Partikelgrößenverteilung und natürliche Koagulation im Zürichsee

Von Gertrud K. Osman-Sigg und Werner Stumm

Institut für Gewässerschutz und Wassertechnologie, ETH Zürich und EAWAG Dübendorf¹⁾

Manuskript eingegangen am 6. Mai 1982

ABSTRACT

The size distribution of suspended particles in Lake Zürich water shows always the same shape, irrespective of the total concentration of particles, depth or season. The particle size distribution can be described by a function of the form

$$\frac{dN(d_p)}{dd_p} = n(d_p) = A d_p^{-m}$$

where $N(d_p)$ = concentration of particles with diameters between d_p and $d_p + \Delta d_p$ [cm^{-3}], d_p = particle diameter [μm], A = constant of the particle size distribution, $n(d_p)$ = particle size distribution function. m was found to be about 3.5. Model calculations show that coagulation determines the particle size distribution. The lake model consists in three completely mixed parts: the epilimnion, the thermocline and the hypolimnion. The effect of outflow of particles by a river, sedimentation and coagulation on the particle size distribution were investigated.

Einleitung

Partikuläre Stoffe im Zürichsee, Bedeutung und Zusammensetzung

Partikuläre Stoffe sind für den Stoffhaushalt eines Gewässers in verschiedener Hinsicht von Bedeutung. Sie transportieren an ihnen adsorbierte oder eingebaute Wasserinhaltsstoffe wie z. B. Phosphate, Schwermetalle oder organische Verbindungen durch Absetzung in die Sedimente. Die Wirksamkeit dieses Förderbandes ist unter anderem abhängig von der Konzentration, der Größenverteilung und der Zusammensetzung der Partikel.

Die Zusammensetzung der partikulären Stoffe im Zürichsee wurde von Giovanoli et al. [1] beschrieben. Etwa 75% des Trockengewichtes an partikulärem Material kann mit der Formel

1) Die Arbeit wurde an der Eidg. Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz (EAWAG) ausgeführt.

beschrieben werden. Das Kalziumkarbonat wird bei der Photosynthese ausgefällt und ist nicht Bestandteil der Algen. Der Rest besteht zum grössten Teil aus Siliziumoxid (SiO_2) und Aluminiumsilikaten (Kaolinit).

Ladung

Alle Partikel in natürlichen Gewässern haben eine elektrisch geladene Oberfläche [2, 3]. Diese Ladung kommt durch chemische Reaktionen an der Oberfläche zustande. Viele feste Oberflächen enthalten ionisierbare, funktionelle Gruppen: $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{OPO}_3\text{H}_2$. Die Ladung dieser Partikel ist abhängig von ihrem Ionisierungsgrad und damit vom pH des Mediums. Die Oberfläche organischer Partikel verhält sich ähnlich. Die Ladung kommt durch Protolyse der Oberflächen-amino- und Karboxylgruppen zustande [4] (Abb. 1).

Die Oberflächenladung wird neben dem pH des Mediums auch durch die spezifische Adsorption von Ionen, Komplexen oder organischen Verbindungen bestimmt [3, 5, 6]. Die spezifische Adsorption ist schematisch in Abb. 2 dargestellt.

Die Oberflächenladung kann näherungsweise mit der elektrophoretischen Mobilität (EPM)

$$\left[\frac{\mu\text{m}}{\text{s}} \cdot \frac{\text{cm}}{\text{V}} \right]$$

wiedergegeben werden. Die EPM beschreibt die Wanderungsgeschwindigkeit eines geladenen Partikels in einem elektrischen Feld. Messungen der EPM natürlicher Partikel im Zürichsee zeigten immer negative Werte in der Grössenordnung

$$-0,6 \pm 0,1 \frac{\mu\text{m}}{\text{s}} = \cdot \frac{\text{cm}}{\text{V}} \cdot$$

Auch Messungen der EPM von Modellpartikeln in filtriertem Seewasser mit $[\text{Ca}^{2+}] = 0,81 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $\text{DOC} = 3,7 \text{ mg/l}$, $\text{pH} = 8$ zeigten negative Werte:

Modellpartikel	$\text{EPM} \left[\frac{\mu\text{m}}{\text{s}} \cdot \frac{\text{cm}}{\text{V}} \right]$
Al_2O_3 (Martoxin)	-1,05
$\alpha\text{-FeOOH}$ (Goethit)	-0,78
SiO_2 (Minusil)	-1,29

Abb. 1. Protolysereaktionen an Oberflächen [4].

Figure 1. Proton transfer reactions on hydrous oxide surfaces [4].

Abb. 2. Schematische Darstellung der spezifischen Adsorption an Oxidoberflächen [4].
Figure 2. Specific adsorption (surface coordination) on hydrous oxide surfaces [4].

Suspendiert man die Modellpartikel in synthetischem Seewasser mit $\text{DOC} = 0$, $\text{pH} = 8$ und variablem Kalziumgehalt, so stellt man bei allen Partikeln eine Verschiebung der Ladung nach positiveren Werten mit zunehmender Kalziumkonzentration fest (Abb.3). Martoxin zeigt sogar eine Ladungsumkehr bei höheren Kalziumkonzentrationen.

Die negative Ladung führe ich in Übereinstimmung mit Neihof [2] auf die Adsorption organischer Verbindungen, die beim pH-Wert des Seewassers deprotonierte, funktionelle Gruppen enthalten, zurück.

Abb.3. Die elektrophoretischen Mobilitäten von a) Al_2O_3 (Martoxin), b) $\alpha\text{-FeOOH}$ (Goethit) und c) SiO_2 (Minusil) in synthetischem Seewasser mit variablem Kalziumgehalt. Daneben sind die elektrophoretischen Mobilitäten in Funktion des pH dargestellt.

Figure 3. Electrophoretic mobility of a) Al_2O_3 (Martoxine), b) $\alpha\text{-FeOOH}$ (Goethit) and c) SiO_2 (Minusile) in synthetic lake water containing different Ca^{2+} concentrations.

Koagulation

Die meisten suspendierten Partikel im Zürichsee haben Durchmesser zwischen $0,1 \mu\text{m}$ und etwa $50 \mu\text{m}$ ($1 \mu\text{m} = 10^{-6} \text{ m}$). Sie haben grosse spezifische Oberflächen, grosse Oberflächenenergien und eine negativ geladene Oberfläche. Ein solches System hat die Tendenz, seine Oberflächenenergie durch Koagulation zu verringern. Dieser Tendenz wirkt aber die negative Ladung entgegen. Trotzdem findet man im Zürichsee Agglomerate von Partikeln [7]. Martoxin und Goethit koagulier-

Abb. 4. Flockung durch langkettige, adsorbierte Polymere.
Figure 4. Flocculation of adsorbed long-chain polymers.

ren in filtriertem Seewasser trotz negativer Ladung rasch [3]. Dieses Verhalten ist auf die Adsorption langkettiger, organischer Verbindungen wie z.B. Huminstoffe zurückzuführen. Solche Verbindungen können gleichzeitig an mehreren Partikeln adsorbieren und sie so zur Agglomeration bringen (Abb. 4). Diese Art der Koagulation, auch Flockung genannt, ist in schweizerischen Mittellandseen wahrscheinlich am häufigsten anzutreffen.

Darstellung der Partikelgrößenverteilung

Wir betrachten eine Suspension von N_t -Partikeln pro Volumeneinheit ($t = \text{total}$). Eine Suspension, die nur Partikel einer einzigen Grösse enthält, nennt man monodispers. Natürliche Suspensionen wie Meerwasser, Seewasser, Abwasser usw. enthalten ein breites Grössenspektrum von Partikeln. Diese Suspensionen nennt man polydispers.

Eine Möglichkeit, diese N_t -Partikel zu charakterisieren, ist, sie in Grössenklassen einzuordnen. Die Grössenparameter können sein:

- das Volumen,
- die Oberfläche,
- der Durchmesser.

Die betrachteten N_t -Partikel bestehen dann z. B. aus

$\Delta N(dp_1)$ -Partikeln mit Durchmesser zwischen dp_1 und $dp_1 + \Delta dp_1$ pro Volumeneinheit,

$\Delta N(dp_2)$ -Partikeln mit Durchmesser zwischen dp_2 und $dp_2 + \Delta dp_2$ pro Volumeneinheit,

$\Delta N(dp_k)$ -Partikeln mit Durchmesser zwischen dp_k und $dp_k + \Delta dp_k$ pro Volumeneinheit.

Abb. 5. Diskrete, differentielle Partikelgrößenverteilung.
Figure 5. Discrete, differential particle size distribution.

Eine solche Verteilung nennt man eine *diskrete, differentielle* Partikelgrößenverteilung (Abb. 5).

Wenn man zu jedem beliebig kleinen Durchmesserintervall Δd_p zwischen d_{p_l} und d_{p_k} eine zugehörige Anzahl Partikel $\Delta N(d_p)$ findet, dann liegt eine *kontinuierliche* Partikelgrößenverteilung vor. $dN(d_p)$ ist dann die Anzahl Partikel mit Durchmesser zwischen d_p und $d_p + d(d_p)$ pro Volumeneinheit (Abb. 6).

Partikelgrößenverteilungen können auch kumulativ beschrieben werden. $N(d_p)$ ist die Anzahl Partikel pro Volumeneinheit mit Durchmesser gleich oder grösser d_p . Die kumulative Partikelgrößenverteilung erhält man aus der diskreten oder kontinuierlichen Partikelgrößenverteilung durch Addition.

Abb. 6. Kontinuierliche, differentielle Partikelgrößenverteilung.
Figure 6. Continuous differential particle size distribution.

Die Partikelgrößenverteilungsfunktion und ihre Darstellung

Die Steigung der kontinuierlichen Partikelgrößenverteilung $dN(d_p)/d(d_p)$ wird als Partikelgrößenverteilungsfunktion $n(d_p)$ definiert [8].

$$\frac{dN(d_p)}{d(d_p)} = n(d_p) \quad [\text{cm}^{-3} \mu\text{m}^{-1}].$$

Die Partikelgrößenverteilungsfunktion $n(d_p)$ ist geeignet, die Dynamik der Partikelgrößenverteilung zu beschreiben. Da Partikelgrößen und Partikelkonzentrationen in natürlichen Gewässern einen weiten Bereich überdecken, ist es von Vorteil, die Daten in logarithmischen Skalen zu präsentieren. Eine häufig gewählte Darstellung

von Partikelgrössenverteilungen ist die Auftragung von $\log n(d_p)$ versus $\log d_p$ (Abb. 7).

Abb. 7. Logarithmische Darstellung der Partikelgrössenverteilungsfunktion.
Figure 7. Logarithmic representation of particle size distribution.

Darstellung der Partikelgrössenverteilungsfunktion natürlicher Suspensionen

Alle Partikelgrössenverteilungsfunktionen der aquatischen Umwelt lassen sich sehr gut mit einer Funktion der Form

$$n(d_p) = A d_p^{-m}$$

beschreiben [9-11]. Wird in einer graphischen Darstellung $\log n(d_p)$ versus $\log d_p$ aufgetragen, so resultiert eine Gerade mit der Steigung $-m$ (Abb. 8).

Diese Art der Darstellung einer Partikelgrössenverteilung wird von den meisten Autoren verwendet. Die Steigung m ist charakteristisch für eine Partikelgrössenverteilung. Im Zürichsee findet man zu allen Jahreszeiten und in jeder Seetiefe Werte für m von etwa 3,5.

Beziehung zwischen Partikelgrössenverteilung, Oberflächenverteilung und Volumenverteilung

Wenn die Partikelgrössenverteilung und die Partikelform bekannt sind, so können daraus auch die Volumenverteilung und die Oberflächenverteilung berechnet werden. Die Partikelgrössenverteilung wird durch die Gleichung

$$\frac{\Delta N(d_p)}{\Delta d_p} = A d_p^{-m} \quad (1)$$

Abb. 8. Schematische Darstellung der Partikelgrößenverteilung in einer Seewasserprobe. Die Steigung dieser Geraden ist ziemlich konstant für alle Seetiefen und alle Jahreszeiten und beträgt etwa -3.5 .

Figure 8. Particle size distribution in a lake water sample, schematic representation. The slope is reasonably constant (-3.5) for all lake depths and all seasons.

beschrieben. Nimmt man in grober Näherung an, die Partikel seien kugelförmig, so beträgt das Volumen pro Partikel mit Durchmesser d_p

$$v(d_p) = \pi / d_p^3. \quad (2)$$

und die Oberfläche pro Partikel mit Durchmesser d_p

$$s(d_p) = \pi d_p^2. \quad (3)$$

Aus den Beziehungen (1), (2) und (3) erhält man für die Volumenverteilung

$$\Delta V(d_p) = A' d_p^{(-m+4)}$$

und für die Oberflächenverteilung

$$\Delta S(d_p) = A'' d_p^{(-m+3)}.$$

Dabei bedeutet $\Delta V(d_p)$ das Volumen aller Partikel mit Durchmesser zwischen d_p und $d_p + \Delta d_p$, also $\Delta V(d_p) = \Delta N(d_p) \cdot v(d_p)$. Ebenso bedeutet $\Delta S(d_p)$ die Oberfläche aller Partikel mit Durchmesser zwischen d_p und $d_p + \Delta d_p$, also

$$\Delta S(d_p) = \Delta N(d_p) \cdot s(d_p).$$

Die Volumen- und die Oberflächenverteilung für kugelförmige Partikel wurden für verschiedene m -Werte berechnet (Abb. 9). Für den Wert A wurde in den Modellberechnungen 10^5 angenommen.

Im Zürichsee findet man für m Werte von etwa 3,5. Aus der Volumenverteilung geht hervor, dass der grösste Anteil des Partikelvolumens im Bereich der Partikel mit Durchmesser $> 1 \mu\text{m}$ liegt. Ebenso geht aus der Oberflächenverteilung hervor, dass der grösste Anteil der Partikeloberfläche im Bereich der Partikel mit Durchmesser $< 1 \mu\text{m}$ liegt. Diese Tatsache hat Konsequenzen sowohl für den Stoffhaushalt des Sees als auch für die verfahrenstechnischen Aspekte der Wasseraufbereitung. Kleine Partikel haben grosse spezifische Oberflächen, lange Aufenthaltszeiten im See und erreichen meistens die Sedimente nicht, sondern werden im Wasserkörper wieder aufgelöst. An kleinen Partikeln adsorbierte Stoffe gelangen somit schneller wieder in die Wasserphase als Stoffe, die an grösseren Partikeln adsorbiert sind und mit ihnen in die Sedimente transportiert werden.

Bei der Verfahrenstechnik der Wasseraufbereitung ist die Kenntnis der Partikelgrößenverteilung für die Konstruktion der Filter unerlässlich. Bei der Filtration sind zwei Mechanismen wirksam: die Anlagerung kleiner Partikel an der Oberfläche der Filterkörner und die Siebung grösserer Partikel in den Zwischenräumen der Filterkörner [12]. Diese beiden Mechanismen sind in Abb. 10 dargestellt.

Für Partikelgrößenverteilungen, die einen Wert von $m > 3$ haben, heisst das, dass die Anlagerung an die Filterkornoberfläche optimiert werden muss, um eine

Abb. 9a. Oberflächenverteilung (Oberfläche pro Partikelgrößenklasse) für verschiedene Steigungen der Partikelgrößenverteilung.

Figure 9a. Surface distribution (surface per particle size class) for different slopes of particle size distribution.

Abb. 9b. Volumenverteilung (Volumen pro Partikelgrößenklasse) für verschiedene Steigungen der Partikelgrößenverteilung.

Figure 9b. Volume distribution (volume per particle size class) for different slopes of particle size distribution.

Abb. 10. Darstellung der Oberflächenanlagerung und Siebung von Partikeln am Filtermedium.

Figure 10. Attachment and straining of particles on the filter medium.

grösstmögliche Elimination der Partikeloberfläche und der an ihr adsorbierten Stoffe zu erreichen.

Der Einfluss der Koagulation auf die Partikelgrössenverteilung

Das Vorhandensein von Partikelagglomeraten in Seesedimenten und in aufgefangenem, partikulärem Material im Wasserkörper sowie die Beobachtung, dass feindisperse Partikel wie Tonminerale und Metalloxide und -hydroxide in filtriertem Seewasser rasch und in grossem Ausmass koagulieren, weist darauf hin, dass die natürliche Koagulation in Seen eine Rolle spielt und die Partikelgrössenverteilung beeinflusst.

Wie bereits erwähnt, ist die Partikelgrössenverteilung im Zürichsee unabhängig von der Jahreszeit und der Seetiefe konstant. Um dieses Phänomen zu erklären, stellen wir eine Modellbetrachtung an. Dabei teilt man den See in drei vollständig durchmischte Teile ein: das Epilimnion, die Thermokline und das Hypolimnion. Die Elemente des Modells sind in Tabelle 1 dargestellt.

Es wird angenommen, dass im Epilimnion ein Partikelgrössenspektrum gebildet wird, wie man es bei der Messung einer Wasserprobe aus dieser Schicht zur Zeit der ausgeprägtesten Stagnation findet (Tab. 2).

Tabelle 1. Schematische Darstellung der Unterteilung des Sees. $n_{E,T,H}$ = Partikelkonzentration [m^{-3}], $v_{E,T,H}$ = Partikelvolumen [m^3], E = Epilimnion, T = Thermokline, H = Hypolimnion.

Teil des Sees	Abhängige Variable	Prozesse
Epilimnion	$n_E v_E$	Produktion, Koagulation, hydraulische Abschwemmung, Absetzung
Thermokline	$n_T v_T$	Koagulation, Absetzung
Hypolimnion	$n_H v_H$	Koagulation, Absetzung

Tabelle 2. Partikelgrössenverteilung im Zürichsee am 6. August 1980 in 2,5 m Tiefe.

Mittlerer Partikeldurchmesser d_p [μm]	Anzahl Partikel pro ml ΔNd_p [ml^{-1}]
1,16	$1,06 \times 10^5$
1,46	$2,77 \times 10^4$
1,89	$1,13 \times 10^4$
2,33	$6,08 \times 10^3$
2,93	$3,98 \times 10^3$
3,69	$3,6 \times 10^3$
4,65	$2,26 \times 10^3$
5,86	$9,2 \times 10^2$
7,38	$2,4 \times 10^2$
9,3	$1,4 \times 10^2$
11,19	$1,2 \times 10^2$
14,77	$4,0 \times 10^1$
18,61	$2,0 \times 10^1$

Die Volumenkonzentration Φ beträgt in diesem Fall $6,46 \times 10^{-7}$, sie ist dimensionslos, eigentlich z. B. $[\mu\text{m}^3 \text{cm}^{-3}]$.

Die Steigung der Geraden $\log(\Delta N_{dp}/\Delta d_p)$ versus $\log d_p$ beträgt $-3,79$.

Um die Partikelkonzentration und die Volumenkonzentration in jedem Teil des Sees zu berechnen, braucht man 6 Gleichungen. Diese erhält man durch Aufstellen der Partikelkonzentrationsbilanz und der Volumenkonzentrationsbilanz über die verschiedenen Teile des Sees. Im Epilimnion beträgt die Änderung der Partikelkonzentration

$$V_E \left(\frac{dn_E}{dt} \right).$$

V_E ist das Volumen des Epilimnions $[\text{m}^3]$, t ist die Zeit $[\text{s}]$. Es wird angenommen, dass im Epilimnion Partikel durch biologische Prozesse und durch Ausfällung von Kalziumkarbonat gebildet werden. Die Produktionsrate wird als L_1 (Anzahl Partikel pro Zeiteinheit) bezeichnet. Die Partikel des Epilimnions gelangen durch Absetzung in die Thermokline. Die Absetzung beträgt:

$$w_E \cdot n_E \cdot A_E.$$

Dabei bedeutet w_E die Stokesche Absetzgeschwindigkeit $[\text{m s}^{-1}]$, A_E ist die horizontale Querschnittsfläche des Epilimnions. Der Partikeleintrag vom Land her wird vernachlässigt, da der weitaus grösste Partikeleintrag über den Obersee kommt. Der hydraulische Abfluss von Partikeln durch die Limmat ist gegeben durch

$$q_E \cdot n_E.$$

q_E ist die Fliessgeschwindigkeit des Flusses $[\text{m}^3 \text{s}^{-1}]$.

Für die Koagulation in natürlichen Gewässern werden vereinfachende Annahmen getroffen. So wird angenommen, dass der Partikeltransport nur durch Scherkräfte bewirkt wird. Das heisst, der Geschwindigkeitsgradient der Flüssigkeit hält die Partikel in Bewegung. Die durch diesen Transportmechanismus verursachte Koagulation heisst Scher-Koagulation oder orthokinetische Koagulation. Die Änderung der Partikelkonzentration durch Scher-Koagulation beträgt

$$V_E \frac{dn_E}{dt} = (4/\pi) a_E \Phi_E G_E n_E.$$

Dabei ist a_E der Koagulationswirksamkeitsfaktor und repräsentiert die Oberflächenchemie der Partikel. a_E ist dimensionslos und bedeutet den Bruchteil der Zusammenstösse, die zu Koagulation führen ($0 \leq a \leq 1$).

G_E ist der mittlere Geschwindigkeitsgradient im Epilimnion $[\text{s}^{-1}]$.

Der Term Φ_E bedeutet die Volumenkonzentration $n_E V_E$ (dimensionslos). Mit diesen Annahmen kann die *Partikelbilanz* für das Epilimnion wie folgt geschrieben werden:

$$V_E \left(\frac{dn_E}{dt} \right) = L_1 - w_E n_E A_E - q_E n_E - V_E \left(\frac{4}{\pi} \right) a_E \Phi_E G_E n_E.$$

Änderung der Partikelkonzentration im Epilimnion	Produktion	Absetzung	hydraulischer Abfluss	Koagulation
--	------------	-----------	--------------------------	-------------

Im stationären Zustand gilt: $dn_E/dt=0$ und man erhält

$$n_E = \frac{W_I}{w_E + q_a + (4/\pi) a_E \Phi_E G_E y_E},$$

dabei bedeutet

W_I L_I/F_E = Produktionsrate pro Flächeneinheit

q_a hydraulische Belastung pro Flächeneinheit = y/τ

$\bar{\tau}$ mittlere hydraulische Aufenthaltszeit = V/Q

V_E V_E/F_E = mittlere Tiefe des Epilimnions.

In der Modellbetrachtung wird der hydraulische Abfluss proportional zur Konzentration der Partikel der einzelnen Grössenklassen angenommen. Der hydraulische Abfluss beeinflusst also nur die Partikelkonzentration, nicht aber die Partikelgrößenverteilung.

Im folgenden werden zwei Fälle betrachtet. Für jede Partikelgrößenklasse wird die Konzentration in Epilimnion, Thermokline und Hypolimnion berechnet und die Steigung der resultierenden Geraden $\log(\Delta N_{dp}/\Delta d_p)$ versus $\log d_p$ ermittelt. Die zur Berechnung notwendigen Parameter sind in der Tabelle 3 aufgeführt.

Tabelle 3. Parameter für die Berechnungen der Partikelgrößenverteilungen im Zürichsee.

Parameter	Epilimnion	Thermokline	Hypolimnion
W_I [Partikel/m ² s]	$1,62 \cdot 10^5$	0	0
q_a [m/s]	$1,014 \cdot 10^{-6}$	0	30
y [m]	10	5	5
T [°C]	25	15	$1,515 \cdot 10^{-2}$
μ [g/cm s]	$0,8915 \cdot 10^{-2}$	$1,146 \cdot 10^{-2}$	1,000
ρ_w [g/cm ³]	0,997	0,999	1,05
ρ_p [g/cm ³]	1,05	1,05	1,0
G [s ⁻¹]	10	0,1	10^{-3}
α (dimensionslos)	10^{-3}	10^{-3}	

Fall 1

Die Partikel werden nur durch Absetzung aus dem See entfernt. Der hydraulische Abfluss und die Koagulation werden vernachlässigt. In diesem Fall gilt für jede Partikelgrößenklasse i:

$$n_{iE} : n_{iT} : n_{iH} = w_{iH} : w_{iT} : w_{iH} = \mu_H : \mu_T : \mu_E = 1 : 1,29 : 1,70$$

und ebenso

$$n_{iE} : n_{iT} v_{iT} : n_{iH} v_{iH} = 1 : 1,29 : 1,70.$$

Die aus diesem Fall resultierenden Partikelgrößenverteilungen sind in Abb.11

Abb.11. Berechnete Partikelgrössenverteilung in Epilimnion, Thermokline und Hypolimnion für den Fall, dass die Partikel nur durch Absetzung aus dem See entfernt werden.
 Figure 11. Hypothetical particle size distribution in epilimnion, thermocline and hypolimnion calculated for the case that particles are removed from the lake solely by sedimentation.

dargestellt. In diesem Fall nehmen die Steigungen der Kurven $\log(\Delta N_{dp}/\Delta d_p)$ versus $\log d_p$ die folgenden Werte an:

Epilimnion: $-5,83$,
 Thermokline: $-5,84$,
 Hypolimnion: $-6,02$.

So hohe Werte wurden im Zürichsee nie gefunden. Der Fall 1 zeigt, dass, falls Sedimentation der einzige Mechanismus ist, durch den Partikel aus dem See eliminiert werden, in allen Teilen des Sees eine Akkumulation kleiner Partikel stattfinden müsste. Dies wird aber nicht beobachtet, deshalb ist die Annahme, dass kleine Partikel durch Koagulation eliminiert werden, gerechtfertigt.

Fall 2

In allen Teilen des Sees findet Sedimentation und Koagulation statt. Da nur Partikel, die einen Durchmesser grösser oder gleich $1 \mu\text{m}$ haben, gemessen werden können, wird angenommen, dass nur Scher-Koagulation stattfindet. Die Ausdrücke

für die Partikelkonzentrationen in Epilimnion, Thermokline und Hypolimnion sind dann:

$$n_E = \frac{W_I}{w_E + (4/\pi) a_E \Phi_E G_E y_E}, \quad (1)$$

$$n_T = \frac{w_E n_E}{w_T + (4/\pi) a_T \Phi_T G_T y_T}, \quad (2)$$

$$n_H = \frac{w_T n_T}{w_H + (4/\pi) a_H \Phi_H G_H y_H}. \quad (3)$$

Φ bedeutet die Volumenkonzentration (dimensionslos). Aufgrund dieser Annahme findet man für die Koagulationsgeschwindigkeiten die folgenden Werte:

Epilimnion: $(4/\pi) a_E \Phi_E G_E y_E = 8,28 \times 10^{-8} \text{ ms}^{-1}$,

Thermokline: $(4/\pi) a_T \Phi_T G_T y_T = 4,13 \times 10^{-10} \text{ ms}^{-1}$,

Hypolimnion: $(4/\pi) a_H \Phi_H G_H y_H = 2,48 \times 10^{-8} \text{ ms}^{-1}$.

Durch Koagulation werden die Partikel grösser. Dies vergrössert die Sedimentationsgeschwindigkeit. Aufgrund von Koagulationsmessungen mit Aluminiumoxid (Martoxin) in filtriertem Zürichseewasser wurden für die Partikeldurchmesser folgende Annahmen getroffen:

Ohne Koagulation		Volumen-Multiplikationsfaktor	Mit Koagulation	
Durchmesser $[\mu\text{m}]$	Volumen $[\mu\text{m}^3]$		Volumen $[\mu\text{m}^3]$	Durchmesser $[\mu\text{m}]$
				1,67
1,16	0,82	3	2,46	2,05
1,46	1,63	2,75	4,48	2,56
1,89	3,53	2,5	8,83	3,05
2,83	6,62	2,25	14,90	3,69
2,93	13,17	2	26,34	4,45
3,69	26,31	1,75	46,04	5,32
4,65	52,65	1,5	78,98	6,31
5,86	105,36	1,25	131,7	7,38
7,38	210,46	1	210,46	

Die aus Fall 2 resultierenden Partikelgrössenverteilungen sind in Abb. 12 dargestellt. Die Steigungen der Kurven $\log(\Delta N_{dp}/\Delta d_p)$ versus $\log d_p$ nehmen die folgenden Werte an:

Epilimnion – 3,8

Thermokline – 3,83

Hypolimnion – 3,77

Die so berechneten Kurven entsprechen sehr gut denjenigen, die man im Zürichsee durch Messung findet. Dies ist ein weiterer Hinweis dafür, dass man die Partikel-

Abb. 12. Berechnete Partikelgrößenverteilungen in Epilimnion, Thermokline und Hypolimnion für den Fall, dass die Partikel durch Koagulation und Absetzung aus dem See entfernt werden.
 Figure 12. Hypothetical particle size distributions in epilimnion, thermocline and hypolimnion calculated for the case that the particles are removed by coagulation and settling.

größenverteilung in natürlichen Gewässern nicht allein aus der Produktion und der Absetzung erklären kann. Offenbar ist ein weiterer Mechanismus vorhanden, der kleine Partikel eliminiert. Dieser Mechanismus könnte die Koagulation sein.

Zusammenfassung

Die Partikelgrößenverteilungen im Zürichsee zeigen in jeder Seetiefe und zu jeder Jahreszeit etwa dieselbe Form. Eine einfache Modellbetrachtung der Partikelbilanz zeigt, dass ein Mechanismus vorhanden ist, der die kleinsten Partikel schneller aus dem See in die Sedimente transportiert, als es die Absetzung allein tun kann. Ein solcher Mechanismus könnte die Koagulation sein. Untersuchungen an Seesedimenten und aufgefangenem, partikulärem Material zeigen, dass Agglomerate von Partikeln vorhanden sind. In der Natur vorhandene Kolloide wie Tonminerale und Metalloxyde koagulieren in filtriertem Seewasser. Die Beobachtungen zeigten, dass die Partikelgrößenverteilungen im Zürichsee vor allem durch Absetzung und Koagulation bestimmt werden und dass momentane biologische Aktivitäten wie z. B. Algenblüten diese kaum beeinflussen.

SUMMARY

The particle size distributions in Lake Zürich show always about the same form at every depth and at every season. A simple model consideration shows, that there is a mechanism that transports the smallest particles faster to the sediments than the sedimentation alone can do it. Such a mechanism could be the coagulation. Investigations on lake sediments and on collected, suspended particulate matter show that there are agglomerates of particles. Colloids occurring in nature such as clay minerals and metal oxides coagulate in filtrated lake water. The observations showed that the particle size distributions in Lake Zürich is determined by sedimentation and coagulation and that biological activities as for example blossom of algae have no effect.

RÉSUMÉ

Les distributions des mesures de particules dans le lac de Zurich présentent environ la même forme dans toutes les hauteurs et à toutes les saisons. Un modèle simple de la balance des particules fait apparaître qu'il existe un mécanisme qui transporte les petites particules plus rapidement vers les sédiments que la sédimentation seule ne peut le faire. Un tel mécanisme pourrait être la coagulation. Des analyses de sédiments du lac et de matières en suspension ont prouvé la présence d'agglomérations de particules. Des colloïdes naturelles comme des alumines et des oxydes métalliques coagulent dans l'eau du lac filtrée. Les observations ont montré que les distributions des mesures de particules dans le lac de Zurich sont déterminées surtout par la sédimentation et la coagulation et que les activités biologiques comme par exemple des algues fleurissantes n'ont pas d'influence.

VERDANKUNG

Die vorliegende Arbeit wurde an der EAWAG in Dübendorf durchgeführt und aus ihren Mitteln unterstützt. Besonderer Dank gilt Prof. Dr. C.R. O'Melia, The Johns Hopkins University, für seine Anregungen und Diskussionen.

LITERATURVERZEICHNIS

- 1 Giovanoli, R., Brütsch, R., Diem, D., Osman-Sigg, G., und Sigg, L.: The composition of settling particles in Lake Zürich. *Schweiz. Z. Hydrol.* 42, 2, 89 (1980).
- 2 Neihof, R.A., und Loeb, G.J.: The surface charge of particulate matter in seawater. *Limnol. Oceanogr.* 17, 7 (1972).
- 3 Osman-Sigg, G.K.: Kolloidale und suspendierte Teilchen in natürlichen Gewässern; Partikelgrößenverteilung und natürliche Koagulation im Zürichsee. Diss. ETH Zürich, 1982.
- 4 Stumm, W., und Morgan, J.J.: *Aquatic chemistry*, 2. Aufl. John Wiley, New York 1981.
- 5 Sigg, L.: Die Wechselwirkung von Anionen und schwachen Säuren mit α -FeOOH (Goethit) in wässriger Lösung. Diss. ETH Zürich, 1979.
- 6 Davis, J.A., und Gloor, R.: Adsorption of dissolved organics in lakewater by aluminium oxide. Effect of molecular weight. *Env. Sci. Techn.* 15, 10, 1223 (1981).
- 7 Kelts, K., und Hsü, K.J.: Freshwater carbonate sedimentation. In: Lerman, A. (Hrsg.): *Lakes, chemistry, geology, physics*. Springer Verlag, New York 1978.
- 8 Friedlander, S.K.: Similarity considerations for the particle-size spectrum of a coagulating, sedimenting aerosol. *J. Meteor.* 17, 15, 479 (1960).
- 9 Bader, H.: The hyperbolic distribution of particle sizes. *J. Geophys. Res.* 75, 15, 2822 (1970).
- 10 Brun-Cottan, J.C.: Etude de la granulométrie des particules marines. Mesures effectuées avec un compteur Coulter. *Cah. Océanogr.* 23, 193 (1971).
- 11 Lal, D., und Lerman, A.: Size spectra of biogenic particles in Ocean and sediments. *J. Geophys. Res.* 80, 3, 423 (1975).
- 12 Boller, M.A.: Flockungsfiltration zur Reinigung von Abwasser. Diss. ETH Zürich, 1980.

Adresse der Autoren: Dr. G.K. Osman-Sigg, Prof. Dr. W. Stumm, EAWAG, CH-8600 Dübendorf, Switzerland.