Methan- und Sauerstoffhaushalt im mesotrophen Lungernsee

Von P. Bossard und R. Gächter

Eidg. Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz (EAWAG), CH-8600 Dübendorf

Manuskript eingegangen am 7. August 1981

ABSTRACT

Prealpine Lake Lungern shows in spite of low primary production rates ($120 \text{ g C/m}^2 \cdot \text{year}$) and full winter overturns a complete oxygen depletion in the deepest hypolimnion (65–70 m below surface) towards the end of summer stagnation.

Periodical examinations of O_2 - and CH_4 -concentrations, CH_4 -oxidation rates and temperature in the water column during 1975/76 enabled an O_2 -balance of Lake Lungern.

The direct measurement of the CH_4 -flux at the sediment-water-interface and of the CH_4 -concentrations in sediment cores as well as the determination of the age of methane bubbles lead to the conclusion, that the hypolimnic oxygen depletion is partly due to the oxidation of fossile methane penetrating the lake from below.

1. Einleitung und Problemstellung

Der Lungernsee (Abb. 1) ist das oberste Glied der im langgezogenen Tal zwischen Brünigpass und Vierwaldstättersee eingebetteten Seenkette. Obwohl er heute als Stausee dient, ist er in seinem heutigen Ausmass glazialen Ursprungs. Nur etwa 20% des einflussenden Wassers stammen aus Gebirgsbächen des natürlichen Einzugsgebietes. Im weiteren wurden der Hauptzufluss und der Abfluss nebeneinander in einer Tiefe von etwa 35 m verlegt. Seit 1934 schwankt der Seespiegel jährlich um etwa 15 m (677–692 m ü. M.). Bei maximalem Seestand beträgt das Volumen etwa 62 Millionen m^3 , die Seefläche rund 2 km^2 und die Maximaltiefe 72 m. Der tiefste Wasserstand wird jeweils im März und die Pflichtkote von 689 m ü. M. am 15. Juni erreicht. Während der Zeit von Juni bis Februar betragen die Pegelschwankungen weniger als 2 m. Die jährliche Abflussmenge variiert zwischen 100 und 200 Millionen m^3 .

Im Längsprofil gliedert sich der See in drei Teile (Abb. 1):

- a) der am oberen Ende bei Lungern als Flachsee ausgebildete Teil mit Tiefen zwischen 10 und 20 m, liegt im Vorfrühling regelmässig trocken;
- b) beim mittleren Teil handelt es sich um ein trogförmiges Becken mit einer maximalen Seetiefe von 70 m;
- c) am unteren Ende bei Kaiserstuhl befindet sich das vordere Becken mit einer maximalen Seetiefe von 48 m. Hier befinden sich Hauptzufluss und Abfluss.

LUNGERNSEE

Abb. 1. Die Topographie des Lungernsees. Isohypsen in Metern über Meer.

Figure 1. Topography of Lake Lungern. Isohypses in meters above sealevel. Main inflow and outflow at the northern end of the lake.

Aufgrund monatlicher Untersuchungen im Jahre 1971 lässt sich der allgemeine Charakter des Sees folgendermassen umschreiben [18]:

- Basierend auf den Parametern «Primärproduktion, Sichttiefe und Nährstoffkonzentrationen» ist der See in der Trophieskala als nährstoffarmes oligo- bis mesotrophes Gewässer einzustufen.
- Die beobachtete Anaerobiose im Hypolimnion, verbunden mit Nitratreduktion und erhöhter Phosphorrücklösung aus den Sedimenten während der Stagnationsphase stehen im Widerspruch zum sonst oligo- bis mesotrophen Charakter des Sees.

Im Winter 1973/74 wurde der Wasserspiegel bis auf die Kote von 660 m ü.M. abgesenkt. Zur Seeoberfläche aufsteigende Gasblasen (93,5% CH₄, 2,1% N₂, 4,3% O₂) deuteten auf eine intensive Methanproduktion der Sedimente hin.

Diese Arbeit zeigt, dass

- die Oxidation von Methan die Ursache der beobachteten hypolimnischen Anaerobiose ist und
- bei der beobachteten niedrigen Primärproduktion die intensive Methanproduktion mindestens teilweise auf allochthonen Quellen basieren muss.

Die ökologische Bedeutung der Methanoxidation besteht qualitativ darin, dass sie Sauerstoff verbraucht und damit zu einer schnelleren Zehrung der Sauerstoffvorräte im See beiträgt. Hierauf wurde bereits mehrfach von Rossolimo und Kuznecova [42], Ohle [34], Overbeck und Ohle [38] und Naguib [32] hingewiesen.

Auf die quantitative Bedeutung der mikrobiellen Oxidation von Methan im Hypolimnion eutropher Seen hat Rudd [44, 45, 47, 48] in mehreren Publikationen hingewiesen. Naguib [32] hat gezeigt, dass methanoxidierende Bakterien in der Natur weit verbreitet sind und aus verschiedenen Biotopen, wie z.B. Seewasser, Seesedimenten, Gartenerde und Erdölschlamm, angereichert werden können. Whittenburg et al. [55] haben mehr als 100 obligat aerob wachsende Methanoxidanten identifiziert, Kvasnikov [27] isolierte auch fakultative Methanoxidanten.

Verschiedene Autoren [31, 33, 44] haben gezeigt, dass methanoxidierende Bakterien hauptsächlich in jener Grenzzone des Hypolimnions auftreten, in der gerade noch Sauerstoff, aber bereits auch Methan vorhanden sind.

Rudd [45, 47] hat 1973 erstmals In-situ-Messungen der Methanoxidation mit Radiotracer im Kurzzeitversuch durchgeführt. Er arbeitete dabei in kleinen eutrophen Flachseen, deren mikrobielle Methanproduktion allein durch seeintern produzierte, sedimentierte organische Partikel aufrechterhalten wird.

2. Methoden

2.1 Messung physikalischer, chemischer und biologischer Parameter in Wasserproben

Die Wasserproben wurden mit einer Van-Dorn-Flasche und einem Friedinger-Wasserschöpfer entnommen. Die Sauerstoff- und Methanproben wurden blasenfrei in Glasflaschen abgefüllt. Dabei wurde das mehrfache Volumen der Glasflasche mit Probenwasser durchgespült (Abb. 2).

Die Temperatur wurde mit dem Oxytester nach Ambühl [2] gemessen, die Sauerstoffkonzentration nach Winkler [56] (Modifikation nach Alsterberg [1]) bestimmt, der pH-Wert mit dem pH-Gerät, Typ PHM-24-Radiometer, gemessen, die Methankonzentration mit der Kopfgasmethode gaschromatographisch bestimmt [6].

Zur Altersbestimmung des Methans wurden 30 l der im See aufsteigenden Gasblasen mit Hilfe eines Trichters unter Wasser in einen evakuierten Ballon geleitet. Der gefüllte Ballon wurde anschliessend in eine evakuierte Gasflasche entleert. Die

Abb. 2. Probenahme für Methananalysen.

Figure 2. Water sampling for measuring methane concentrations. The water from a Van Dorn sampler is filled into 300 ml infusion flasks by flushing the sampled water several times the volume of the infusion flask. A collar on the flask (Kragen) allows bubble free closing with a rubber septum.

Altersbestimmungen wurden am Institut für exakte Wissenschaften der Universität Bern mit Hilfe der C_{14} -Radiocarbon-Methode durchgeführt.

Zur Bestimmung der Methanoxidaionsrate wurden etwa 150 ml Seewasser blasenfrei in eine kalibrierte Infusionsflasche abgefüllt, mit einem Gummiseptum verschlossen und mit $6,6 \mu\text{g } C_{14}\text{-CH}_4$ versetzt. Die Proben wurden geschüttelt, bei In-situ-Temperatur in verschlossenen, mit Wasser gefüllten Kühlboxen während 4–7 Stunden inkubiert und anschliessend mit 1 ml 1n NaOH (pH der Probe ca. 12) fixiert [4].

Es wurden die Gesamtaktivität, das metabolisch umgesetzte Methan und das dabei produzierte CO_2 gemessen. Zu diesem Zweck wurden die Proben mit INSTA-GEL® versetzt und deren Aktivität im Liquid-Scintillation-Spektrometer bestimmt.

2.2 Messung chemischer und biologischer Parameter in Sedimentproben

Die Sedimentproben wurden mit einem Sedimentbohrlot der Firma Züllig entnommen. Der eigentliche Probensammler bestand aus einem etwa 1 m langen und 3,3 cm dicken Plexiglasrohr. Damit konnten bis zu 60 cm lange Kerne entnommen werden.

Zur Bestimmung der Methankonzentration wurde das Sediment portionenweise mit speziell angefertigten Plexiglaszylindern unter Luftabschluss aus dem Kern vom unteren Ende her entnommen (siehe Abb.3, Schritt 1 und 2). 50 ml der Sediment-

Abb.3. Konstruktion des Probenahmeapparates zur Entnahme von Sediment aus Sedimentbohrloten sowie die Verarbeitung der Sedimentproben für Gasanalysen.

Figure 3. The construction [cylinder (7) with piston (6) and sliding lid (13), connection (2) with sliding lid (3) between cylinder (7) and sediment core sampler (1)] allows the preparation of samples for methane analysis. The sediment sample preparation is shown as step (Schritt) 1, 2 and 3. Step 3: Injection of 20 ml 10% NaOH and 20 ml helium to the sediment sample (50 ml) through a rubber septum in the sliding lid.

probe wurden im luftdichten Plexiglaszylinder mit 20 ml 10prozentiger NaOH verdünnt und mit 20 ml Helium als Kopfgas überschichtet. Wasser und Helium wurden durch ein Septum, welches sich im Schieber des Zylinderstückes befindet (Abb.3, Schritt 3), injiziert. Dann wurden die Proben ins Lösungsgleichgewicht geschüttelt und die Methankonzentration (in mg CH_4 /l Sedimentschlamm) nach der in Kapitel 2.1 beschriebenen Methode bestimmt, wobei die zusätzliche Verdünnung mit Wasser berücksichtigt wurde.

Zur Bestimmung der Gesamtkonzentration an schwerflüchtigen organischen Kohlenstoffverbindungen (TOC) wurden die Sedimentproben während dreier Tage bei 50 °C im Wärmeschrank getrocknet und anschliessend zerrieben. Der TOC-Gehalt (in Prozenten des Trockengewichtes) wurde nach Austreiben des anorganischen Kohlenstoffes mit dem CHN-Analyzer (F + M-Modell 185) bestimmt.

Zur Bestimmung der Methanoxidaionskapazität in Sedimentkernen wurden die Kerne von oben her schichtweise abgetragen und mit etwas Tiefenwasser verdünnt. Anschliessend wurde das Methan mit N_2 ausgetrieben, die einzelnen Portionen mit sauerstoffhaltigem Tiefenwasser versetzt und in Infusionsflaschen blasenfrei abgefüllt. Die so vorbereiteten Proben wurden mit 2 mg C_{12} -Methan/l und mit 6,6 μg C_{14} -Methan/l versetzt, während der Inkubation von 4 Stunden geschüttelt und nach der oben beschriebenen Methode zur Aktivitätsmessung weiter aufbereitet.

2.3 Bestimmung der Methandiffusion an der Sedimentoberfläche

Zur Bestimmung der Methandiffusion durch die Sediment-Wasser-Kontaktschicht wurden Glocken aus verzinktem Blech (Grundfläche 1400 cm^2) auf die Sedimentoberfläche gesetzt. Eine Glocke war durch zwei PVC-Schläuche mit der Wasseroberfläche verbunden (Abb.4). Durch Ansetzen einer Pumpe konnte der im System eingeschlossene Wasserinhalt umgewälzt und durch Einbringen von konzentrierter NaOH der pH im System auf 12 erhöht werden. Dadurch wurde jegliche bakterielle Tätigkeit unterbunden.

Zur Bestimmung des Methaneintrags durch die Sedimentoberfläche wurde nach einer Exponierungszeit von 2 bis 3 Wochen der Wasserinhalt des geschlossenen Systems vor der Probenahme durch Zirkulation mittels Schlauchquetschpumpe homogen durchmischt. Zur Probenahme wurde eine mit Wasser gefüllte geschlossene Infusionsflasche mittels zweier Kanülen mit einem der Schläuche verbunden, so dass das umgewälzte Wasser durch die Probenahmeflasche strömen musste (Abb.4). Nach zehnmaliger Erneuerung des Flascheninhaltes wurden die Kanülen entfernt und die Methankonzentration in der Flasche, welche die durchschnittliche Konzentration des gesamten Systems repräsentierte, nach der in Kapitel 2.1 beschriebenen Methode bestimmt. Bei bekanntem Wasserinhalt des geschlossenen Systems (Glocke + Schläuche), bekannter Sedimentoberfläche innerhalb der Glocke und bekannter Expositionsdauer konnte auf diese Weise die durch die Sedimentoberfläche diffundierende Methanmenge pro Zeiteinheit berechnet werden.

An der tiefsten Stelle des mittleren Beckens wurden vier Sedimentkerne zur Bestimmung der Methankonzentrationen entnommen. Ein fünfter Kern wurde zur Bestimmung des Wassergehaltes verwendet.

Abb. 4. Gerät zur Messung der Diffusion von Methan durch die Sedimentoberfläche.

1 = Diffusionsglocken aus Zinkblech, eingelassen in ein Zinkblech (11) vom Ausmass 1×2 m, welches das Einsinken der Glocken verhindert. Inhalt der Glocke: 25 l, Durchmesser: 20 cm. 2 = PVC-Schlauch, 8 mm Innendurchmesser, pro Glocke 2×100 m Länge, Inhalt $2 \times 5,3$ l. 3 = Infusionsflasche mit Gummiseptum zur Probenahme, Inhalt 300 ml. 4 = Schlauchquetschpumpe, Förderleistung ca. 400 ml/min. 5 = Sediment. 6 = Wasserkörper des Sees, Tiefe ca. 65 m. 7 = Wasseroberfläche. 8 = Boje.

Figure 4. Device for the direct measurement of the methane diffusion through the sediment-water boundary.

1 = Diffusion caps made of zinc-sheet fixed in a horizontal zinc plate (11) preventing the caps from sinking into the sediment. Volume of the cap: 25 l, diameter: 30 cm. 2 = PVC-tube, inner diameter 8 mm, connected with the caps (2×100 m length). Volume of the tube: $2 \times 5,3$ l. 3 = Infusion flask with rubber septum, volume 300 ml. 4 = Peristaltic pump, capacity 400 ml/min. 5 = Sediment. 6 = Water body, depth from surface to ground 65 m. 7 = Lake surface. 8 = Buoy.

The water within the system is fixed with NaOH (pH 12) and exposed to methane invasion for several weeks. Before sampling the water is homogeneously mixed within the system by aid of the peristaltic pump. A representative sample of the methane concentration is obtained in the infusion flask.

Die molekulare Methandiffusion im Sediment wurde aufgrund der Methankonzentrationsgradienten im Sedimentkern berechnet. Unter der Annahme, dass die Methankonzentrationen im Sedimentkern im Steady state seien, wurde die Grössenordnung der Methandiffusion (F) durch die Sedimentoberfläche mit Hilfe der Diffusionsgleichung

$$F = \Phi D_s \frac{dC}{dz}$$

abgeschätzt, wobei nach Untersuchungen von Imboden [24] folgende Grössen eingesetzt wurden:

D_s = Diffusionskoeffizient im Interstitialwasser bei $5^\circ\text{C} = 1,5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$.

Φ = Porosität als Anteil des Porenvolumens am Gesamtvolumen des Sedimentes = $0,95 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$.

dC/dz = Konzentrationsgradient des im Porenwasser gelösten Methans ($[\text{mg}/\text{cm}^3] \cdot \text{cm}^{-1}$); berechnet aus den Methankonzentrationen in den Sedimentkernen.

F = Methanflux in $\text{mg}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$.

2.4 Bestimmung des Eddydiffusionskoeffizienten im Hypolimnion

Während der Aufwärmephase wurden vertikale Eddydiffusionskoeffizienten (K_z) nach der von Li [29], Imboden und Emerson [25] und Wirz [57] angewandten Methode aus dem zeitlichen und örtlichen Temperaturgradienten berechnet.

$$K(T,z) = - \frac{\int_z^{z_{max}} \frac{\partial T}{\partial t} \cdot A(z) dz}{\frac{\partial T}{\partial z} \cdot A(z)}$$

für T = Temperatur, t = Zeit, A = Isobathenfläche, z = Tiefe.

2.5 Berechnung der Stoffmengen im See

Als Grundlagen für die Berechnung des Seeinhaltes dienten die Isobathenflächen, welche aus der topographischen Karte des Lungernseegebietes der Centralschweizerischen Kraftwerke, Maßstab 1:5000 (angefertigt 1921–1930), berechnet wurden. Für die Volumenberechnung wurde das Hypolimnion in Pyramidenstümpfe unterteilt, mit den planimetrierten Isobathenflächen als Grund- und Deckfläche (Abb. 5).

Abb. 5. Kompartimentierung des Hypolimnions im mittleren Becken des Lungernsees.
Figure 5. Hypolimnion compartments in the central basin of Lake Lungern used in the mathematical model and for balancing dissolved substances. F_0 = upper area of the boxes. F_u = lower area of box No. 10. V = volume of the boxes. Left-hand scale: altitude in meters above sealevel.

3. Resultate

3.1 Temperatur und Eddydiffusion

Die Isothermendarstellung (Abb. 6) zeigt, dass das mittlere Becken des Lungernsees holo-monomiktisch ist. Die Vollzirkulation dauert von Januar bis März. Abb. 7 zeigt den Temperaturgang während der Stagnation in einzelnen Tiefenstufen des Hypolimnions. Hieraus ist ersichtlich, dass sich die Schichten mit weniger als 17,5 m

Abstand vom Seegrund der tiefsten Stelle nur schwach erwärmen und sich im Juni/ Juli 1975 vorübergehend gar leicht abkühlten. In Schichten, die höher als 22 m über Grund liegen, wird das Wasser vom Mai bis zum Oktober stetig aufgewärmt.

Abb. 6. Isothermen im mittleren Becken des Lungernsees, 1975/76. Temperatur in °C. Die Kote in 655 m ü. M. befindet sich etwa 35 m unter der Seeoberfläche.

Figure 6. Temperature-isopleths in the central basin of Lake Lungern, 1975/76. Temperature in °C. The upper boundary of the compartment in 655 m above sealevel is approximately 35 m below the lake surface. Full overturn in February and March. Stratification from April to December in the upper and from April to February in the deep hypolimnion.

Abb. 7. Zeitlicher Temperaturverlauf in verschiedenen Tiefen des mittleren Lungernseebeckens 1975. Dauer der Erwärmungsphase bis Oktober.

Figure 7. Temporal development of the temperature in different depths of the central basin of Lake Lungern 1975. The warming period lasts until October.

Für die Isobathenfläche in 645 m über Meer (= 25 m ü. Gr.) wurden die in Tabelle 1 zusammengestellten vertikalen Eddydiffusionskoeffizienten (K_z) bestimmt. In Schichten unterhalb von 645 m ü. M. sind die zeitlichen und örtlichen Temperaturschwankungen teilweise kleiner als 0,2 °C/Monat und liegen im Streubereich der Temperatursonde.

3.2 Sauerstoff

Die jahreszeitliche Veränderung der Sauerstoffkonzentration an der tiefsten Stelle des mittleren Beckens ist in Abb.8 dargestellt. Mit dem Entstehen einer ersten

Tabelle 1. Lungernsee, mittleres Becken, 1975. Eddydiffusionskoeffizienten in 645 m ü. M.
Table 1. Lake Lungern, central basin, 1975. Eddy diffusion coefficients (K_z) in 645 m above sealevel.

Zeitintervall/Time interval	K_z in cm^2/sec
30.4.-23.6.	0,1
23.6.-3.7.	0,1
3.7.-24.7.	0,05
24.7.-10.9.	<0,05
10.9.-2.10.	0,2

Abb. 8. Sauerstoffisoplethen im mittleren Becken des Lungernsees, 1975/76. O_2 -Konzentration in mg/l.
Figure 8. O_2 -isopleths in the central basin of Lake Lungern, 1975/76. O_2 -concentrations in mg/l. Fast O_2 -consumption above the sediment leads to an O_2 -depletion from September to January. The high O_2 -consumption is restricted to the zone between 620 and 630 m above sealevel. O_2 -saturation in all depths in February.

Temperaturschichtung im Mai setzt bereits eine massive Sauerstoffzehrung in den sedimentnahen Schichten ein, welche sukzessive die unteren Schichten des Hypolimnions erfasst, sich jedoch während der ganzen Stagnationsphase auf die untersten 15 m beschränkt. Trotz der im November einsetzenden Teilzirkulation bleibt die sedimentnahe Schicht bis Ende Januar sauerstoffarm.

Über die horizontale Verteilung der Sauerstoffkonzentrationen während der Sommerstagnation (Juli und September 1974) gibt Abb.9 Auskunft. Es geht daraus hervor, dass sich die intensive Sauerstoffzehrung auf das mittlere Seebecken beschränkt, und es fällt auf, dass die Sauerstoffisoplethen nicht parallel zu der Sedimentoberfläche, sondern horizontal verlaufen. An der tiefsten Stelle ist auch am wenigsten Sauerstoff vorhanden, wobei aber die sedimentnahen Wasserschichten der beiden Randbecken, dem oligo- bis mesotrophen Charakter des Sees entsprechend, während des ganzen Jahres mehr als 8 mg O₂/l aufweisen. Die ausgesprochene Homogenität der Sauerstoffkonzentration in horizontaler Richtung deutet auf eine gute horizontale Durchmischung des Wassers hin.

Abb. 9. Horizontale und vertikale Verteilung der Sauerstoffkonzentrationen in mg/l im Lungernsee am 23. Juli und am 3. September 1974. Die an der Oberfläche eingezeichneten Dreiecke markieren die Probenahmestellen.

Figure 9. Horizontal and vertical distribution of O₂ in mg/l in the three basins of Lake Lungern on 23 July and 3 September 1974. Sampling sites are marked by triangles at the lake surface. Right-hand scale: altitude in meters above sealevel. Left side: southern end (Lungern), right side: northern end (Kaiserstuhl). Oxygen depletion was observed only in the central basin.

Abb. 10. Horizontale Verteilung der Sauerstoffkonzentrationen über dem Grund des mittleren Lungernseebeckens, Ende Stagnation 1975.

Figure 10. Horizontal distribution of O₂-concentrations 0.5 m above the sediment of the central basin of Lake Lungern at the end of the stagnation period 1975. The triangles mark the sampling sites, the accompanying numbers represent the altitude of the sediment in meters above sealevel. O₂-depletion (O₂-concentration < 1 mg/l) covers an area of approximately 200,000 m².

Detailliertere Information über die horizontale Verteilung des Sauerstoffes in den untersten 5 m des Hypolimnions im mittleren Becken kann aus den Abb. 10 und 11, die auf einer Untersuchung im Dezember 1975 basieren, entnommen werden. Abb. 10 zeigt die Sauerstoffkonzentrationen in 50 cm über Grund. Abb. 11 gibt die Sauerstoffkonzentrationen in einem Quer- und einem Diagonalschnitt des Seebekens wieder. Die einzelnen Probenahmestellen sind in Abb. 10 bezeichnet. Daraus ist ersichtlich, dass ein Gebiet von etwa 200 000 m² Sedimentoberfläche im Verlaufe der Stagnation anaerob oder zumindest sauerstoffarm (<1 mg O₂/l) wird. Im wesentlichen bestätigen diese Untersuchungen die Resultate der Untersuchungen aus dem Jahr 1974, was die horizontale Lage der Sauerstoffsopleten anbelangt, wobei allerdings festzustellen ist, dass unmittelbar über dem Grund örtlich begrenzte Unregelmässigkeiten auftreten können.

Aufgrund der gemessenen Sauerstoffprofile wurde für einzelne Kompartimente des Hypolimnions die Sauerstoffnettozehrung zwischen zwei Probenahmen berechnet (Tab. 2). Als Nettozehrung wird die zeitliche Veränderung der Sauerstoffmenge in einem Kompartiment definiert, welche aus den antagonistisch wirkenden Grössen «Sauerstoffeintrag» und «Sauerstoffverbrauch» resultiert. Die negativen Zehrungs-raten im Juni und September zeigen an, dass in diesen Zeitabschnitten die Sauer-

Abb. 11. Sauerstoffkonzentrationen im Quer- und Diagonalschnitt über dem Grund des mittleren Lungernseebeckens im Dezember 1975. Die Schnittachsen sind in Abb. 10 eingezeichnet.
Figure 11. O_2 -concentrations in the central basin of Lake Lungern in December 1975. Upper part: cross-section (Querschnitt), lower part: diagonal section of the basin (the axes are marked in fig. 10). Left-hand scale: altitude above sealevel.

Tabelle 2. O_2 -Nettozehrung im Hypolimnion des mittleren Beckens, 1975. O_2 -Nettozehrungsraten pro Kompartiment in Mol/Tag.

Table 2. O_2 -net consumption in the hypolimnion of the central basin of Lake Lungern, 1975. O_2 -net consumption rates per box in mole/day.

Zeitintervall Time interval	Kompartimente in Metern über Meer Boxes in meters above sealevel					
	620-625	625-630	630-635	635-640	640-645	620-645
30.4.-5.6.	519	519	258	486	13	1753
6.6.-23.6.	1739	706	-1156	-6444	-3311	-1738
23.6.-24.7.	1219	2922	2987	5901	-4429	13574
24.7.-26.8.	924	1218	927	1597	2176	9822
26.8.-2.10.	338	-1278	19	-470	5	-1429
2.10.-5.11.	926	3653	2312	2370	1735	11000
5.11.-19.12.	-152	-1454	-1840	-2409	-2159	-8045
O_2 -Mengen pro Kompartiment in Mol $\times 10^3$:						
O_2 -amounts per box in mole $\times 10^3$:						
am 30.4.	170	437	614	740	894	2856
am 2.10.	40	322	503	621	745	2231
am 5.11.	8	198	424	540	686	1856
Sauerstoffverluste in Mol $\times 10^3$:						
O_2 -losses in mole $\times 10^3$:						
vom 30.4.-2.10.	130	115	111	119	149	625
vom 30.4.-5.11.	162	239	190	200	208	1000

Abb. 12. Sauerstoffverluste im mittleren Becken des Lungernsees in einzelnen Tiefen während der Stagnation vom 1. März bis 5. November 1975.

Figure 12. Net- O_2 -consumption in different depths of the hypolimnion in the central basin of Lake Lungern from 1 March to 5 November 1975. m ü. M. = means altitude above sealevel. The O_2 -consumption in 620 and 623 m above sealevel are almost constant with time. The starting O_2 -concentration on 1 March was 11 mg/l in all depths.

stoffzufuhr die Sauerstoffzehrung übertroffen haben muss. Innerhalb der 190tägigen Periode vom 30. April bis 5. November 1975 wurde rund ein Drittel des Sauerstoffanfangsgehaltes im bilanzierten Hypolimnionkompartiment (620–645 m ü.M.) netto gezehrt.

In Abb. 12 sind die Sauerstoffverluste einzelner Tiefenstufen im Verlaufe der Stagnation in mg O_2 /l aufgetragen. Aus dem Kurvenverlauf ist ersichtlich, dass die Sauerstoffzehrung in den untersten 3 m über dem Grund der Probenahmestelle in der Periode vom 3. April bis 26. August zeitkonstant gewesen ist (Kurve 623 m ü. M.), dass die Sauerstoffzehrung in den darüberliegenden Tiefenstufen jedoch einige zeitliche Unregelmässigkeiten aufweist.

Der Sauerstoffeintrag durch die Isobathenfläche in 645 m ü. M. in das darunterliegende Hypolimnion wurde mit Hilfe der Sauerstoffgradienten zwischen 640 und 650 m ü. M. und der aus den Temperaturdaten berechneten Eddydiffusionskoeffizienten (Kap. 2.4) abgeschätzt und ist in Tabelle 3 aufgeführt. In der Periode vom 30. April bis 2. Oktober 1975 wurden durch die Isobathenfläche in 645 m ü. M. $1,6 \times 10^5$ Mol Sauerstoff in das unterste Hypolimnionkompartiment eingetragen. In der gleichen Zeit betrug die Sauerstoffnettozehrung in diesem Kompartiment $6,3 \times 10^5$ Mol (Tab. 2). Daraus ist ersichtlich, dass der vertikale Sauerstoffeintrag durch Eddydiffusion im Sauerstoffhaushalt des unteren Hypolimnions eine untergeordnete, aber nicht unbedeutende Rolle spielt.

3.3 Methan im Wasserkörper

Die jahreszeitlichen Veränderungen der Methankonzentration an der tiefsten Stelle des mittleren Beckens sind in Abb. 13 dargestellt: Methan ist in Spuren ($< 1 \mu\text{g CH}_4/\text{l}$) während des ganzen Jahres zu finden. Im August wurden über dem Grund

Tabelle 3. Sauerstoffeintrag durch die Isobathenfläche in 645 m ü. M.

Table 3. O₂-input through the upper boundary of the hypolimnion compartment in 645 m above sealevel.

Zeitintervall Time interval	O ₂ -Gradient in mMol/cm ⁴ O ₂ -Gradient in mmole/cm ⁴	K _z in cm ² /sec	O ₂ -Flux in mMol/m ² · Tag O ₂ -flux in mmole/m ² · d	O ₂ -Eintrag in Mol/Periode O ₂ -input in mole/interval
30.4.-5.6.	3,13	0,1	3,1	$6,3 \times 10^4$
5.6.-23.6.	4,07	0,1	1,8	$1,8 \times 10^4$
23.6.-24.7.	0	0,07*	0,7	$1,3 \times 10^4$
24.7.-26.8.	5,01	0,0*	0	0
26.8.-2.10.	2,82	0,17*	3,2	$6,7 \times 10^4$
2.10.-5.11.	1,57	-	-	-
30.4.-2.10.				$1,6 \times 10^5$

* K_z = Mittelwerte, berechnet aus Tabelle 1/Mean values, calculated from table 1.Die O₂-Gradienten gelten für den Anfang des Zeitintervalles.The O₂-gradients hold for the beginning of the time intervals.

Kote in m ü. M.

Abb. 13. Methanisoplethen im tiefen Hypolimnion des mittleren Lungernseebeckens 1975/76. CH₄-Konzentrationen in µg/l.Figure 13. Methane isopleths in the deep hypolimnion of the central basin of Lake Lungern 1975/76. CH₄-concentrations in µg/l. Left-hand scale: altitude above sealevel.

erstmalig Konzentrationen von mehr als 10 $\mu\text{g/l}$ beobachtet. Im weiteren Verlauf der Stagnation nimmt die CH_4 -Konzentration in den untersten 5 m stetig zu und erreicht im Januar über Grund Höchstwerte von etwa 3 mg/l , um Anfang Februar wieder bis auf Spuren zu verschwinden.

Im Oktober 1974 wurden in den drei Becken jeweils an der tiefsten Stelle 20 cm über dem Grund die Methankonzentrationen bestimmt. Im vorderen Becken bei Kaiserstuhl konnte Methan nur in Spuren, im mittleren Becken in Konzentrationen von 800 $\mu\text{g CH}_4/\text{l}$ festgestellt werden. Im hinteren Becken bei Lungern betrug die Konzentration über dem Seegrund weniger als 10 $\mu\text{g/l}$. Aufgrund dieser Beobachtungen beschränkt sich die Methanakkumulation im wesentlichen auf das mittlere Becken.

Im Dezember 1975, kurz vor Ende der Stagnation, wurde die horizontale Verteilung des Methans in den untersten 5 m des mittleren Beckens näher untersucht. Abb. 14 zeigt die horizontale Verteilung der Methankonzentration 0,5 m über Grund. Abb. 15 gibt die Verteilung der Methankonzentration in einem Quer- und einem Diagonalschnitt des Seebeckens wieder. Die einzelnen Probenahmestellen sind in Abb. 14 eingezeichnet. Ein Vergleich mit Abb. 10 zeigt, dass Methankonzentrationen von mehr als 0,1 mg/l nur dort auftreten, wo die Sauerstoffkonzentrationen unterhalb von 1 mg/l liegen. Die Methanisopleten verlaufen, abgesehen von vereinzelt lokalen Störungen, in Übereinstimmung mit den Sauerstoffsopleten horizontal.

Abb. 14. Horizontale Verteilung der Methankonzentrationen über dem Grund des mittleren Lungernseebeckens, Ende Stagnation 1975.

Figure 14. Horizontal distribution of methane concentrations 0.5 m above the sediment of the central basin of Lake Lungern at the end of the stagnation period 1975 (legend: see fig. 10).

Abb. 15. Methankonzentrationen im Quer- und Diagonalschnitt über dem Grund des mittleren Lungernseebeckens im Dezember 1975. Die Schnittachsen sind in Abb. 14 eingezeichnet.

Figure 15. Methane concentrations in the central basin of Lake Lungern in December 1975. Upper part: cross-section (Querschnitt), lower part: diagonal section of the basin (the axes are marked in fig. 14). Left-hand scale: altitude above sealevel.

Die während der Stagnation im Hypolimnion des mittleren Beckens akkumulierten Methanmengen sind in Tabelle 4 zusammengestellt. Aus dieser Tabelle sind gleichzeitig die Isobathenflächen F_0 ersichtlich, unterhalb welchen die Methankonzentration Werte von $10 \mu\text{g/l}$ übertraf.

Während der Seeabsenkung 1973/74 wurde an aufstossenden Methanblasen eine Altersbestimmung (siehe Kap. 2.1) durchgeführt. Die C_{14} -Aktivität der gemessenen Probe betrug 47% der in einer rezenten Methanprobe zu erwartenden Aktivität. Daraus folgt, dass das aufgefangene Methan, welches in Form von Gasblasen an die Seeoberfläche stieg, aus organischem Kohlenstoff mit einem Alter von 6270 ± 90 Jahren besteht.

3.4 Methanflux an der Sedimentoberfläche

Der Methanflux an der Sedimentoberfläche wurde einerseits aufgrund des Konzentrationsgradienten in Sedimentkernen, andererseits durch direkte Messungen mit Diffusionsglocken bestimmt. Das Tiefenprofil (Abb. 16) zeigt in den obersten 60 cm des Sedimentes mit zunehmender Sedimenttiefe eine lineare Zunahme der Methankonzentration.

Unter der Annahme, dass es sich beim beobachteten Gradienten um eine Steady-state-Situation handle, kann daraus geschlossen werden, dass ein Teil der Methan-

quellen tiefer als 60 cm unter der Sedimentoberfläche liegt und entsprechend dem Konzentrationsgradienten von $1,4 \times 10^{-3} \text{ mg/cm}^4$ ein vertikaler Methanflux von rund 1 mMol an die Sedimentoberfläche stattfindet.

Tabelle 4. Methanakkumulation im Hypolimnionkompartiment von 620 bis 645 m ü. M. im mittleren Becken.

Table 4. Methane accumulation in the hypolimnion compartment of the central basin (620–645 m above sealevel).

Datum der Probenahme Date of sampling	Akkumulierte Methanmengen Probenahmestelle in mMol CH ₄ /m ² At the sampling site in mmole CH ₄ /m ² Accumulated amount of methane	Unter der Fläche F ₀ Fläche × 10 ³ m ² Below the area F ₀ Area × 10 ³ m ²	Mol CH ₄ Mole CH ₄
26.8.	6,51	60	33
10.9.	8,34	120	493
2.10.	22,3	130	1486
5.11.	195,5	150	12425
26.11.	226,9	190	17960
19.12.	352,5	200	32182

Unterhalb der Fläche F₀ wurden 99% der gesamten Methanakkumulation akkumuliert.
Below the area F₀ 99% of the total methane accumulation have been accumulated.

Abb. 16. Methankonzentrationen und Wassergehalte im Tiefenprofil des Seesedimentes im mittleren Lungernseebecken. Wassergehalte berechnet aus einem Sedimentkern, in Gewichtsprozenten des Sedimentes. Methankonzentrationen: Mittelwerte aus vier Sedimentkernen in unmittelbarer Umgebung (tiefste Stelle). Konzentrationsangaben pro Liter Sediment und pro Liter Interstitialwasser.

Figure 16. Methane concentrations and water content in sediment cores from the central basin of Lake Lungern. Left-hand scale: depth in cm below sediment surface. Upper scale: water content in % weight of the sediment sample (full circles). Lower scale: methane concentrations (mean values of four sediment cores) in mg/l sediment (triangles) and in mg/l interstitial water (squares). There is a linear relationship between depth, water content and methane concentrations.

Im Mai 1976 wurde der Methanflux durch die Sedimentoberfläche mit drei Diffusionsglocken direkt gemessen. Zwei Glocken wurden mit NaOH versetzt, in einer dritten Glocke blieb das Wasser unverändert. Nach einer Expositionsdauer von 28 Tagen hatten sich in den beiden mit NaOH vergifteten Glocken 1035 bzw. 895 mg CH_4/m^2 akkumuliert. Dies entspricht Methanfluxwerten von 2,0 bis 2,3 mMol $\text{CH}_4/\text{m}^2 \cdot \text{Tag}$. In der dritten unvergifteten Glocke wurden nur 325 mg CH_4/m^2 akkumuliert. Daraus wird gefolgert, dass im unvergifteten System der Austritt von sedimentbürtigem Methan ins freie Wasser vermindert oder im freien Wasser Methan mikrobiell metabolisiert wird.

3.5 Mikrobielle Methanoxidation im Wasser

Die an der tiefsten Stelle des mittleren Beckens im sedimentnahen Wasser gemessenen Methanoxidationsraten sind in Abb. 19 dargestellt. Bis zum Juli beträgt die Methanoxidationsrate in allen Tiefen weniger als $1 \mu\text{g CH}_4/1 \cdot \text{Tag}$. Im Zeitabschnitt Juli 1975 bis Februar 1976 entwickelt sich über dem Seegrund eine Zone, in der erhöhte Methanzehrungsraten gemessen wurden, wobei sowohl die Mächtigkeit der Zone als auch die absoluten Beträge der umgesetzten Methanmengen mit fortschreitender Stagnationsdauer zunehmen. Bemerkenswert ist die Tatsache, dass der Bereich maximaler Zehrungsraten (schraffierte Fläche in Abb. 17) sich im Verlaufe der Stagnationsperiode vom Grund abhebt und damit nicht identisch ist mit dem Bereich maximaler Methankonzentrationen (Abb. 13). Die Ursachen für dieses Verhalten sind vermutlich darin zu suchen, dass im Zeitabschnitt September bis Dezember die Sauerstoffkonzentrationen über dem Grund zu niedrig waren ($< 0,1 \text{ mg O}_2/1$, siehe Abb. 8), um maximale Methanzehrungsraten zu ermöglichen. Der massive Anstieg der Methanzehrung im Januar ist auf den zirkulationsbedingten Sauerstoffeintrag zurückzuführen.

Basierend auf den in monatlichen Abständen durchgeführten Messungen der Methanoxidationsraten wurden unter Berücksichtigung der Seemorphometrie die Methanoxidationsraten im gesamten Hypolimnion des mittleren Seebeckens abgeschätzt (Tab. 5).

3.6 Mikrobielle Methanoxidation an der Sediment-Wasser-Kontaktzone

Im April 1976 wurden in den obersten 7 mm von zwei Sedimentkernen Umsatzraten von 153 bzw. 107 mMol $\text{CH}_4/\text{m}^2 \cdot \text{Tag}$ gemessen. Entsprechende Kontrollmessungen in mit NaOH vergifteten Sedimentproben ergaben Umsatzraten von nur 1,5 bzw. 1,3 mMol $\text{CH}_4/\text{m}^2 \cdot \text{Tag}$. Zu dieser Zeit betrug die Methanumsatzrate im unmittelbar darüberstehenden Tiefenwasser $0,06 \mu\text{Mol CH}_4/1 \cdot \text{Tag}$.

Diese Resultate zeigen übereinstimmend, dass

- die Kapazität zur mikrobiellen Methanoxidation im Sediment wesentlich grösser ist als im freien Wasser und
- dass unter günstigen Sauerstoffbedingungen das an die Sedimentoberfläche diffundierende Methan ($1\text{--}2 \text{ mMol}/\text{m}^2 \cdot \text{Tag}$) bereits vor dem Übertritt ins Wasser oxidiert werden kann.

Ein zentrales Problem dieser Arbeit besteht darin, abzuklären, welchen Einfluss die bakterielle Verwertung von Methan auf den Sauerstoffhaushalt des Lungernsees ausübt. Dafür ist es nötig, die quantitative Beziehung zwischen Methan- und

Abb. 17. Mikrobielle Methanzehrungsraten im mittleren Becken des Lungernsees 1975/76. Werte in $\mu\text{g CH}_4/\text{l} \cdot \text{Tag}$, dargestellt als Isoplethen.

Figure 17. Microbial methane consumption in the central basin of Lake Lungern 1975/76. Values presented as isopleths in $\mu\text{g CH}_4/\text{l} \cdot \text{day}$. Left-hand scale: altitude above sealevel. The zone of maximum consumption in the free water is rising from the ground with progressing stagnation. The extremely high values in February are due to improved oxygen supply (see fig. 8).

Tabelle 5. Methanzehrung im Hypolimnion des mittleren Beckens, 1975.

Table 5. Methane consumption in the hypolimnion of the central basin, 1975.

Datum der Messung Date of sampling	Methanoxidationsraten Probenahmestelle in $\text{mMol CH}_4/\text{m}^2 \cdot \text{Tag}$ At the sampling site in $\text{mmole CH}_4/\text{m}^2 \cdot \text{d}$	Im mittleren Becken in $\text{Mol CH}_4/\text{Tag}$ In the central basin in $\text{mole CH}_4/\text{d}$	F_0 in $\text{m}^2 \times 10^3$ F_0 in $\text{m}^2 \times 10^3$
26.8.	0,3	ca. 10	60
10.9.	0,52	32	120
2.10.	4,41	337	130
5.11.	5,40	450	150
26.11.	11,5	1450	190
19.12.	16,8	1880	200

Unter der Fläche F_0 wurden 99% der gesamten Methanzehrung gezehrt.

Below the area F_0 99% of the total methane consumption have been consumed.

Sauerstoffzehrung sowie der CO_2 -Produktion zu kennen. Da eine direkte Messung der aktuellen Sauerstoffzehrung in situ nicht möglich ist, wurde versucht, diese mit Hilfe der gemessenen CH_4 -Aufnahme und der CO_2 -Produktion über die stöchiometrischen Reaktionsformeln abzuschätzen:

Die Methanoxidation läuft formell in zwei Reaktionsschritten ab. Reaktion I dient zur Energiegewinnung der Bakterien durch vollständige Oxidation von CH_4 zu CO_2 ohne Einbau von C-Atomen in die Zelle:

Reaktion II dient zur Biomassesynthese. Nach Redfield [39] nehmen wir dabei an, dass die wichtigsten chemischen Elemente im Verhältnis 1 C:2,5 H:1 O inkorporiert werden. Somit kann eine «Biomasse-Einheit» als «C $\text{H}_{2,5}$ O» bezeichnet werden.

Von einer CH_4 -Menge von z Mol können demnach x Mol nach Reaktion I und $(z-x)$ Mol nach Reaktion II umgesetzt werden. Aus Abb. 18 ist ersichtlich, dass der

Abb. 18. Die durch Methanzehrung bedingte CO_2 -Produktion im mittleren Becken des Lungernsees 1975/76. CO_2 -Produktion in Mol-Prozenten des umgesetzten Methans. Die den Punkten zugeordneten Zahlen stellen die Sauerstoffkonzentrationen der gemessenen Wasserproben dar. Stöchiometrische Interpretation: siehe Kapitel 3.7.

Figure 18. CO_2 -production caused by methane consumption in the central basin of Lake Lungern 1975/76. CO_2 -production in mole fractions of the consumed methane (left-hand scale). The digits attributed to the points in the figure represent the O_2 -concentrations of the samples. pH-values 0.5 m above the sediment are listed at the bottom of the figure. The relationship between CO_2 -production, O_2 -concentration, and pH, respectively, is not obvious, except for the begin of full overturn in February.

General trend: the mole fraction of CO_2 -production is sinking with progressive stagnation.

Tabelle 6. Während der Stagnation umgesetzte Methanmengen im freien Wasser des tiefen Hypolimnions im mittleren Becken des Lungernsees.

Table 6. Amounts of methane transformed during the stagnation period in the free water of the deep hypolimnion in the central basin of Lake Lungern.

Periode Period	Intervall in Tagen Interval in days	Umgesetztes Methan in Mol CH ₄ Transformed methane in mole CH ₄	Dabei produziertes CO ₂ in Mol Hereby produced CO ₂ in mole
26.8.–10.9.	15	380	
10.9.–2.10.	22	5700	2460
2.10.–5.11.	34	17000	6900
5.11.–26.11.	21	21000	17300
26.11.–19.12.	23	41000	
10.9.–19.12.	100	84700	26700

Tabelle 7. Sauerstoffverbrauch durch Methanzehrung im freien Wasser des mittleren Beckens, 1975.

Table 7. O₂-consumption caused by the oxidation of methane in the central basin, 1975.

Datum Date	Probenahmestelle CH ₄ -Zehrung O ₂ -Bedarf CH ₄ consumed O ₂ consumed At the sampling site		Mittleres Becken Fläche CH ₄ -Zehrung Area F ₀ CH ₄ consumed In the central basin		O ₂ -Bedarf O ₂ consumed
	mMol CH ₄ / m ² · Tag	mMol O ₂ / m ² · Tag	in m ² × 10 ³	Mol CH ₄ / Tag	Mol O ₂ / Tag
26.8.	0,3	0,5	60	10	17
10.9.	0,52	0,82	120	32	49
2.10.	4,41	6,50	130	337	493
5.11.	5,40	7,36	150	450	621
26.11.	11,5	14,6	190	1450	1850
19.12.	16,8	20,5	200	1880	2290

relative Anteil der methanbürtigen CO₂-Produktion am Methanumsatz x/z mit fortschreitender Stagnation abnimmt.

Aus Tabelle 5 und Abb.18 lässt sich für einzelne Zeitabschnitte während der Stagnation abschätzen, welche Methanmenge im freien Wasser des tiefen Hypolimnions umgesetzt, wieviel CO₂ dabei produziert und wieviel Sauerstoff konsumiert wurde. Tabelle 6 zeigt, dass im freien Wasser erst gegen Ende der Stagnationsperiode wesentliche Mengen an CH₄ umgesetzt werden. Der durch die Methanzehrung bedingte Sauerstoffverbrauch ist in Tabelle 7 dargestellt. Daraus lässt sich ermitteln, dass im freien Wasser des mittleren Beckens im Zeitabschnitt Mai bis Dezember zur Methanoxidation rund 100000 Mol O₂ verbraucht wurden.

3.7 Mineralisation von organischem Kohlenstoff im Sediment

Im Frühjahr 1976 wurde an der tiefsten Stelle des Sees in zwei Sedimentproben der Anteil des schwerflüchtigen organischen Kohlenstoffes (TOC) am Trockengewicht des Sedimentes bestimmt (Abb. 19) sowie vom 6. bis 27. April 1976 eine Sedimentfalle über dem Seegrund exponiert. Im aufgefangenen Material wurde ebenfalls der

Abb. 19. Anteil des schwerflüchtigen organischen Kohlenstoffes (TOC) am Trockengewicht des Sedimentes im mittleren Lungernseebecken. Profil kombiniert aus zwei Kernen. Der Kreis oberhalb der x-Achse steht für das Sedimentfallen-Material (exponiert vom 6. bis 27.4.76).

Figure 19. TOC-fraction (non volatile org. C) in the sediment (dry weight) of the middle basin of Lake Lungern. Profile combined from two cores. The circle above the x-axis represents the TOC-fraction obtained in sediment traps 2 m above ground.

TOC-Anteil am Trockengewicht bestimmt. Dieser Anteil betrug 4,64%. Im Sedimentkern pendelt sich der TOC-Anteil unterhalb 2,5 cm Tiefe bei etwa 3% ein. Daraus wurde abgeleitet, dass etwa ein Drittel des sedimentierten organischen Materials durch Abbauprozess in flüchtige Substanzen, wie CO_2 oder CH_4 , umgewandelt worden ist und dass sich die restlichen zwei Drittel refraktär verhalten.

4. Diskussion des Sauerstoffhaushaltes im Hypolimnion des mittleren Lungernseebeckens

In der zweiten Hälfte der Stagnation vom 24. Juli bis 19. Dezember 1975 wiesen, mit Ausnahme des Profils vom 2. Oktober 1975, sämtliche Sauerstoffprofile ein ähnliches Aussehen auf (Abb. 20).

Folgende Charakteristika sind festzustellen:

- Nahezu homogene vertikale Verteilung des Sauerstoffes zwischen den Koten 630 und 645 m ü. M., kleine Sauerstoffgradienten oberhalb von 630 m ü. M.,
- abrupte Änderung des Konzentrationsgradienten unterhalb der Kote 630 m ü. M.,
- mit fortschreitender Stagnationsdauer zunehmende Konzentrationsgradienten unterhalb von 630 m ü. M.

In Abb. 21 sind die Sauerstoffsenken dargestellt, welche im Hypolimnion wirksam sind. Sie werden folgendermassen definiert:

J = Direkte Oxidation von organischen sedimentierenden Partikeln während des freien Falls durch das Hypolimnion, ausgedrückt in Sauerstoffäquivalenten pro (Zeit $\times$ Volumen).

J_z = Oxidation von organischen Partikeln, welche in der Tiefe z auf die Sedimentoberfläche gefallen sind, ausgedrückt in Sauerstoffäquivalenten pro (Zeit $\times$ Fläche).

M_s, M_m = Oxidation von Methan, welches aus dem Sedimentinnern in die Sedi-

Abb. 20. Entwicklung der Sauerstoffprofile im mittleren Becken des Lungernsees vom 24. Juli bis 21. Dezember 1975.

Figure 20. Seasonal development of the hypolimnetic O_2 -profiles in the central basin of Lake Lungern from 24 July until 21 December 1975 shows the formation of the following typical characteristics:
 1. homogeneous O_2 -concentrations above 630 m above sealevel, 2. abrupt change in concentration gradients below 630 m, 3. the gradients below 630 m increase with progressing stagnation.

ment-Wasser-Kontaktschicht diffundiert und dort in Gegenwart von Sauerstoff oxidiert wird, ausgedrückt in Sauerstoffäquivalenten pro (Zeit $\times$ Fläche).

In Abwesenheit von Sauerstoff kann es im überstehenden Wasser akkumuliert und dort teilweise oxidiert werden. Das Methan kann aus rezentem sedimentiertem Material entstanden sein (O_2 -Senke M_s), oder es kann aus tieferen Sedimentschichten in Form von Erd- oder Sumpfgas an die Oberfläche gelangt sein (O_2 -Senke M_m). S = Oxidierbare Partikel, welche aus dem Epilimnion durch die Isobathenfläche in 645 m ü. M. in das Hypolimnion sedimentieren, ausgedrückt in Sauerstoffäquivalenten pro (Zeit $\times$ Fläche).

S , J , J_z und M_s sind dabei durch folgende Gleichung verknüpft: $S = J_z + J \cdot z + M_s$. Ferner gilt: $S_{tot} = S + M_m$, wobei S_{tot} für die Summe aller Sauerstoffsinken steht.

Diese Sauerstoffsinken beeinflussen die vertikale Verteilung der Sauerstoffkonzentrationen im Hypolimnion eines Sees in unterschiedlicher Weise:

- Die Volumensenke J bewirkt mit fortschreitender Stagnationsdauer eine tiefen-unabhängige, gleichmässige Abnahme der Sauerstoffkonzentration.

Symbole: siehe Text

Abb. 21. Schematische Darstellung der Sauerstoffsinken im Hypolimnion.

Figure 21. Schematic presentation of the O_2 -sinks in the hypolimnion.

- Die Flächensenken J_z und M_s sind ursächlich mit den Senken J und S verknüpft ($S = J_z + J \cdot z + M_s$) und vom Niveau des Sedimentbodens bzw. von der Sedimentationsstrecke z abhängig.
- Die Flächensenke M_m wird als tiefenunabhängig angenommen.

Wenn der vertikale und der horizontale Transport des Sauerstoffes bekannt sind, kann bei bekannten J, S und M_m die zeitliche Veränderung der Sauerstoffkonzentration in jedem beliebigen Seekompartiment berechnet werden. Da es sich gezeigt hat, dass die Sauerstoffisoplethen im wesentlichen horizontal verlaufen, wird davon ausgegangen, dass die horizontale Diffusion sehr, bzw. «unendlich», gross ist. Alle verwendeten Grössen sind daher nur noch von der Zeit (t) und der Tiefe (z) abhängig, und der vertikale Sauerstofftransport kann mit Hilfe eines eindimensionalen Modelles beschrieben werden. Da das Modell (Dimension = z -Achse) die Isobathenflächen (nicht aber ihre Form) in Abhängigkeit von der Seetiefe z berücksichtigt, hat es aber trotzdem einen pseudo-dreidimensionalen Charakter.

Das modellierte Seekompartiment wird oben durch die Isobathenfläche der Kote 645 m ü. M., seitlich und unten durch die Sedimentoberflächen begrenzt (Abb. 22). Die Kote in 645 m ü. M. ist die oberste Kote, welche das mittlere Becken von den beiden andern begrenzt.

Eine Sensitivitätsanalyse mit dem Rechenmodell ergab, dass die beobachteten charakteristischen Sauerstoffprofile (Abb. 20) nur dann simuliert werden können, wenn der vertikale Diffusionskoeffizient K_z im Kompartiment 620–630 m ü. M. viel kleiner als $0,1 \text{ cm}^2/\text{sec}$ ist [4]. Simulationen, welche den charakteristischen Knick des Sauerstoffprofils in 630 m ü. M. noch gut erkennen lassen, wurden mit $K_z \leq 0,01 \text{ cm}^2/\text{sec}$ erzielt.

Die Form der beobachteten O_2 -Profile (Abb. 20) lässt vermuten, dass im Lungernsee unterhalb der Kote 630 m ü. M. in erster Linie O_2 -Flächensenken für die beobachtete Sauerstoffzehrung verantwortlich sind. Um dies quantitativ zu überprüfen, wurde

Abb. 22. Dimensionen des Hypolimnionkompartimentes im eindimensionalen Diffusionsmodell. A = horizontale Querschnittsfläche (= Isobathenfläche, Kote). z = vertikale Ausdehnung (Seetiefe, $z = 0 \text{ m}$ in 645 m ü. M.). $z_{\max}$ = maximale Seetiefe des Hypolimnionkompartimentes (25 m). S = oxidierbares organisches Material in O_2 -Äquivalenten. F_z = O_2 -Flux an die Sedimentoberfläche in der Tiefe z . M_m = Erdgas-Flux an die Sedimentoberfläche in O_2 -Äquivalenten.

Figure 22. Dimensions of the hypolimnion compartment in the one dimensional diffusion model. A = horizontal areas in the lake. z = vertical extension, depth ($z = 0 \text{ m}$ in 645 m above sealevel). $z_{\max}$ = maximum depth of the hypolimnion compartment (= 25 m). F_z = O_2 -Flux to the sediment-water boundary in the depth z . S , M_m : see text.

in Abb.23 für zwei Zeitabschnitte die beobachtete Sauerstoffzehrung in den einzelnen Boxen dem jeweiligen Verhältnis zwischen Boxenvolumen und angrenzender Sedimentfläche ($\Delta A/V$) gegenübergestellt (die geometrische Definition der einzelnen Boxen kann aus Abb.5 entnommen werden). Aus der linearen Beziehung zwischen den beiden Parametern ergibt sich eine in erster Näherung tiefenunabhängige Flächensenke ($J_z + M_s + M_m$) von 150 bis 160 $\text{mg O}_2/\text{m}^2 \cdot \text{Tag}$.

Abb. 23 zeigt auch, dass bei linearer Extrapolation für $\Delta A/V = 0$ die Sauerstoffzehrung nicht Null wird. Daraus wird geschlossen, dass im Zeitabschnitt März bis November nicht nur an der Sedimentoberfläche, sondern auch im freien Wasser (Volumensenke J) täglich etwa 5 bis 10 $\text{mg O}_2/\text{m}^3 \cdot \text{Tag}$ gezehrt werden. Bei diesen Angaben handelt es sich um Minimalwerte, weil sie als Netto-Messwerte die ständige Nachlieferung von Sauerstoff durch Eddydiffusionsprozesse nicht berücksichtigen.

Die Primärproduktion des Lungernsees beträgt nach Gächter und Bossard [18] im Zeitabschnitt 1.März bis 1.November 96 $\text{g C}/\text{m}^2$. Aufgrund der Untersuchungen

Abb. 23. Vergleich der beobachteten O_2 -Nettozehrungsraten der einzelnen Kompartimente (Y) mit den dazugehörigen Verhältniszahlen (X) zwischen angrenzender Sedimentfläche und Volumen ($\Delta A/V$), ausgehend von Abb. 5.

Legende: Die Geraden A und B beschreiben eine lineare Beziehung zwischen X und Y für die Perioden vom 1. März bis 24. Juli 1975 (A) bzw. vom 24. Juli bis 5. November 1975 (B), wie sie von einer tiefenunabhängigen Flächensenke verursacht wird. Die Steigung Y/X repräsentiert die O_2 -Zehrung der Flächensenke des gesamten Kompartimentes (620–645 m ü. M.). Der Schnittpunkt der Geraden mit der Y-Achse (Y_0) repräsentiert die O_2 -Zehrung der Volumensenke.

Figure 23. Comparison between the observed O_2 net consumption and the area/volume ratio ($\Delta A/V$, for $\Delta A = dA = A_z - A_{(z+dz)}$, according to fig. 22) in the different boxes (defined in fig. 5) of the hypolimnion compartment.

Comment: The straight lines A and B represent a linear relationship between X and Y for the periods from 1 March until 24 July 1975 (A) and from 24 July until 5 November 1975 (B), respectively, caused by water-sediment boundary fluxes, which are independent of the depth z. The slope Y/X represents the O_2 net consumption due to the boundary flux, the Y-intercept represents the O_2 net consumption in the free water (volume sink).

von Bloesch [6] und Ohle [35] kann angenommen werden, dass höchstens 20% des autochthon produzierten organischen Kohlenstoffes bis ins Hypolimnion gelangen und davon an der tiefsten Stelle des Sees während des Absinkens durch das Hypolimnion höchstens 50% mineralisiert werden.

Aufgrund dieser Angaben kann davon ausgegangen werden, dass im Mittel täglich etwa 79 mg org. C/m² ins Hypolimnion sedimentieren. Je nach Hypolimniontiefe wird davon bereits während des Absinkens ein grösserer oder kleinerer Anteil, höchstens aber 40 mg org. C/m²·Tag, mineralisiert. Daraus berechnet sich die Grösse der Sauerstoff-Volumensenke J auf

$$J = \frac{40 \text{ mg C/m}^2 \cdot \text{Tag}}{25 \text{ m}} \cdot 3,47 \text{ mg O}_2/\text{mg C} = 5,5 \text{ mg O}_2/\text{m}^3 \cdot \text{Tag},$$

was mit dem aus Abb. 23 abgeleiteten Wert von 5 bis 10 mg O₂/m³·Tag gut übereinstimmt.

Aufgrund dieser Abschätzungen muss davon ausgegangen werden, dass an der tiefsten Stelle täglich etwa 39 mg autochthon produziertes C/m² auf die Sedimentoberfläche auftreffen. Bei einer 33prozentigen Oxidation (vgl. Abschnitt 3.7) würden täglich nur 45 mg O₂/m² verbraucht, bei einer 100prozentigen Oxidation höchstens 135 mg O₂/m². Auf S. 243 wurde aber eine tiefenunabhängige Flächensenke von mindestens 150 bis 160 mg O₂/m²·Tag postuliert. Daraus folgt, dass die autochthone Primärproduktion die beobachtete Sauerstoffzehrung im tiefen Hypolimnion des Sees nicht zu erklären vermag.

Bei guter Sauerstoffversorgung wird das in die Sedimentoberfläche diffundierende Methan von 2,0 bis 2,3 mMol CH₄/m²·Tag bereits vor dem Austreten ins Wasser quantitativ oxidiert (siehe S. 236).

Aufgrund der vorliegenden Untersuchungen muss dieses Methan aus zwei verschiedenen Quellen stammen:

- Der durchschnittliche Flux von fossilem Methan aus tieferen Sedimentschichten beträgt 1 mMol CH₄/m²·Tag (Kap. 3.4).
- Die rezente Fermentation dürfte für eine durchschnittliche CH₄-Produktion von 2,2 – 1 = 1,2 mMol/m²·Tag verantwortlich sein (Kap. 3.4).

Dieses Verhältnis von rezentem zu fossilem Methan von etwa 1,2 wird auch durch die C₁₄-Altersbestimmung gestützt. Wenn das gemessene Alter von 6270 Jahren als «Mischalter» von rezentem Methan und fossilem Erdgas interpretiert wird, so müsste ein Verhältnis von fossilem zu rezentem Methan von 1,1 in Rechnung gestellt werden.

Zur vollständigen Oxidation des rezenten Methans werden 77 mg O₂/m²·Tag benötigt, zur vollständigen Oxidation des fossilen Methans 64 mg O₂/m²·Tag. Aufgrund dieser Abschätzung kommen wir zum Schluss, dass auch die CH₄-Oxidation allein nicht ausreicht, um die beobachtete flächenspezifische Sauerstoffzehrung von mindestens 150 bis 160 mg O₂/m²·Tag zu erklären.

Im folgenden wird versucht, die Belastung des Hypolimnions mit abbaubarer organischer Substanz durch Anpassung des beschriebenen Modells an die beobachteten Daten abzuschätzen. Dabei wurde die zeitliche Veränderung der O₂-Konzentration am oberen Rand des simulierten Kompartimentes berücksichtigt und die

Belastung des Hypolimnions mit partikulärer abbaubarer organischer Substanz so lange variiert, bis Modell und Wirklichkeit übereinstimmen.

Es wurden ferner folgende Randbedingungen berücksichtigt:

- Die O_2 -Anfangskonzentration betrug am 1. März in allen Schichten 11 mg/l (Sättigungskonzentration bei vollständiger Durchmischung).
- Zur Mineralisation von absinkendem organischem Material werden $5,5 \text{ mg } O_2 / \text{m}^3 \cdot \text{Tag}$ benötigt (siehe S. 244).
- Zur Oxidation von fossilem Methan werden täglich $64 \text{ mg } O_2$ pro m^2 benötigt.

Abb. 24 zeigt, dass Modell und Wirklichkeit sowohl im September als auch im November übereinstimmen, wenn der Sauerstoffbedarf des ins Hypolimnion sedimentierten Materials $210 \text{ mg } O_2 / \text{m}^2 \cdot \text{Tag}$ beträgt. Dieser Wert ist als Minimalwert zu betrachten, da er die Oxidation von organischer Substanz im Sediment durch NO_3 und SO_4 nicht berücksichtigt. Er übertrifft jedoch den Sauerstoffbedarf des autochthon produzierten organischen Materials, was damit zu erklären ist, dass der See auch mit allochthonem, abbaubarem Material belastet wird.

Um zu überprüfen, wie sich die Belastung des Lungernsees mit fossilem Methan auf seinen Sauerstoffhaushalt auswirkt, wurde in Abb. 25 die Entwicklung der Sauerstoffkonzentration im untersten Kompartiment (620–622,5 m ü. M.) mit und ohne Oxidation von fossilem Methan simuliert.

Aus der Abbildung kann entnommen werden, dass das fossile Methan den Sauerstoffhaushalt des Lungernsees entscheidend beeinflusst. Da die Teilzirkulation aufgrund der Temperaturmessungen bereits im November und die Vollzirkulation im Dezember einsetzt, würde im Lungernsee ohne die Oxidation des fossilen Methans nie Anaerobie auftreten.

In der Periode vom 2. Oktober bis 5. November 1975 wurden $10900 \text{ Mol } CH_4$ akkumuliert (siehe Tab. 4) und $6900 \text{ Mol } CO_2$ produziert (siehe Tab. 6). Bei einer

Abb. 24. Simulation der Sauerstoffzehrung mit dem Rechenmodell zwischen dem 1. März und dem 1. November im mittleren Lungernseebecken (A = mit, B = ohne Oxidation von fossilem Methan). Figure 24. Simulation of the O_2 -consumption in the hypolimnion compartment of the central basin by aid of the mathematical model for the period between 1 March and 1 November (A = with, B = without oxidation of fossile methane). Duration: left figure 190, right figure 245 days.

Simulationsbedingungen/Conditions for the simulation: $K_z = 0,01 \text{ cm}^2/\text{sec}$ in allen Tiefen (at all depths):

A: $S = 210 \text{ mg } O_2 / \text{m}^2 \cdot \text{Tag}$, $J = 5,5 \text{ mg } O_2 / \text{m}^3 \cdot \text{Tag}$, $M_m = 64 \text{ mg } O_2 / \text{m}^2 \cdot \text{Tag}$.

B: $S = 210 \text{ mg } O_2 / \text{m}^2 \cdot \text{Tag}$, $J = 5,5 \text{ mg } O_2 / \text{m}^3 \cdot \text{Tag}$, $M_m = 0 \text{ mg } O_2 / \text{m}^2 \cdot \text{Tag}$.

Abb. 25. Simulation der Entwicklung der mittleren Sauerstoffkonzentration im Kompartiment 620–622,5 m ü. M. Simulationsbedingungen: siehe Abb. 24.

Figure 25. Simulation of the temporal development of the average oxygen concentration in box No. 10 (according to fig. 5 the lowest box of the hypolimnion compartment). Conditions for the simulation: see figure 24. O₂-starting concentration on 1 March: 11 mg/l in all depths.

methanproduzierenden Fläche F_0 von 140 000 m² errechnet sich daraus eine durchschnittliche Methanproduktion von 3,75 mMol/m²·Tag. Im Zeitraum vom 5. November bis 19. Dezember 1975 betrug die Methanakkumulation 14 200 Mol, die CO₂-Produktion 17 300 Mol. Bei einem mittleren F_0 von 195 000 m² betrug die durchschnittliche Methanproduktion somit 3,67 mMol/m²·Tag. Diese Werte liegen wesentlich höher als die im Mai gemessene Methandiffusion von 2,0 bis 2,3 mMol/m²·Tag.

Aufgrund der Untersuchung der Sedimente (siehe Abb. 19) kann geschlossen werden, dass sich der Abbau von sedimentierter organischer Substanz über einige Jahre erstreckt. An der Oberfläche wird zur Mineralisation (sofern vorhanden) Sauerstoff, in tieferen Sedimentschichten Nitrat (Dentrifikation), Sulfat (Sulfatreduktion) und organische Substanz (Fermentation) benötigt. Das entstehende Methan diffundiert an die Sedimentoberfläche und wird dort oxidiert oder tritt ins freie Wasser über. Da bei fortschreitender Stagnationsdauer das Redoxpotential in den Sedimenten ständig abnimmt, muss die rezente Methanproduktion auf Kosten der aeroben Mineralisation ständig anwachsen.

5. Zusammenfassung

1975/76 wurden im Lungernsee regelmässig Felduntersuchungen über die Temperatur, die Sauerstoff- und Methankonzentration sowie über die mikrobielle Methanzehrung im freien Wasser durchgeführt. Daraus wurden in einem definierten Hypolimnionkompartiment für die Stagnation die Sauerstoffzehrung, die Methanoxidation und die Methanakkumulation im Wasser bilanziert.

Aufgrund eines stöchiometrischen Modells, welches die Methan- und Sauerstoffzehrung sowie die CO₂-Produktion in direkte Beziehung zueinander setzt, wurde der durch Methanoxidation bedingte Sauerstoffverbrauch während der Stagnation im mittleren Becken berechnet.

Die Methandiffusion durch die Sediment-Wasser-Kontaktzone wurde direkt gemessen. Der fossile Anteil des Methans wurde durch die Messung des Konzentrationsgradienten in Sedimentkernen und durch Altersbestimmung von aufstossendem Methan bestimmt.

Mit Hilfe eines pseudo-dreidimensionalen Diffusionsmodells wurden die Rollen verschiedener Sauerstoffsinken und des vertikalen Sauerstofftransportes im Sauerstoffhaushalt des Lungernsees untersucht. Zu diesem Zweck wurden die Sauerstoffsinken in Volumen- und Flächensenken unterteilt.

Diese Untersuchungen brachten folgende Erkenntnisse über den Sauerstoffhaushalt im Hypolimnion des mittleren Lungernseebeckens: Das Hypolimnionkompartiment unter der Isobathenfläche 645 m ü. M. zirkuliert von Januar bis März und stagniert von März bis Januar. Im oberen Teil des Hypolimnions dauert die Stagnationsphase nur von März bis November. Die horizontale Durchmischung ist in allen Schichten gut. Im oberen Teil wird der Sauerstoffhaushalt in erster Linie durch die Volumensenke (Oxidation von sedimentierenden Partikeln) geprägt. Im unteren Teil des Kompartimentes prägen in erster Linie die Flächensenken die Entwicklung des Sauerstoffprofils. Dies führt dazu, dass sich im Verlaufe der Stagnation ein charakteristisches O_2 -Profil ausbildet, welches im oberen Teil relativ hohe O_2 -Konzentrationen mit kleinem O_2 -Gradienten, im unteren Teil jedoch einen grossen O_2 -Gradienten aufweist. Der durch die Eddydiffusion bedingte Sauerstofftransport durch die Isobathenfläche 645 m ü. M. beträgt während der Aufwärmephase des Hypolimnionkompartimentes von Mai bis Oktober etwa 25% der beobachteten Sauerstoffnettozehrung.

Trotz den niedrigen Primärproduktionsraten des Sees von nur $120 \text{ g C/m}^2 \cdot \text{Jahr}$ sinkt die Sauerstoffkonzentration an der tiefsten Stelle des Sees bereits im Juli wesentlich unter $4 \text{ mg } O_2/\text{l}$.

Die Untersuchungen zeigen, dass der O_2 -Haushalt des Sees wesentlich durch die mikrobielle Oxidation von Methan beeinflusst wird. Das an die Sediment-Wasser-Kontaktzone diffundierende Methan stammt zum Teil aus Erdgas ($1 \text{ mMol/m}^2 \cdot \text{Tag}$) und zum Teil aus der Reduktion von rezent sedimentiertem organischem Material ($1,2 \text{ mMol/m}^2 \cdot \text{Tag}$) im Zeitraum von Februar bis November). Im Herbst bewirkt die sich ausbreitende Anaerobie an der Sedimentoberfläche ein Absinken des Redoxpotentials im Sediment und damit eine vorübergehend erhöhte Methanproduktion in rezenten Sedimenten (von November bis Januar beträgt sie im Schnitt etwa $3,7 \text{ mMol CH}_4/\text{m}^2 \cdot \text{Tag}$). Das niedrige Redoxpotential an der Sediment-Wasser-Kontaktzone erlaubt keine Methanoxidation mehr und das Methan diffundiert in das freie Wasser. Die mikrobielle Oxidation dieses Methans im freien Wasser verzögert die zirkulationsbedingte Sauerstoffsättigung im untersten Teil des Kompartimentes bis Ende Januar.

Aufgrund der durchgeführten Simulationsrechnungen mit dem in Kapitel 4 beschriebenen Modell wurden die Folgerungen gezogen, dass der Lungernsee ohne die Oxidation von Erdgas auch an der tiefsten Stelle während des ganzen Jahres aerob bleiben würde. Die festgestellte Anaerobie im Zentrum des mittleren Beckens verursacht tiefgreifende qualitative Veränderungen (Nitratreduktion, Phosphorrücklösung, erhöhte Methanproduktion im Sediment bzw. -oxidation im freien Wasser gegen Ende der Stagnation).

SUMMARY

1. Introduction

Lake Lungern is the uppermost link of a chain of lakes in the Swiss prealps. Today it is used for electricity production, it is however of preglacial origin. Only 20% of the inflowing water stems from the natural drainage area, which has been artificially enlarged by deviating water from neighbouring valleys. Inflow and outflow are situated closely together. The surface water level changes yearly by 15 m. The maximum volume is 62 million m³, the maximum depth is 72 m in the central basin (see fig. 1: topography of the lake). The annual water charge amounts to 100–200 million m³.

According to monthly investigations in 1971 [18] the general characteristics of the lake are described as following:

- According to the primary production, secchi-depth and nutrient concentrations the lake is oligo- to mesotrophic.
- The observed anaerobiosis in the deep hypolimnion at the end of the stagnation, linked with the reduction of nitrate and with the redissolution of phosphate from sediments is an indicator of an eutrophic lake and contradicts the oligo- to mesotrophic character of the epilimnion.

This work shows that the oxidation of methane is the cause of the observed hypolimnic anaerobiosis and leads to the conclusion that at least part of the methane production must originate from allochthonous sources.

2. Results

The following parameters have been investigated in 1975/76 monthly in the central basin of the lake:
Temperature and Eddy diffusion: Seasonal hypolimnic temperature developments are shown in figure 6. The Eddy diffusion coefficients (K_z) at the upper boundary of the hypolimnion compartment (645 m above sealevel = 45 m below the lake surface in summer) have been calculated according to chapter 2.4 and are shown in table 1.

Oxygen: Figures 8 and 20 show seasonal changes of hypolimnic oxygen concentrations. In winter, full overturn enables O₂-saturation in all depths. During stagnation the lowest part of the hypolimnion (620–625 m above sealevel) is rapidly depleted of oxygen, resulting in large concentration gradients. In the upper part of the hypolimnion gradients stay much smaller.

Methane: Figures 13 and 17 show the seasonal development of methane concentrations and rates of microbial methane consumption in the lowest hypolimnion. They show that methane accumulation and methane consumption in the water body are restricted to a period between August and February. Maximum consumption rates do not correspond with maximum methane concentrations. The massive increase of methane consumption in January is due to the O₂-invasion into the deepest hypolimnion (see fig. 8).

Methane flux at the sediment-water interface: The flux has been measured directly with 'diffusion caps' (construction: see fig. 4) in late spring, when no methane was observed in the hypolimnion. The measured fluxes amounted to 2.0–2.3 mmole CH₄/m²·day (see chapters 2.3 and 3.4). From figure 16, showing the methane concentrations in the uppermost 60 cm of the sediment (method: see chapter 2.2 and fig. 3), a molecular methane diffusion rate of 1 mmole CH₄/m²·day has been estimated.

This leads to the conclusion that one half of the methane penetrating the sediment-water interface is of recent origin and that the other half is of older origin.

Determination of C₁₄-activity of collected methane resulted in an age of 6270 ± 90 years. Again this activity may result from a mixture of 50% recently produced and 50% fossile methane.

Methane consumption at the sediment-water interface: In April the capacity of methane consumption of the uppermost 7 mm of the sediment has been measured (100–150 mmole CH₄/m²·day). This indicates that under favourable O₂-conditions the measured flux of methane (2 mmole/m²·day) can easily be consumed in the sediment-water interface.

O₂-consumption due to methane oxidation: Methane oxidation has been formally separated into two steps: 1. reaction I for energy gain (CH₄ + 2 O₂ = CO₂ + 2 H₂O). 2. reaction II for biomass-synthesis (CH₄ + 0.875 O₂ = CH_{2.5} O' + 0.75 H₂O). For further explanations see chapter 3.6.

Figure 18 shows that the CO₂-production per mole consumed methane decreases with advancing stagnation.

The amounts of oxygen consumption by methane oxidation in the central basin are listed in table 7.

Mineralization of organic carbon in the sediment: Figure 19 shows the fraction of non volatile organic carbon (TOC) per sediment dry weight (mean value below 2.5 cm below the sediment surface: 3% TOC/dry weight). The figure also shows the TOC-fraction of a sediment trap experiment just above the sediment surface (4.64 TOC/dry weight).

It is concluded from these results that one third of the sedimented organic particles (in terms of TOC) has been converted to volatile substances (CO_2 , CH_4) and that two thirds stay refractory.

3. Discussion

In order to understand the combined effects of various oxygen sinks a mathematical model considering the following O_2 -sinks (see fig. 21) was developed:

J = direct oxidation of organic sedimenting particles in the free water of the hypolimnion compartment (620–645 m above sealevel, see fig. 5), expressed in O_2 -equivalents per (time $\times$ volume).

J_z = oxidation of organic particles sedimented in the depth z (see fig. 22), expressed in O_2 -equivalents per (time $\times$ area).

M_s , M_m = oxidation of methane at the sediment-water interface, expressed in O_2 -equivalents per (time $\times$ area). M_s = oxidation of recently produced methane, M_m = oxidation of fossile methane.

S = oxidizable particles falling through the upper boundary of the hypolimnion compartment (in 645 m above sealevel), expressed in O_2 -equivalents per (time $\times$ area).

The sinks are connected by the following equations:

$S = J_z + J \cdot z + M_s$ and $S_{\text{tot}} = S + M_m$. In the model horizontal O_2 -transport is assumed as infinitely fast. The vertical O_2 -transport (in terms of Eddy diffusion) is defined in chapter 2.4 and is based on the parameters ' K_z ' and ' O_2 -concentration gradient'. The one-dimensional model is based on the dimensions and values of figures 5, 21 and 22.

If the vertical O_2 -transport and the sinks J , S and M_m are known, the decrease of O_2 -concentrations in the vertical profile during stagnation periods can be calculated in each box of the hypolimnion compartment (see fig. 5).

Model calculations (see fig. 24) have shown that the oxygen regime in Lake Lungern can be predicted from 1 March to 1 November by assuming the following values for the various oxygen sinks mentioned: $S = 210$, $M_m = 64 \text{ mg O}_2/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ and $J = 5.5 \text{ mg O}_2/\text{m}^3 \cdot \text{day}$. The typical O_2 -profiles observed (see fig. 20) can only be simulated with $K_z \leq 0.01 \text{ cm}^2/\text{sec}$.

M_m , the oxidation of fossile methane, is derived from direct measurements of the methane fluxes. J , the oxidation of sedimenting particles in the free water, agrees well with the assumption that only 20% of photosynthetically fixed organic particulate carbon fall into the hypolimnion, 50% of which are mineralized while falling through the hypolimnion of 25 m depth. If J is assumed as independent of the depth z , it amounts to

$$\frac{40 \text{ mg C}/\text{m}^2 \cdot \text{day}}{25 \text{ m}} \cdot 3.47 \text{ mg O}_2/\text{mg C} = 5.5 \text{ mg O}_2\text{-equivalents}/\text{m}^3 \cdot \text{day}.$$

S , the amount of oxidizable particles falling into the hypolimnion, has not been measured directly. It has been estimated by adjusting computer simulation to observed data (see fig. 24).

Figure 23, which compares the observed net O_2 -consumptions in the hypolimnic boxes (see fig. 5) with their corresponding ratios between box-volume and adjacent sediment area, indicates that O_2 -consumption in the lowest hypolimnion takes place primarily at the sediment-water boundary, while in the upper hypolimnion the O_2 -regime is affected primarily by volume sinks.

In times of sufficient O_2 -supply all of the invading methane, either produced in the recent sediment or of fossile origin, is consumed at the sediment-water interface. In fall the advancing anaerobiosis causes a decrease of the redox potential in the upper sediment layers and enables a temporary increase of methane production (an average of $3.7 \text{ mmole CH}_4/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ from November to January). The low redox potential inhibits methane oxidation at the sediment-water boundary. Consequently methane accumulates in the free water above the sediment. Some of the methane is oxidized within zones of simultaneous presence of O_2 and CH_4 . This methane oxidation in the free water is, for a limited period in the annual cycle from November until February, a very important O_2 -sink (up to 17 mmole CH_4 consumed/ $\text{m}^2 \cdot \text{day}$) and delays at the beginning of full overturn the O_2 -saturation of the water in the deepest hypolimnion.

The simulations with the mathematical model illustrate that, without the oxidation of fossile methane, even the deepest zones of the central basin would never become anaerobic (see fig. 24 and 25).

RÉSUMÉ

Le lac préalpin de Lungern montre, en dépit de son faible taux de production primaire ($120 \text{ g C/m}^2 \cdot \text{an}$) et d'une circulation totale hivernale, un épuisement complet de l'oxygène dans le fond de l'hypolimnion (65–70 m au-dessous de la surface), vers la fin de la stagnation estivale.

Des examens périodiques des concentrations de O_2 et CH_4 , des taux d'oxydation du CH_4 et de la température dans le profil vertical du lac pendant les années 1975/76, ont permis une évaluation de la balance d' O_2 dans le lac de Lungern.

La mesure directe du flux de CH_4 à la surface du sédiment et les concentrations de CH_4 dans le sédiment, aussi bien que la détermination de l'âge des bulles de méthane, portent à la conclusion que l'épuisement de l'oxygène de l'hypolimnion est dû en partie à l'oxydation du méthane fossile, qui a pénétré dans le lac par en-dessous.

Les différents «oxygen sinks» ont été déterminés par un modèle de diffusion mathématique pour la période de stagnation:

- $5,5 \text{ mg O}_2/\text{m}^3 \cdot \text{jour}$ sont consommés par l'oxydation des particules autochtones organiques tombant à travers la masse d'eau.
- $77 \text{ mg O}_2/\text{m}^2 \cdot \text{jour}$ sont consommés par l'oxydation du méthane provenant des particules sédimentées (flux traversant la surface du sédiment).
- $64 \text{ mg O}_2/\text{m}^2 \cdot \text{jour}$ sont consommés par l'oxydation du méthane fossile (flux traversant la surface du sédiment).

D'autres calculs montrent que l'anaérobie observée dans l'hypolimnion profond n'apparaîtrait jamais sans l'oxydation du méthane fossile.

LITERATURVERZEICHNIS

- 1 Alsterberg, G.: Die Winklersche Bestimmungsmethode für in Wasser gelösten, elementaren Sauerstoff sowie ihre Anwendung bei Anwesenheit oxidierbarer Substanzen. *Biochem. Z.* 170, 30 (1926).
- 2 Ambühl, H.: Die praktische Anwendung der elektrochemischen Sauerstoffbestimmung im Wasser. *Schweiz. Z. Hydrol.* 22, 23–39 (1960).
- 3 Baas-Becking, B. L.: The role of hydrogen and oxygen in the inorganic environment. *Acta biotheor.* (Leiden) 12, 71–80 (1957).
- 4 Bossard, P.: Der Sauerstoff- und Methanhaushalt im Lungernsee. Diss. ETH, Nr. 6794, 1981.
- 5 Bossard, P., Joller, T., und Szabó, E.: Die quantitative Erfassung von Methan im Seewasser. *Schweiz. Z. Hydrol.* 43, im Druck (1981).
- 6 Bloesch, J.: Sedimentation und Phosphorhaushalt im Vierwaldstättersee (Horwer Bucht) und im Rotsee. *Schweiz. Z. Hydrol.* 36, 71–186 (1974).
- 7 Bühner, H.: Die Berechnung der totalen Menge gelöster Stoffe in Seen. *Schweiz. Z. Hydrol.* 41, 418–420 (1979).
- 8 Cappenberg, Th. E.: Studies on the ecology of sulfate reducing and methane producing bacteria in the mud. *Verh. int. Verein. Limnol.* (Leningrad) 18, 1300 (1973).
- 9 Cappenberg, Th. E.: Relationship between sulfate reducing and methane producing bacteria. *Pl. Soil* 43, 125–139 (1975).
- 10 Cooper, L. H. N.: The role of liberation of phosphate in sea water by breakdown of plankton organisms. *J. mar. biol. Ass. U.K.* 20, 197–200 (1935).
- 11 Das Lungernseewerk der CKW in Luzern. In: Führer durch die schweizerische Wasser- und Elektrizitätswirtschaft, Bd. 2, III. Ausgabe, 1949.
- 12 Deuser, W. G., Degens, E. T., und Harvey, G. R.: Methane in Lake Kivu: new data bearing in its origin. *Science* 181, 51–54 (1973).
- 13 Dostalek, M.: Wachstumscharakteristiken von Kohlenwasserstoffbakterien. *Čslká Biol.* 3, 99–107 (1954).
- 14 Dworkin, M., und Foster, J. W.: Studies on *Pseudomonas methanica* nov. comb. *J. Bact.* 72, 646–659 (1956).
- 15 Foster, J. W., und Davis, R. H.: A methanedependent coccus, with notes on classification and nomenclature of obligate methane-utilizing bacteria. *J. Bact.* 91, 1924–1931 (1966).

- 16 Fuhs, W.: Sammelbericht: der mikrobielle Abbau von Kohlenwasserstoffen. Arch. Mikrobiol. 39, 374-422 (1961).
- 17 Gächter, R.: Sarnerseeuntersuchungen 1972. Nicht publiziert.
- 18 Gächter, R., und Bossard, P.: Bericht über die physikalischen, chemischen und biologischen Untersuchungen des Lungernsees im Jahre 1971. Nicht publiziert (EAWAG-interner Bericht, 1974).
- 19 Geologischer Führer der Schweiz, Heft 7, S. 617-622. Wepf + Co., Basel 1967.
- 20 Grim, J.: Beobachtungen am Phytoplankton des Bodensees (Obersee) sowie deren rechnerische Auswertung. Int. Rev. Hydrobiol. Hydrogr. 39, 193-315 (1939).
- 21 Harvey, H. W.: The chemistry and fertility of sea waters. Cambridge University Press, London 1955.
- 22 Harwood, J. H., und Pirt, S. J.: Quantitative aspects of growth of the methane oxidizing bacterium *Methylococcus capsulatus* on methane in shake flask and continuous chemostat culture. J. appl. Bact. 35, 597-607 (1972).
- 23 Hess, P. und O.: Der wandernde See von Lungern. Buchdruckerei Louis Ehrli, Sarnen 1935.
- 24 Imboden, D.: Interstitial transport of solutes in non-steady state accumulating and compacting sediments. Earth Planet. Sci. Lett. 27, 221-228 (1975).
- 25 Imboden, D., und Emerson, S.: Study of transport processes through the sediment-water interface in lakes using natural radon-222. In: Proceedings of SIL-Symposium, Interaction between sediments and fresh waters. Amsterdam, September 1976.
- 26 Kleerekoper, H.: The mineralisation of Plankton. J. Fish. Res. Bd Can. 10, 283-291 (1953).
- 27 Kvasnikov, E. I., et al.: The methods of isolation and some biological peculiarities of gas oxidizing microorganisms. Mikrobiologija (Moskau) 38, 231-257 (1969).
- 28 Leadbetter, E. R., und Foster, J. W.: Studies on some methane utilizing bacteria. Arch. Mikrobiol. 30, 91-118 (1958).
- 29 Li, Y.-H.: Vertical eddy diffusion coefficient in Lake Zürich. Schweiz. Z. Hydrol. 35, 1-7 (1973).
- 30 Naguib, M.: On methane oxidizing bacteria in fresh waters. Part I, Z. allg. Mikrobiol. 10, 17-36 (1970); part II, Z. allg. Mikrobiol. 10, 627-636 (1970).
- 31 Naguib, M.: On methane oxidizing bacteria in fresh waters. Part III, Z. allg. Mikrobiol. 11, 39-47 (1971).
- 32 Naguib, M.: Über methanoxidierende Bakterien in Binnengewässern und deren mögliche ökonomische Bedeutung. Verh. int. Verein. Limnol. (Leningrad) 18, 1287-1299 (1973).
- 33 Naguib, M.: A rapid method for the quantitative estimation of dissolved methane and its application in ecological research. Arch. Hydrobiol. 82, 60-73 (1978).
- 34 Ohle, W.: Die Stoffwechseldynamik der Seen in Abhängigkeit von der Gasausscheidung ihres Schlammes. Vom Wass. 25, 127-149 (1958).
- 35 Ohle, W.: Chemische und mikrobiologische Aspekte des biogenen Stoffhaushaltes der Binnengewässer. Mitt. int. Verein. Limnol. 14, 122-133 (1968).
- 36 Oremland, R. S.: Methane production in shallow-water, tropical marine sediments. Appl. Microbiol. 30/4, (1975).
- 37 Overbeck, J.: Über Anreicherung und Isolierung methanoxidierender Bakterien aus dem Süßwasser. Symposium der deutschen Gesellschaft für Hygiene und Mikrobiologie e.v.: Anreicherungskultur und Mutantenauslese. Zentbl. Bakt., Suppl. 1, 139-147 (1964).
- 38 Overbeck, J., und Ohle, W.: Contributions to the biology of methane oxidizing bacteria. Verh. int. Verein. Limnol. 15, 535-543 (1964).
- 39 Redfield, A. C., et al.: The influence of organisms on the composition of seawater. In: M. N. Hill (Hrsg.): The Sea, Bd. II, S. 26-77. Interscience Publications, New York 1963.
- 40 Reeburgh, W. S.: Methane consumption in Cariaco Trench waters and sediments. Earth Planet. Sci. Lett. 28, 337-344 (1976).
- 41 Rissanen, K., und Miettinen, J. K.: Use of mercury compounds in agriculture and its implications. In: Mercury contamination in man and his environment, S. 5-24. IAEA, Vienna, STI/DOC/10/137, 1972.
- 42 Rossolimo, L. O., und Kuznecova, S.: Die Boden-Gasausscheidung als Faktor des Sauerstoffhaushaltes der Seen. Arb. Limnol. Stat. Kossino 17, 87-112 (1934).
- 43 Rossolimo, L. L.: Die Boden-Gasausscheidung und das Sauerstoffregime der Seen. Verh. int. Verein. Limnol. (Belgrad), S. 539-561 (1935).
- 44 Rudd, J. W., et al.: Measurement of microbial oxidation of methane in lake water. Limnol. Oceanogr. 19, 519-524 (1974).

- 45 Rudd, J.W., und Hamilton, R.D.: Factors controlling rates of methane oxidation and the distribution of methane oxidizers in a small stratified lake. *Arch. Hydrobiol.* 75/4, 522-538 (1975).
- 46 Rudd, J.W., und Hamilton, R.D.: Two samplers monitoring dissolved gases in lake water and sediments. *Limnol. Oceanogr.* 20, 902-906 (1975).
- 47 Rudd, J.W., et al.: Factors controlling methane oxidation in shield lakes. *Limnol. Oceanogr.* 21, 357-364 (1976).
- 48 Rudd, J.W., und Hamilton, R.D.: Methane cycling in a eutrophic shield lake and its effects on whole lake metabolism. *Limnol. Oceanogr.* 23, 337-348 (1978).
- 49 Rudd, J.W.: Methane Oxidation in Lake Tanganyika (East Africa). *Limnol. Oceanogr.* 25, 958-963 (1980).
- 50 Schweizerisches Lebensmittelbuch, 4. Aufl., 1937.
- 51 Soehngen, N.L.: Über Bakterien, welche Methan als Kohlenstoffnahrung und Energiequelle gebrauchen. *Zentbl. Bakt., II. Abt.* 15, 513-517 (1906).
- 52 Staub, E.: Biologisch-stratigraphische Untersuchungen an jungen Sedimenten des Vierwaldstättersees. Diplomarbeit an der ETH, 1974, nicht publiziert.
- 53 Swisspetrol, mündliche Mitteilung.
- 54 Verordnung über Abwassereinleitungen (vom 8. Dezember 1975) der Schweizerischen Eidgenossenschaft.
- 55 Whittenburg, R., et al.: Enrichment, isolation and some properties of methane-utilizing bacteria. *J. gen. Microbiol.* 61, 205-218 (1970).
- 56 Winkler, L.W.: Die Bestimmung des im Wasser gelösten Sauerstoffes und die Löslichkeit des Sauerstoffes im Wasser. *Ber. dt. chem. Ges.* 21, 2843 (1888); 22, 1764 (1889).
- 57 Wirz, U.E.: Untersuchungen über vertikale Diffusionsprozesse im Bielersee. Lizentiatsarbeit an der Universität Bern, 1978, nicht publiziert.
- 58 Yamamoto, S., et al.: Solubility of methane in distilled water and seawater. *J. Chem. Enging Data* 21/1, 78-80 (1976).

Adresse der Autoren: Dr. Peter Bossard, Dr. René Gächter, Seenforschungslaboratorium der EAWAG/ETH, CH-6047 Kastanienbaum.