellierung der kompartimentspezifischen Denitrifikation gemäss der Theorie der vollständigen Denitrifikation in sedimentären, reaktiven Mikroökosysteme wäre es interessant, den in dieser Arbeit formulierten Ansatz mit Hilfe eines Systemmodellierungsprogramms zu prüfen, das die Entwicklung des tiefenspezifischen Nitratisotopensignals unter Einbezug turbulenter diffusiver Transportprozesse in Abhängigkeit der Zeit berechnen kann (Gleichungen 3.1.3. und 3.1.2.2.). Eine solch verfeinerte Methode bietet sich mit AQUASIM (Reichert, 1994). AQUASIM ist ein Systemmodellierungsprogramm, das aufgrund der durch den Benutzer definierten Geomorphologie, der seespezifischen Struktur der turbulenten Diffusionskoeffizienten, der Ein- und Ausflüssen und deren Sustratkonzentrationen und der tiefenspezifischen Abbauraten den Konzentrationsverlauf eines stehenden Gewässers über einen gegebenen Zeithorizont iterativ berechnet. Es ist damit möglich, den See als dreidimensionalen Reaktoren zu definieren mit einem Zufluss konstanter Konzentration des Substrats und einem Abfluss variabler Konzentration. Die Tiefe, in welcher der Zufluss und Abfluss stattfindet, kann frei gewählt werden. Die Substanz mischt sich entsprechend dem Tiefenprofil turbulenter vertikaler Diffusionskonstanten von Zonen hoher Konzentration in Zonen niedriger Konzentration. Abbaureaktionen können dabei sowohl im Wasser als auch an der Reaktorwand stattfinden, gegebenenfalls mit unterschiedlicher Reaktivitäten und kompartimentspezifischer Fraktionierung der Isotopenzusammensetzung. Damit nimmt die isotopische Zusammensetzung des Substrats mit zunehmender Tiefe zu, gemäss der Theorie der Denitrifikation in Mikroökosystemen in den anoxischen Zonen gemäss einer linearen Abhängigkeit von der Tiefe des Sees. Gleichzeitig wird durch den vertikalen Austausch der Wassermassen das Isotopensignal, das sich in den untersten Seezonen ausbildet, über die gesamte Wassersäule „verschmiert“. Innerhalb dieser verschiedenen Prozesse, die in unterschiedlicher Form zur Verschiebung der Nitratisotopenzusammensetzung beitragen, wird sich über einen genügend weiten Zeithorizont – im Fall des Zugersee-Südbeckens dürfte diese Periode über fünf Jahre betragen – ein Gleichgewichtszustand einstellen. Dieses berechnete Tiefenprofil des Zugersee-Südbeckens könnte dann mit dem gemessenen verglichen werden und über unterschiedliche Regulationsparameter wie die Dicke der kompartimentspezifischen Diffusionsschicht, die Konzentration partikulären Kohlenstoffs und dem Fraktionierungsfaktor angeglichen werden.

Bei der Verbesserung der Analysemethodik der Isotopenzusammensetzung des gelösten molekularen Stickstoffs wird es primär darum gehen, Lösungen für das Problem der Verunreinigung der Proben durch atmosphärischen Stickstoff sowohl bei der Probenahme als auch bei der Einspeisung des Probeüberstands in das Messgerät zu finden. Dadurch müsste es möglich sein, den Vertrauensintervall der Messwerte auf ein gewünschtes Mass zu reduzieren. Dabei wäre ein erster Schritt die Durchführung einer weiteren Versuchsreihe, bei der die Zeit zwischen dem Abfüllen der Wasserproben in die Hermetik-Röhrchen und der Einspeisung in den Gaschromatographen auf das absolut notwendige Minimum reduziert wird. Falls diese Massnahme die gewünschte methodische Präzision noch nicht gewährleistet, muss die Kontamination der Proben mit atmosphärischem Stickstoff während des Abfüllens der Proben reduziert werden. Dies ist am ehesten zu erreichen, wenn man für den Druckausgleich im Hermetik-Röhrchen während dem Einfüllen der Probe ein Mittel findet, das von Anfang bis Ende des Einfüllens einen Gasfluss aus dem Röhrchen raus garantiert. Der andere Schwer-

punkt der Weiterentwicklung der N_2 -Isotopenmesstechnik wird sein, einen Weg zu finden, um die Methodik über einen breiteren Messintervall zu kalibrieren. Dazu bietet sich an, mit natürlichen Denitrifikanten angeimpfte, anoxische KNO_3 -Proben über eine bestimmte Zeitperiode parallel auf deren Verlauf der Nitratkonzentration und der Ausbildung des Isotopensignals im gelösten molekularen Stickstoff zu bemessen. Dadurch sollte es möglich sein, unter Anwendung der Gleichung 2.2.2.5. eine Kalibrationsgerade über den gesamten gewünschten Bereich zu bestimmen.

8. Nachfolgestudie

Um der Frage der Möglichkeiten bei der Verbesserung der methodischen Präzision der neu entwickelten Analysetechnik zur Bestimmung der Isotopenzusammensetzung des gelösten molekularen Stickstoffs nachzugehen, wurde das in Kapitel 4.3 dargelegte Verfahren in einer zweiten Messkampagne am 21. Juni 2001 wiederholt. Gleichzeitig wurde auch nochmals die N-Isotopenzusammensetzung des jeweils in einer Wasserprobe gelösten Nitrats gemäss der Methodik aus Kapitel 4.2 bestimmt. Die Resultate und Erkenntnisse, welche in dieser ausserhalb der Diplomarbeit erfolgten Nachfolgestudie gewonnen werden konnten, sollen hier der Vollständigkeit halber präsentiert und kurz diskutiert werden.

Bei der Bestimmung der N-Isotopenzusammensetzung des gelösten molekularen Stickstoffs wurde dieses Mal die Zeitspanne zwischen Probenahme und der N-Isotopenanalyse im Gaschromatographen wie in Kapitel 7 vorgeschlagen auf das absolut notwendige Minimum reduziert. Zu dem wurde auch die Anzahl pro Probenahme gemessener Gasproben auf jeweils vier erhöht. Die Resultate werden hier nachfolgend in Abbildung 30 präsentiert. Die Regressionsgerade der Messdaten zwischen 60m und 190m Tiefe liegt²² beachtenswert ähnlich wie jene der ersten Messkampagne:

$$\delta^{15}N - N_2 = 0.0083z + 0.876 \quad [\text{‰}] \quad (9.1.)$$

Die Korrelation der Daten ist dieses Mal aber mit $R^2 = 93\%$ wesentlich besser als jene der ersten Messkampagne. Der gemittelte methodische Fehler der Messwerte unter 60m Tiefe kann mit $\sigma = 0.09\text{‰}$ angegeben werden. Die Isotopenverschiebung im gelösten molekularen Stickstoff von 0.47‰ in 60m Tiefe auf -0.72‰ in 190m Tiefe kann mit über 13σ dem gemäss als signifikant bezeichnet werden. Damit ist gezeigt, dass die hier neu präsentierte Methodik zur Bestimmung der N-Isotopenzusammensetzung im gelösten molekularen Stickstoff ohne weitere erhebliche Verbesserungen ein taugliches Mittel darstellt, um den Flux des über den Weg der Denitrifikation reduzierten Nitrats von jenem des zu Ammonium reduzierten Nitrats quantitativ von einander differenzieren zu können. Um die über die beiden Konkurrenzreaktionen Denitrifikation und Nitrat-Ammonifikation eliminierten Nitratfrachten exakt bestimmen zu können, müsste jedoch der Fraktionierungsfaktor $\alpha_{P/E}$ eines jeweiligen Systems wirklich bekannt sein.

Bei der Bestimmung der N-Isotopenzusammensetzung des Nitrats errechnete sich, wie aus Abbildung 29 erkennbar ist, für die Wasserproben unter 60m Tiefe eine Regressionsgerade, welche sich auch in diesem Fall ausserordentlich gut mit jener der ersten Messkampagne deckt:

$$\delta^{15}N - NO_3^- = -0.0335z + 6.108 \quad [\text{‰}] \quad (9.2.)$$

Die Korrelation dieser Regressionsgerade liegt mit $R^2 = 92\%$ wesentlich tiefer als jene der ersten Messkampagne. Im Unterschied zur ersten Messkampagne wurde dieses Mal der methodische Fehler an Hand von fünf verschiedenen Wasserproben bestimmt, von welchen jeweils das daraus gewonnene Silbernitrat zwei Mal bemessen wurde. Der methodische Fehler kann so im Mittel mit absolut 1.33‰ angegeben werden. Von allen anderen Seetiefen wurde das Nitrat von immer nur einer Wasserprobe aufkonzentriert und dessen N-Isotopenzusammensetzung massenspektrometrisch bestimmt. Dadurch ist auch die Gerätepräzision im Falle der einzelnen Messungen erkennbar. Der Messfehler des Analysetechnik liegt mit $\sigma = 0.13\text{‰}$ folglich wesentlich tiefer als der methodische Fehler. Der in Abbildung 28 angegebene Konfidenzintervall wird an Hand der methodischen Ungenauigkeit angegeben. Damit beträgt die N-Isotopenverschiebung im Nitrat von 7.89‰ in 60m Tiefe bis 12.23‰ in 190m Tiefe etwas mehr als 3σ . Damit kann diese Isotopenverschiebung nicht als

²² Auch in diesem Fall wird die Tiefe des Sees als negativen Abschnitt der z-Achse angegeben.

signifikant bezeichnet werden. Dieser augenfällige Unterschied zur N-Isotopenbestimmung des Nitrats der ersten Messkampagne muss mit der grösseren Anzahl Messpunkte zur Bestimmung der methodischen Genauigkeit erklärt werden.

Mit dieser Nachfolgestudie konnten die Resultate der ersten Messkampagne wenn nicht in jedem Fall quantitativ, so doch zu mindest qualitativ klar bestätigt werden.

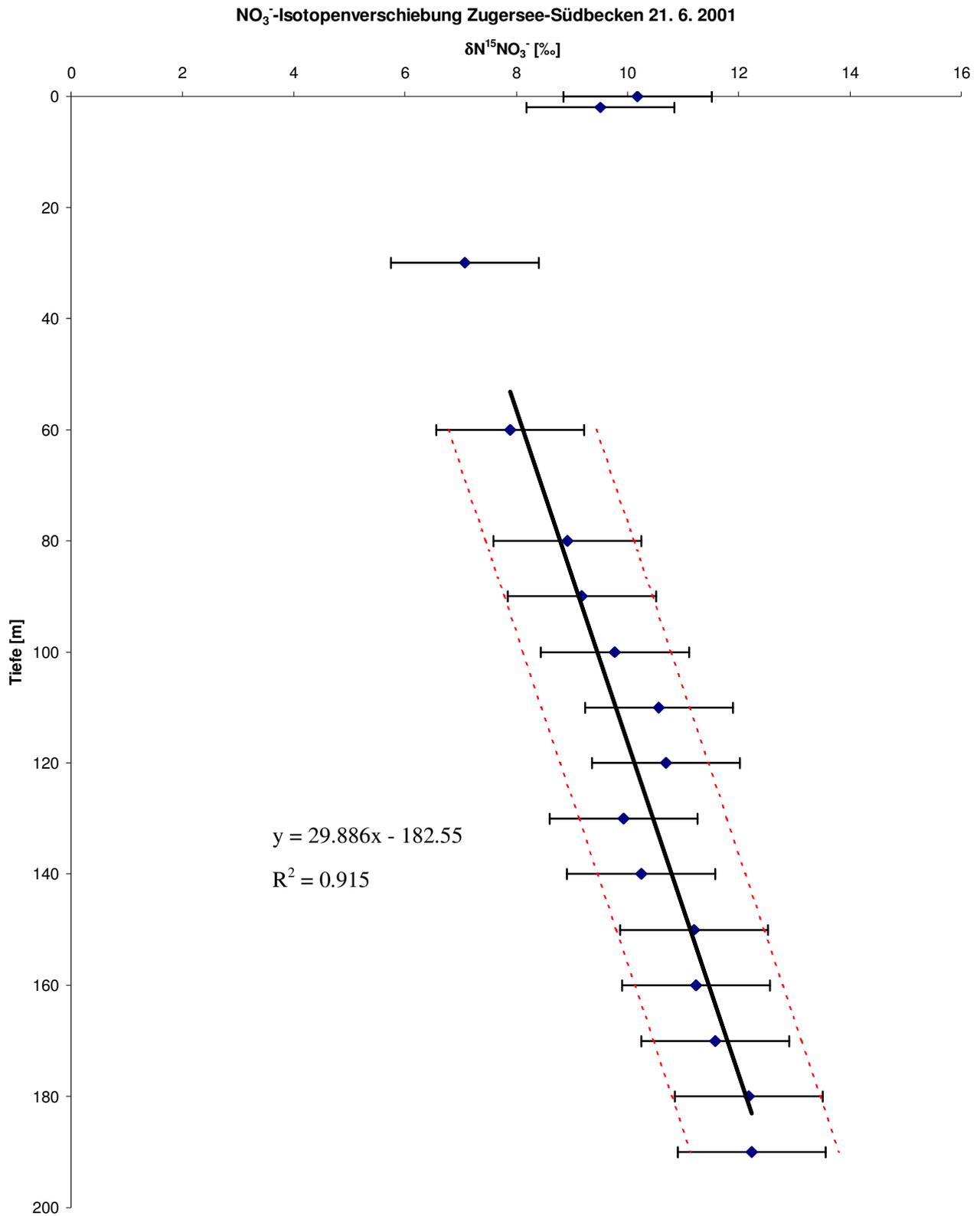


Abbildung 29: Tiefenspezifische Isotopenverschiebung im Nitrat, Zugersee-Südbecken Jun. 2001. Referenz der gemessenen Nitratisotopenverschiebung ist atmosphärischer Stickstoff mit $\delta^{15}N = 0‰$.

N₂-Isotopenverschiebung Zugersee-Südbecken 21. 6. 2001

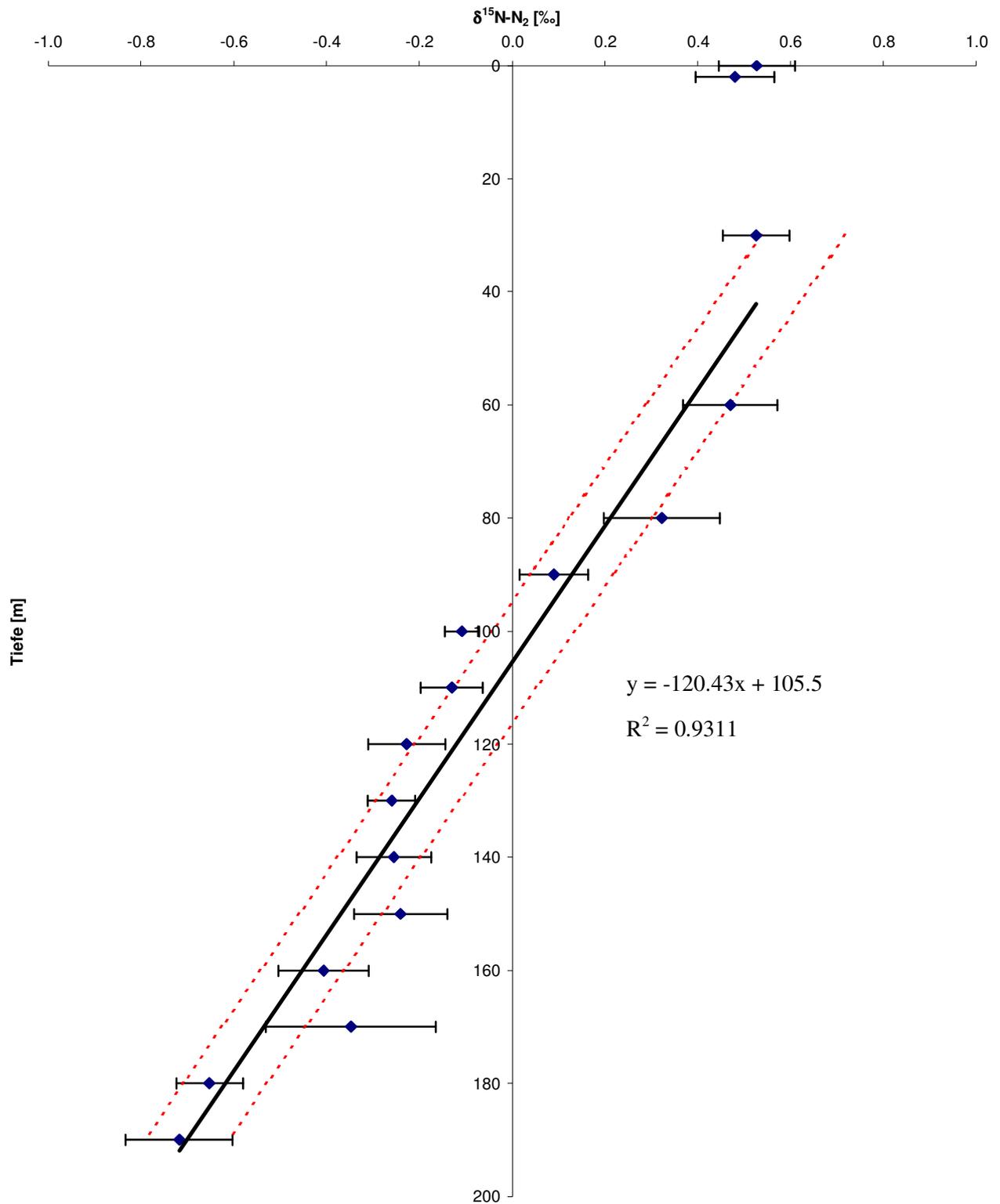


Abbildung 30: Tiefenspezifische Isotopenverschiebung im molekularen Stickstoff, Zugersee-Südbecken Jun. 2001. Referenz der gemessenen gelösten molekularen Stickstoffisotopenverschiebung ist atmosphärischer Stickstoff mit $\delta^{15}\text{N} = 0\text{‰}$.

9. Dank

Ich möchte an dieser Stelle den Personen danken, die auf verschiedene Art und Weise zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Bei Bernhard Wehrli möchte ich mich primär für die geistige Vaterschaft des Themas dieser Studie bedanken, aber auch für seine wissenschaftliche und menschliche Unterstützung während der gesamten Arbeit. Auch bei Jony Wüest möchte ich für seine wissenschaftliche Hilfestellung bedanken. Toni Mares und indirekt auch Martin Mengis möchte ich ganz herzlich danken für ihre messtechnische Exploit insbesondere kurz vor Ende dieses Projekts, der massgeblich zum Gelingen der N₂-Isotopenanalyse beigetragen hat. Für die Instruktion in der $\delta^{15}\text{N}$ -NO₃⁻-Messtechnik und die aufschlussreichen Gesprächen danke ich Moritz Lehmann, für die Unterstützung bei den NO₃⁻-Messungen Ruth Stierli. Für die Hilfe bei der Probenahme auf dem Zugersee möchte ich sowohl Toni Mares als auch Christian Dinkel danken. Und zu guter letzt danke ich auch Peter Keller vom Amt für Umweltschutz Zug für das prompte Aushändigen der hauseigenen Messdaten des Zugersee-Südbeckens aus den letzten Jahrzehnten.

10. Apendix

10.1. Literatur

- Berner E. K. und Berner R. A. (1987): *The Global Water Cycle, Geochemistry and Environment*. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J.
- Brandes J. A. und Devol A. H. (1997): Isotopic Fractionation of Oxygen and Nitrogen in Coastal Marine Sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **61**, 9, 1793 – 1801.
- Cline J. D. und Kaplan I. R. (1975): Isotopic Fractionation of Dissolved Nitrat during Denitrification in the Eastern Tropical North Ocean. *Marine Chemistry*, **3**, 271 – 299.
- Institut für Wasserwirtschaft (1971): *Methoden der Wasseruntersuchung*. Fischer, Jena.
- Jørgensen B. B. und Des Marais D. (1990): The Diffusive Boundary Layer of Sediments: Oxygen Microgradients over a Microbial Mat. *Limnology and Oceanography*, **35**, 1313 – 1355.
- Kendall C. und Mc Donnell J. J. (1998): *Isotope Tracers in Catchment Hydrology*. Elsevier, Amsterdam.
- Lide D. R. (2000): *CRC Handbook of Chemistry and Physics: A Ready-Reference Book of Chemical and Physical Data*. CRC Press, Boca Raton etc.
- Mariotti A. et al. (1982): Experimental Determination of Kinetic Isotope Fractionation of Nitrogen Isotopes During Denitrification. *Stable Isotopes*. Elsevier, Amsterdam.
- Mariotti A. et al. (1981): Experimental Determination of Nitrogen Kinetic Isotope Fractionation: Some Principles; Illustration for the Denitrification and Nitrification Processes. *Plant and Soil*, **62**, 413 – 430.
- Mengis M. et al. (1998): Nitratelimination in Gewässern und ihre Auswirkung auf Nitratgehalte in Seen und Grundwasser. *Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene*, **89**, 723 – 729.
- Mengis M. et al. (1997): Nitrogen Elimination in two Deep Eutrophic Lakes. *Limnology and Oceanography*, **42**, 1530 – 1543.
- Miyake Y. und Wada E. (1971): *Records of Oceanographic Works in Japan*, **11**, 1 – 6
- Müller A. (1996): *Hydroinformatics '96*. A. A. Balkema, Rotterdam, Brookfield.
- Montoya J. P. (1994): Nitrogen Isotope Fractionation in the Modern Ocean: Implications for the Sedimentary Record. *NATO ASI Series, Vol I 17*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg.
- Reichert P. (1994): *AQUASIM – a Tool for Simulation and Data Analysis of Aquatic Systems*. *Water Science and Technology*, **30**, 21 – 30.
- Richards F. A. und Benson B. B. (1959): Nitrogen/Argon and Nitrogen Isotope Ratios in two Anaerobic Environments, the Cariaco Trench in the Caribbean Sea and Dramsfjord, Norway. *Deep-Sea Research*, **7**, 254 – 264.
- Schlegel H. G. (1992): *Allgemeine Mikrobiologie*. Thieme, Stuttgart.
- Schlesinger W. H. (1991): *Biogeochemistry: An Analysis of Global Change*. Academic Press, San Diego.

- Schwarzenbach R. P., Gschwend P. M. und Imboden D. M. (1993): Environmental Organic Chemistry. John Wiley & Sons, Inc. New York etc.
- Seitzinger S. P. (1988): Denitrification in Feshwater and Coastal Marine Ecosystems: Ecological and Geochemical Significance. *Limnology and Oceanography*, **33**, 702 – 724.
- Seok S. P. und Jaffé P. R. (1996): Development of a Sediment Redox Potential Model for the Assessment of postdepositional Metal Mobility. *Ecological Medelling*, **91**, 169 – 181.
- Sigg L. und Stumm W. (1994): Aquatische Chemie: Eine Einführung in die Chemie wässriger Lösungen und natürlicher Gewässer. Vdf Verlag der fachvereine an den Schweizerischen Hochschulen und Techniken AG und B. G. Teubner, Zürich und Stuttgart.
- Silva S. R. et al. (2000): A New Method for Collection of Nitrate from Fresh Water and the Analysis of Nitrogene and Oxygen Isotope Ratios. *Journal of Hydrology*, **228**, 22 – 36.
- Soetaert K., Herman P. M. und Middelburg J. J. (1996): A Model of Early Diagenetic Processes from the Shelf to the Abyssal Depths. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **60**, 1019 – 1040.
- Wada E. (1980): Nitrogen Isotope Fractionation and Its Significance in Biochemical Processes Occurring in Marine Environments. *Isotope Marine Chemistry*, Rokakuho, Tokyo.
- Wehrli B., Wüest A. und Imboden D. M. (1995): Sind biogen meromiktische Seen intern sanierbar? Fallbeispiel Zugersee. *Limnologie aktuell*, **8**, 29 - 37.
- Wehrli B., Wüest A. und Imboden D. M. (1994): Grundlagen für die Sanierung des Zugersees: Untersuchungen des Stoffhaushaltes von Tiefenwasser und Sediment. EAWAG, Dübendorf.
- Weiss R. F. (1970): The Solubility of Nitrogen, Oxygen and Argon in Water and Seawater. *Deep-Sea Research*, **17**, 721 – 735.
- Wüest A. und Gloor M. (1998): Bottom Boudary Mixing: The Role of Near-Sediment Density Stratification. *Coastal and Estuarine Studies*, **54**, 485 – 502.

10.2. Rohdaten

NO ₃ ⁻ -Messungen 04.12.2000: Kalibration				
Probe	Bemerkung	Mess-No.	NO ₃ ⁻ [µM]	Ext. [s ⁻¹]
EICH: 0	Eichgerade	2	0.00	0.002
EICH: 0	Eichgerade	3	0.00	0.005
EICH: 50	Eichgerade	4	3.57	0.043
EICH: 100	Eichgerade	5	7.14	0.087
EICH: 200	Eichgerade	6	14.29	0.175
EICH: 300	Eichgerade	7	21.43	0.26
EICH: 500	Eichgerade	8	35.71	0.416
EICH: 600	Eichgerade	9	42.86	0.523

NO ₃ ⁻ -Messungen 04.12.2000: Tiefenprofil				
Probe	Tiefe [m]	Mess-No.	Ext. [s ⁻¹]	NO ₃ ⁻ [µM]
ZS: 0	0	16	0.036	2.83
ZS: 30	-30	15	0.357	29.7
ZS: 60	-60	24	0.354	29.4
ZS: 80	-80	23	0.37	30.8
ZS: 90	-90	22	0.353	29.4
ZS: 100	-100	21	0.333	27.7
ZS: 110	-110	20	0.021	1.57
ZS: 120	-120	19	0.327	27.2
ZS: 130	-130	18	0.341	28.4
ZS: 140	-140	17	0.36	30.0
ZS: 150	-150	14	0.376	31.3
ZS: 160	-160	13	0.538	44.9
ZS: 170	-170	12	0.367	30.5
ZS: 180	-180	11	0.327	27.2
ZS: 190	-190	10	0.225	18.6
RM	Einfl. Rigiaa	25	0.72	60.1
LA	Ausfl. Lorze	31	0.134	11.0

NO ₃ ⁻ -Messungen 04.12.2000: Methodische Präzision				
Probe	Bemerkung	Mess-No.	Ext. [s ⁻¹]	NO ₃ ⁻ [µM]
LM: 1	Einfl. Lorze	26	0.545	45.4
LM: 2	Einfl. Lorze	27	0.566	47.2
LM: 3	Einfl. Lorze	28	0.656	54.7
LM: 4	Einfl. Lorze	29	0.628	52.4
LM: 5	Einfl. Lorze	30	0.475	39.6
LM: Mittel	Mittelwert		0.574	47.9
LM: sd [%]	rel. Standardabweich.		12.43%	12.47%

δ ¹⁵ N-NO ₃ ⁻ -Messungen 04.12.2000: Tiefenprofil			
Probe	Tiefe [m]	Det. Signal [‰]	δ ¹⁵ N-NO ₃ ⁻ [‰]
ZS:0	0	3.40	4.55
ZS:30	-30	5.06	6.22
ZS:60	-60	5.86	7.03
ZS:80	-80	6.58	7.76
ZS:90	-90	6.97	8.15
ZS:100	-100	7.17	8.36
ZS:110	-110	7.48	8.67
ZS:120	-120	7.95	9.14
ZS:130	-130	8.13	9.32
ZS:140	-140	8.24	9.44
ZS:150	-150	8.74	9.94
ZS:160	-160	8.50	9.70
ZS:170	-170	8.76	9.96
ZS:180	-180	9.25	10.45
ZS:190	-190	9.86	11.07
RM	Einfl. Rigiaa	3.35	4.50
LA	Ausfl. Lorze	4.32	5.48

δ ¹⁵ N-NO ₃ ⁻ -Messungen 04.12.2000: Methodische Präzision			
Probe	Bemerkung	Det. Signal [‰]	δ ¹⁵ N-NO ₃ ⁻ [‰]
LM:1	Einfl. Lorze	4.40	5.56
LM:2	Einfl. Lorze	4.29	5.45
LM:3	Einfl. Lorze	4.51	5.67
LM:4	Einfl. Lorze	4.82	5.99
LM:5	Einfl. Lorze	4.64	5.80
LM: Mittel	Mittelwert		5.69
LM: sd [‰]	abs. Standardabweich.		0.21
LM: sd [%]	rel. Standardabweich.		3.66%

$\delta^{15}\text{N-NO}_3$ -Messungen 04.12.2000: Gerätepräzision und Messgenauigkeit						
Probe	Bemerkung	$\delta^{15}\text{N-NO}_3$ [‰]	Mittelwert [‰]	Gerätepräzision [‰]	Realer Wert [‰]	Messgenauigkeit [‰]
SD1: 1	IAEA-NO-3	3.54	3.41	0.12	4.70	1.29
SD1: 2	IAEA-NO-3	3.31				
SD1: 3	IAEA-NO-3	3.39				
SD2: 1	USGS-26	51.97	52.14	0.16	53.70	1.56
SD2: 2	USGS-26	52.29				
SD2: 3	USGS-26	52.15				
SD3: 1	EA-UREA1	-2.56	-2.44	0.17	-1.46	0.98
SD3: 2	EA-UREA1	-2.24				
SD3: 3	EA-UREA1	-2.52				
SD: Mittel	Mittelwert			0.15		1.28

$\delta^{15}\text{N-N}_2$ -Messungen 05.02.2001: Tiefenprofil				
Probe	Tiefe [m]	Det. Signal [‰]	$\delta^{15}\text{N-N}_2$ [‰]	sdw [‰]
ZS:0	0	6.76	0.315	0.38
ZS:30	-30	6.95	0.505	0.33
ZS:60	-60	6.94	0.495	0.21
ZS:80	-80	6.75	0.305	0.38
ZS:90	-90	6.71	0.265	0.34
ZS:100	-100	6.53	0.085	0.22
ZS:110	-110	6.33	-0.115	0.32
ZS:120	-120	6.33	-0.115	0.19
ZS:130	-130	6.04	-0.405	0.27
ZS:140	-140	6.39	-0.055	0.20
ZS:150	-150	6.23	-0.215	0.24
ZS:160	-160	6.18	-0.265	0.26
ZS:170	-170	6.05	-0.395	0.31
ZS:180	-180	6.17	-0.275	0.20
ZS:190	-190	5.93	-0.515	0.16
RM	Einfl. Rigjaa	6.45	0.005	0.17
L	Leitungsw.	6.44	-0.005	0.37

$\delta^{15}\text{N-NO}_3$ -Messungen 21.06.2001: Tiefenprofil							
Probe	Tiefe [m]	Det. Signal _{m1} [‰]	Det. Signal _{m2} [‰]	$\delta^{15}\text{N-NO}_3$ _{m1} [‰]	$\delta^{15}\text{N-NO}_3$ _{m2} [‰]	$\delta^{15}\text{N-NO}_3$ [‰]	sdw [‰]
ZS:0	0	8.76	8.56	10.28	10.08	10.18	0.14
ZS:2	-2					9.52	0.55
ZS:30	-30	5.39	5.63	6.97	7.20	7.08	0.17
ZS:60	-60	6.31	6.35	7.87	7.91	7.89	0.03
ZS:80	-80	7.32	7.44	8.86	8.98	8.92	0.08
ZS:90	-90	7.63	7.65	9.17	9.19	9.18	0.01
ZS:100	-100	8.25	8.25	9.78	9.78	9.78	0.00
ZS:110	-110	9	9.11	10.51	10.62	10.57	0.08
ZS:120	-120	9.12	9.25	10.63	10.76	10.70	0.09
ZS:130	-130	8.42	8.39	9.94	9.91	9.93	0.02
ZS:140	-140	8.58	8.87	10.10	10.39	10.24	0.20
ZS:150	-150	9.85	9.54	11.35	11.04	11.20	0.22
ZS:160	-160	9.82	9.64	11.32	11.14	11.23	0.13
ZS:170	-170	10.07	10.09	11.57	11.59	11.58	0.01
ZS:180	-180	10.82	10.57	12.30	12.06	12.18	0.17
ZS:190	-190	10.79	10.71	12.27	12.20	12.23	0.06
ZS:190	-190	13.62	13.51	15.06	14.95	15.00	0.08
RM	Einfl. Rigjaa	3.47	3.93	5.08	5.53	5.30	0.32
LM	Einfl. Lorze	4.9	4.85	6.48	6.43	6.46	0.03
LA	Ausfl. Lorze	6.99	6.26	8.54	7.82	8.18	0.51

$\delta^{15}\text{N-NO}_3$ -Messungen 21.06.2001: Methodische Präzision			
Probe	Bemerkung	Det. Signal [‰]	$\delta^{15}\text{N-NO}_3$ [‰]
ZS:2 1.1	Zugersee 2 m Tiefe	6.78	6.97
ZS:2 1.2	Zugersee 2 m Tiefe	6.54	7.87
ZS:2 2.1	Zugersee 2 m Tiefe	5.75	8.86
ZS:2 2.2	Zugersee 2 m Tiefe	5.81	9.17
ZS:2 3.1	Zugersee 2 m Tiefe	6.73	9.78
ZS:2 3.2	Zugersee 2 m Tiefe	6.52	10.51
ZS:2 4.1	Zugersee 2 m Tiefe	6.46	10.63
ZS:2 4.2	Zugersee 2 m Tiefe	6.46	9.94
ZS:2 5.1	Zugersee 2 m Tiefe	6.57	10.10
ZS:2 5.2	Zugersee 2 m Tiefe	6.57	11.35
ZS:2: Mittel	Mittelwert		9.52
ZS:2: sd [‰]	abs. Standardabweich.		1.33
ZS:2: sd [%]	rel. Standardabweich.		13.99%

$\delta^{15}\text{N-NO}_3$ -Messungen 21.06.2001: Gerätepräzision und Messgenauigkeit						
Probe	Bemerkung	$\delta\text{N}^{15}\text{-NO}_3$ [‰]	Mittelwert [‰]	Gerätepräzision [‰]	Realer Wert [‰]	Messgenauigkeit [‰]
SD1: 1	IAEA-NO-3	3.09	2.98	0.20	4.70	1.72
SD1: 2	IAEA-NO-3	2.75				
SD1: 3	IAEA-NO-3	3.09				
SD2: 1	IAEA-N-2	18.85	18.98	0.23	20.30	1.32
SD2: 2	IAEA-N-2	18.84				
SD2: 3	IAEA-N-2	19.25				
SD3: 1	EA-UREA1	-3.33	-3.10	0.20	-1.45	1.65
SD3: 2	EA-UREA1	-3.00				
SD3: 3	EA-UREA1	-2.98				
SD: Mittel	Mittelwert			0.21		1.57

$\delta^{15}\text{N-N}_2$ -Messungen 21.06.2001: Tiefenprofil			
Probe	Tiefe [m]	$\delta^{15}\text{N-N}_2$ [‰] _{eff.}	sdw [‰]
ZS:0	0	0.528	0.08
ZS:2	-2	0.480	0.08
ZS:30	-30	0.526	0.07
ZS:60	-60	0.470	0.10
ZS:80	-80	0.323	0.12
ZS:90	-90	0.090	0.07
ZS:100	-100	-0.108	0.04
ZS:110	-110	-0.130	0.07
ZS:120	-120	-0.228	0.08
ZS:130	-130	-0.260	0.05
ZS:140	-140	-0.255	0.08
ZS:150	-150	-0.240	0.10
ZS:160	-160	-0.406	0.10
ZS:170	-170	-0.348	0.18
ZS:180	-180	-0.652	0.07
ZS:190	-190	-0.718	0.12