

BfG-1843

Das Sediment-Modul „SEDFLUX“ im Gewässergütemodell QSim



Koblenz, August 2016

BfG-1843

Bericht

Das Sediment-Modul „SEDFLUX“ im Gewässergütemodell QSim



Volker Kirchesch
Dr. Tanja Bergfeld-Wiedemann
Dr. Helmut Fischer

DOI: 10.5675/BfG-1843
SAP-Nr.: M39630202277
Anzahl der Seiten: 57

Koblenz, August 2016

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung.....	1
2.	Das Sediment-Modul.....	2
2.1.	Ablagerung	2
2.2.	Transportprozesse im Sediment.....	3
2.2.1.	Umlagerung von Sediment durch Benthosorganismen	3
2.2.2.	Massentransferkoeffizienten im Sediment	4
2.2.3.	Ermittlung der Diffusionskonstante im Sediment	6
2.3.	Diagenese und Reaktion der Zwischenprodukte	8
2.3.1.	Diagenese.....	8
2.3.2.	Ammonium.....	11
2.3.3.	Nitrat	14
2.3.4.	Phosphor	16
2.3.5.	Methanbildung.....	20
2.3.6.	Sedimentsauerstoffverbrauch	22
2.3.7.	Bestimmung der gelösten und an Partikel adsorbierten Fraktion eines Stoffes	24
2.4.	Silizium.....	25
3.	Realisation in QSim.....	32
4.	Modellparameter.....	38
5.	Literatur	41
6.	Anhang.....	44
6.1.	Lösung eines linearen Systems von zwei Gleichungen mit zwei Unbe- kannten.....	44
6.2.	Partitionskoeffizient für Ammonium.....	46
6.3.	Porosität des Sediments	47
6.4.	Vergleich Messung/Rechnung.....	49

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Modellaufbau und Arbeitsweise von QSim	1
Abbildung 2: Schematische Darstellung der Diagenese und des Abbaus gelöster organischer Kohlenstoffverbindungen im Sediment	9
Abbildung 3: Schematische Darstellung des Ammonium Flux Modells	12
Abbildung 4: Schematische Darstellung des Nitrat Flux Modells	14
Abbildung 5: Schematische Darstellung des Phosphorkreislaufs	17
Abbildung 6: Maximale Adsorptionskapazität für Phosphor in Abhängigkeit vom organischen Material im Sediment	19
Abbildung 7: Silikatfluss im Sediment	26
Abbildung 8: Zeitlicher Verlauf von Sauerstoff, Silikat, Nitrat-Stickstoff und gelöstem Phosphor im eingeschlossenen Wasserkörper einer Benthoskammer	27
Abbildung 9: verwendete Benthoskammer mit seitlichem Sondenzugang	28
Abbildung 10: Gemessener organischer Anteil im Sediment in Abhängigkeit von der Sohlschubspannungsgeschwindigkeit bei MQ	33
Abbildung 11: Porosität in Abhängigkeit vom POM-Anteil im Sediment	47
Abbildung 12: Vergleich der gemessenen und berechneten Ammonium-Flüsse	49
Abbildung 13: Vergleich der gemessenen und berechneten Nitrat-Flüsse	50
Abbildung 14: Vergleich der gemessenen und berechneten Phosphor-Flüsse	50
Abbildung 15: Vergleich der gemessenen und berechneten Sauerstoff-Flüsse	51

1. Einleitung

Das Gewässergütemodell QSim der Bundesanstalt für Gewässerkunde beschreibt in mathematischer Weise die komplexen chemischen und biologischen Vorgänge in Fließgewässern (QSIM 2012). Im Modell werden die wichtigsten biologischen Prozesse des Sauerstoff- und Nährstoffhaushalts und die Algen- und Zooplanktonentwicklung im Freiwasserkörper berechnet. Das Gewässergütemodell QSim ist deterministisch, d.h. die einzelnen auf den Stoffhaushalt eines Gewässers wirkenden Prozesse werden funktional in Form von Differenzial- und algebraischen Gleichungen ohne den Einfluss des Zufalls beschrieben. Die Identifizierung und Parametrisierung der Funktionen basiert auf wissenschaftlich beschriebenen Modellansätzen für funktionelle Wirkungszusammenhänge; sind diese nicht ausreichend genau bekannt, werden empirische Formeln benutzt. Die betrachteten Zustandsgrößen werden als gleichverteilt über den gesamten Gewässerquerschnitt betrachtet (eindimensional). Das Modell ist modular aufgebaut, d.h. für jeden Prozess existiert eine eigene Subroutine. Abbildung 1 zeigt den schematischen Aufbau und die Arbeitsweise des Gütemodells QSim (Version 13.0).

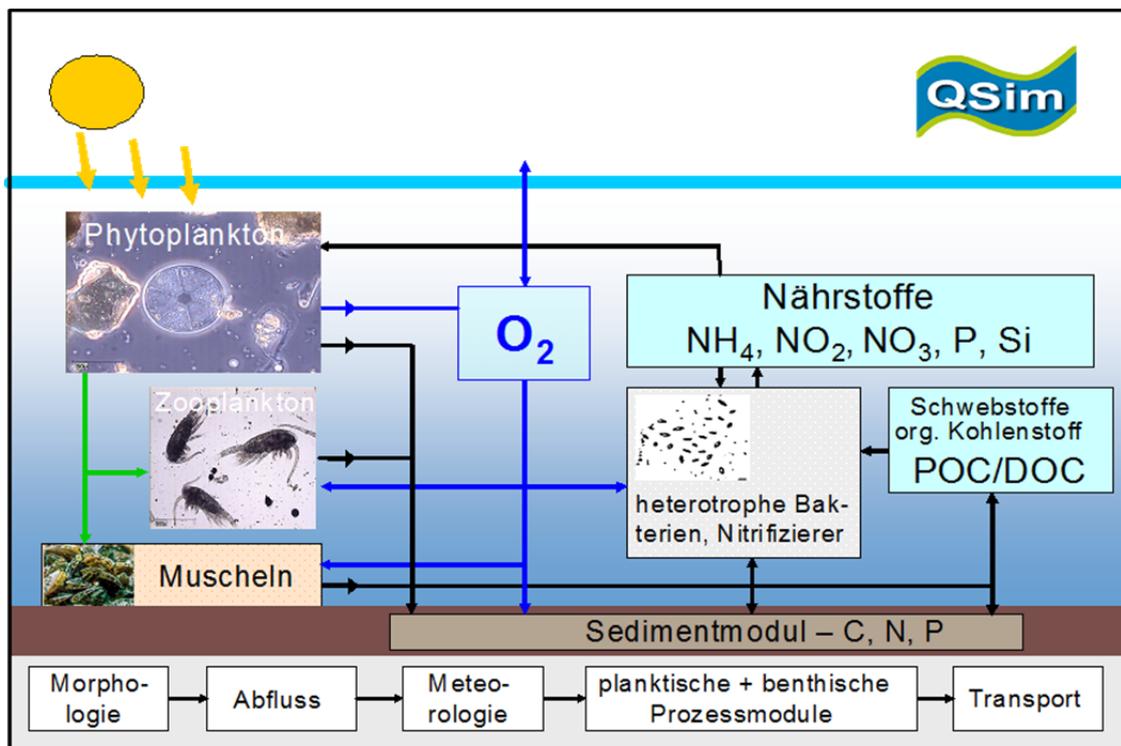


Abbildung 1: Modellaufbau und Arbeitsweise von QSim

In diesem Bericht wird das Sediment-Modul vorgestellt, das die Nährstoffflüsse zwischen Sediment und Wasserkörper sowie den Sauerstoffverbrauch im Sediment eines Fließgewässers beschreibt (Abbildung 1). Das hier beschriebene Sediment-Modul ist ab QSim-Version 12.30 (2010) im Gewässergütemodell enthalten. Es wird zunächst der Aufbau des Sediment-Moduls beschrieben (Kap. 2), gefolgt von der Realisation in QSim (Kap. 3). In Kap. 4 werden die verwendeten Modellparameter aufgelistet, es folgen Literatur und Anhang (Kap. 5 und 6).

2. Das Sediment-Modul

Das hier vorgestellte Sediment-Modul zur Beschreibung der Nährstoffflüsse und des Sauerstoffverbrauchs im Sediment basiert auf dem Modell von DiTORO (2001). Danach beinhaltet die Beschreibung eines Sediment-Stoffflux-Modells drei Teilprozesse, nämlich die Ablagerung von partikulärem organischem Material (Kohlenstoff, Stickstoff und Phosphor) aus der Wassersäule, die Mineralisation (Diagenese) des abgelagerten Materials und schließlich die Reaktion der so entstandenen Zwischenprodukte im Sediment sowie einen Teilfluss der Stoffe zurück in das überliegende Wasser. Ferner beeinflussen die Diffusion von gelösten organischen Verbindungen in das Sediment und ihre Oxidation die Nährstoffflüsse und den Sauerstoffverbrauch im Sediment. Das in QSim integrierte Sediment-Modul teilt das Sediment in zwei Schichten, eine aerobe Schicht, deren Dicke sich aus dem Sauerstoffverbrauch in dieser Schicht ergibt und meist nur wenige Millimeter dick ist (Schicht 1), und eine darunterliegende anaerobe Schicht (konstant 10 cm, Schicht 2). Das Modul wurde mit Hilfe eigener Messungen in Saar, Havel und Altmühl sowie mit Hilfe von Literaturdaten aus anderen Gewässern getestet und kalibriert.

2.1. Ablagerung

Das partikuläre organische Material wird als POM (particulate organic matter) abgekürzt. Die Menge an organischem Material im Sediment ergibt sich aus dem Depositionsfluss J_{POM} , der sich aus der sedimentierten Menge an Detritus und Phytoplankton berechnen lässt. Während der Term Phytoplankton lebende Zellen beinhaltet, umfasst Detritus die zerfallenden organischen pflanzlichen oder tierischen Substanzen im Gewässer. Die Realisation in QSim ist in Kap. 3 beschrieben.

Aus dem Depositionsfluss des organischen Materials lassen sich bei Kenntnis der atomaren Zusammensetzung des sedimentierten Materials die entsprechenden Anteile an Kohlenstoff, Stickstoff und Phosphor berechnen. DiTORO (2001) legt für seine Berechnung der atomaren Sedimentzusammensetzung das Redfield-Verhältnis ($C_{106}H_{263}O_{110}N_{16}P_1$) zu Grunde. Eine Literaturswertung von Analysen oberflächennaher, bereits abgelagerter Sedimente zeigt jedoch, dass der Stickstoff- und Phosphorgehalt des organischen Materials niedriger ist als nach der Redfield-Formel (KROM & BERNER (1981), HUANG ET AL. (1997), ZIMMERMAN & BENNER (1994), TRIMMER ET AL. (1998), MAKSYMOWSKA-BROSSARD & L'HOUMEAU (2001), SMITS & VAN DER MOLEN (1993)). Die Mittelwerte der hier ermittelten stöchiometrischen Verhältnisse der Elemente C, N und P führen unter Beibehaltung des molaren Anteils von 106 C aus der Redfield-Formel zu folgender molarer Zusammensetzung des partikulären Materials im Sediment:



Nachfolgend wird von dieser Zusammensetzung des bereits abgelagerten Sediments ausgegangen (Modellstart). Hieraus ergibt sich bezogen auf das Gewicht des organischen Materials ein Kohlenstoffanteil f_{POM_C} von 0.378, ein Stickstoffanteil f_{POM_N} von 0.037 und ein Phosphoranteil f_{POM_P} von 0.0032. Der Kohlenstoff- sowie der Stickstoff- und Phosphoranteil des Detritus sind keine konstanten Werte, sondern werden im Modell aus den Gesamtkohlenstoff-, -Stickstoff- und -Phosphorkonzentrationen berechnet. Für frisch abgelagerte

Algenbiomasse wird von einem Kohlenstoffanteil von 0.48 sowie von den zellinternen Stickstoff- und Phosphoranteilen ausgegangen. Diese Anteile werden aus dem Algenmodul von QSim übergeben.

Die Depositionsflüsse für die Komponenten Kohlenstoff, Stickstoff und Phosphor ergeben sich ausgehend von obiger Stöchiometrie zu:

$$J_{POC} = J_{POM} * f_{POM_C} \quad [2]$$

$$J_{PON} = J_{POM} * f_{POM_N} \quad [3]$$

$$J_{POP} = J_{POM} * f_{POM_P} \quad [4]$$

Resuspension (etwa durch Abflussspitzen) wird im Sedimentmodul nicht berücksichtigt (mit Ausnahme einer reduzierten Sedimentation bei Schiffsverkehr, siehe Kap. 3).

2.2. Transportprozesse im Sediment

Prozesse, die zu einem Stofftransport im Sediment führen, sind (i) die Umlagerung von Sediment durch Benthosorganismen (Bioturbation) (Kap. 2.2.1.), (ii) den Massentransfer von gelösten anorganischen und organischen Verbindungen (Kap. 2.2.2.) und (iii) der Transport von organischem Material in tiefere Sedimentschichten durch Aufwachsen des Sedimentes mit frisch sedimentiertem organischem Material (Diagenese) (Kap. 2.3.).

2.2.1. Umlagerung von Sediment durch Benthosorganismen

Die Vermischungsgeschwindigkeit ω_{misch} beschreibt die Geschwindigkeit der Mischung partikulären Materials zwischen der 1. aeroben und der 2. anaeroben Schicht im Sediment. Diese Vermischungsgeschwindigkeit hängt von der Biomasse des Makrozoobenthos im Sediment und damit der Bioturbation ab. MAUGHAN (1986) fand einen Zusammenhang zwischen der benthischen Biomasse und dem Kohlenstoffgehalt des Sediments. Führt man weiter eine Temperaturabhängigkeit ein, so lässt sich die Vermischungsgeschwindigkeit ω_{misch} [$\text{m} \cdot \text{d}^{-1}$] wie folgt (analog zu einer Diffusion) ermitteln:

$$\omega_{\text{misch}} = \frac{\omega_{\text{misch},0} * \theta_{\text{misch}}^{T-20}}{H_2} * \frac{POC_1(2)}{1000 * (\rho_S * (1 - \phi))} * \frac{POC_{1,R}}{POC_{1,R}} \quad [5]$$

mit:

$\omega_{\text{misch},0}$	Vermischungsgeschwindigkeit für partikuläres organisches Material durch Bioturbation ohne Berücksichtigung der organischen Belastung und des Sauerstoffgehalts [$\text{m} \cdot \text{d}^{-1}$]
θ_{misch}	Temperaturkoeffizient für ω_{misch} [-]
T	Wassertemperatur [$^{\circ}\text{C}$]
H_2	Dicke der anaeroben 2. Schicht im Sediment [10 cm]

POC ₁ (2)	Gehalt an leicht abbaubaren partikulären organischen Kohlenstoffverbindungen in der 2. Schicht [g*m ⁻³]
ρ _S	Dichte des Sediments [kg*m ⁻³]
φ	Sedimentporosität [dm ³ *dm ⁻³] (Bestimmung s. Kap. 6.3.)
POC _{1,R}	Referenzkonzentration an leicht abbaubaren partikulären organischen Kohlenstoffverbindungen [g C*kg ⁻¹]. Dann gilt:

$$\omega_{misch} = \frac{D_p * \theta_{Dp}^{T-20}}{H_2}$$

2.2.2. Massentransferkoeffizienten im Sediment

Allgemein bedeutet Massentransfer den Transport von Masse von einem Ort mit hoher Konzentration zu einem Ort niedriger Konzentration, wobei die Konzentrationsdifferenz die treibende Kraft ist:

$$J = K_L * \Delta C \quad [6]$$

J	Massentransferrate [g*m ⁻² *d ⁻¹]
K _L	Massentransferkoeffizient [m*d ⁻¹]
ΔC	Konzentrationsdifferenz [g*m ⁻³]

Der Massenfluss von gelöstem Sauerstoff in das Sediment (SOD) lässt sich mit Hilfe des 1. Fick'schen Gesetz ermitteln:

$$SOD = D_{O_2} * \frac{dO_2}{dz} \quad [7]$$

D _{O₂}	Diffusionskoeffizient für Sauerstoff im Sediment [m ² *d ⁻¹]
dO ₂	Sauerstoffänderung als Funktion der Sedimenttiefe dz [g*m ⁻³]
dz	hier die Dicke der aeroben Schicht H ₁ [m]

Vereinfacht errechnet sich die Sauerstoffänderung dO₂ aus der Differenz der Sauerstoffkonzentration an der Sedimentoberfläche (O₂ (0)) und am Boden der obersten Sedimentschicht (O₂ (1)):

$$dO_2 = O_2(0) - O_2(1) = \Delta O_2 \quad [8]$$

Äquivalent zum 1. Fick'schen Gesetz lässt sich der Sauerstoffverbrauch auch auf der Basis des Massentransfers beschreiben:

$$\begin{aligned} SOD &= K_{L0,1,O_2} * (O_2(0) - O_2(1)) \quad [9] \\ &= D_{O_2} * \frac{O_2(0) - O_2(1)}{H_1} \end{aligned}$$

Daraus folgt für den Massentransferkoeffizienten für Sauerstoff:

$$K_{L0,1,O_2} = \frac{D_{O_2}}{H_1} \quad [10] \quad \text{BfG-1843}$$

In gleicher Weise lassen sich für die anderen gelösten Stoffe die Massentransferkoeffizienten bestimmen:

$$K_{L0,1,NH_4} = \frac{D_{NH_4}}{H_1} \quad K_{L0,1,NO_3} = \frac{D_{NO_3}}{H_1} \quad K_{L0,1,PO_4} = \frac{D_{PO_4}}{H_1}$$

Da die molekularen Diffusionskoeffizienten für Ammonium, Nitrat und Sauerstoff nicht stark variieren ($D = 1.22 (\pm 0.52) \text{ cm}^2 \cdot \text{d}^{-1}$ bei 10°C) (DiTORO 2001), kann man für diese Stoffe in guter Näherung den gleichen Wert ansetzen. Es wurde ein Wert von $1,57 \text{ cm}^2 \cdot \text{d}^{-1}$ temperaturkorrigiert für 20°C verwendet. Für Phosphat wurde ein geringerer Diffusionskoeffizient von $0.47 \text{ cm}^2 \cdot \text{d}^{-1}$ bei 20°C verwendet (Boudreau 1997).

Unter der Annahme, dass Sauerstoff in der ersten Schicht aufgebraucht wird ($O_2(1) = 0.0$), kann schließlich der Oberflächen-Transferkoeffizient $K_{L0,1}$ aus dem Sedimentsauerstoffverbrauch durch Umstellung der Gleichung [10] errechnet werden:

$$K_{L0,1} = \frac{SOD}{O_2(0)} \quad [11]$$

Aus [10] und [11] folgt für die Dicke der 1. Sedimentschicht H_1 [m]:

$$H_1 = \frac{D * O_2(0)}{SOD} \quad [12]$$

D molekularer oder turbulenter Diffusionskoeffizient des jeweiligen Stoffes im Sediment [$\text{m}^2 \cdot \text{d}^{-1}$] (siehe Kap. 2.2.3)

Der Transferkoeffizient K_{L12} zwischen der 1. und 2. Sedimentschicht wird entsprechend der Gleichung [11] berechnet:

$$K_{L1,2} = \frac{D * \theta_D^{T-20}}{(H_1 + H_2) / 2} \quad [13]$$

$(H_1+H_2)/2$ Abstand der Mittelpunkte der beiden Sedimentschichten [m]

D molekularer oder turbulenter Diffusionskoeffizient des jeweiligen Stoffes im Sediment [$\text{m}^2 \cdot \text{d}^{-1}$] (siehe Kap. 2.2.3)

θ_D Temperaturkoeffizient für den Diffusionskoeffizienten [-]

T Wassertemperatur [$^\circ\text{C}$]

2.2.3. Ermittlung der Diffusionskonstante im Sediment

HIGASHINO & STEFAN (2008) führen zur Beschreibung des Transfers der Turbulenz aus der Wassersäule in das Sediment einen sinusförmigen „Vertikalen Puls“ ein. Dieser Puls hat drei charakteristische Größen, die Eindringgeschwindigkeit (W), die Amplitude (U) an der Sedimentoberfläche sowie die Periode (T_p). Basierend auf experimentellen Ergebnissen lassen sich W und U gleichsetzen mit der Schergeschwindigkeit u^* :

$$U = W = u^* \quad [14]$$

mit U , W und u^* in $m \cdot s^{-1}$

Die Periode T_p des Geschwindigkeitspulses wird von BOUDREAU & JOERGENSEN (2001) mit wenigen Sekunden angegeben und wird hier auf 1 Sekunde gesetzt.

Die Beziehung zwischen Turbulenz und diffusivem Stofftransport (Diffusionskoeffizient) lässt sich über die Schmidt-Zahl (Sc) herstellen:

$$Sc = \frac{\nu_t}{D} \quad [15]$$

Hier sind ν_t der Eddy-Diffusionskoeffizient (Wirbel-, turbulente Viskosität) und D der Diffusionskoeffizient eines Stoffes (beide in $m^2 \cdot s^{-1}$). In einem turbulenzfreien System entspricht ν_t der molekularen kinetischen Viskosität ν_0 ($\sim 1 \cdot 10^{-6} m^2 \cdot s^{-1}$ für reines Wasser und $20^\circ C$) und D dem molekularen Diffusionskoeffizient des jeweiligen Stoffes. Für Sauerstoff ergibt sich hieraus z.B. eine Schmidt-Zahl von 661. In einem hoch turbulenten Medium ist die Schmidt-Zahl 1. Der Übergang von der turbulenten zur molekularen Schmidt-Zahl ist jedoch nicht ganz klar. Im Modell wird deshalb angenommen, wenn:

$$\frac{\nu_t}{\nu_0} \geq 10 \quad \text{dann: } Sc = 1 \text{ und } D = \nu_t$$

Ansonsten wird von molekularen Verhältnissen ausgegangen. Nach HIGASHINO & STEFAN (2008) besteht ein Zusammenhang zwischen der Eddy-Diffusion und der Reynoldszahl Re im Sediment. So lässt sich auf Berechnungsgrundlagen der Autoren für eine normierte Referenztiefe (z^*) im Sediment ein Eddy-Diffusionskoeffizient aus der Reynoldszahl wie folgt bestimmen:

$$\nu_{t,2}^+ = \frac{1}{10^3} * (12.84 * Re^{1.385} \frac{12.84 * Re^{1.385}}{50.61^{1.385} + Re^{1.385}}) \quad [16]$$

$\nu_{t,2}^+$ normierter Eddy-Diffusionskoeffizient in $z^* = 2$ [-]

$$\nu_t^+ = \frac{\nu_t}{U * W * T_p} \quad (\nu_t - \text{Eddy-Diffusionskoeffizient in } m^2 \cdot s^{-1})$$

$$z^* = \frac{z}{W * T_p * \frac{W}{U}}$$

Die Reynoldszahl kann dabei z.B. nach NIELD & BEJAN (2006) berechnet werden:

$$Re = W * \frac{P^{1/2}}{\nu} \quad [17] \quad \text{BfG-1843}$$

mit

W Eindringgeschwindigkeit in das Sediment [$m*s^{-1}$]
P Permeabilität (Durchlässigkeit) [m^2]
 ν kinematische Viskosität [m^2*s^{-1}]

Die Permeabilität lässt sich aus der hydraulischen Leitfähigkeit (quantifiziert die Durchlässigkeit von Böden für Wasser) ermitteln:

$$P = \frac{K * \mu_{H_2O}}{\rho_{H_2O} * g} \quad [18]$$

K hydraulische Leitfähigkeit [$m*s^{-1}$] (BOUDREAU 1997)

$$K = \frac{5.6 * 10^{-3} * \varphi^3 * d_{50}^2 * g}{(1 - \varphi)^2 * \nu}$$

μ_{H_2O} dynamische Viskosität von Wasser ($0.001 \text{ kg}*m^{-1}*s^{-1}$ bei 20°C)
 ρ_{H_2O} Dichte des Wassers [$kg*m^{-3}$] (1000 bei 20°C)
g Erdbeschleunigung [$m*s^{-2}$] (9.81)
 φ Sedimentporosität [-] (Bestimmung siehe Anhang)
 d_{50} mittlerer Korndurchmesser [m]

Der mittlere Korndurchmesser wird in erster Näherung aus der Sohlschubspannungsgeschwindigkeit u^* in [$m*s^{-1}$] ermittelt (eigene Messungen an Saar und Elbe):

$$d_{50} = \frac{0.0047 * e^{64.9 * u_*}}{1000} \quad [19]$$

Die Berechnung des Eddy-Diffusionskoeffizienten für eine normierte Sedimenttiefe z^* im Sediment erfolgt ausgehend von dem Wert bei $z^*=2$ [-] nach:

$$\nu_t^+ = \nu_{t,2}^+ * (31.48 * e^{-\frac{z^*}{0.291}} + 3.29 * e^{-\frac{z^*}{1.588}} + 46.112 * e^{-\frac{z^*}{0.0964}} + 0.0077) \quad [20]$$

2.3. Diagenese und Reaktion der Zwischenprodukte

2.3.1. Diagenese

Als Diagenese wird im Folgenden die Mineralisation des organischen Materials im Sediment bezeichnet. Diese Diagenese sowie die Oxidation der gelösten organischer Verbindungen werden mit Massenbilanzgleichungen mathematisch beschrieben, d.h. es werden positive und negative Massenströme bilanziert. Hierfür wird das Sediment in zwei Schichten unterteilt, eine aerobe Schicht, deren Dicke sich aus dem Sauerstoffverbrauch in dieser Schicht ergibt und die meist nur wenige Millimeter dick ist (Schicht 1), und eine darunterliegende anaerobe Schicht (konstant 10 cm, Schicht 2).

Der Abbau des organischen Materials wird mit einer Reaktion erster Ordnung beschrieben. Dabei hängt die Rate nur von der Menge der organischen Substanz und einem Abbaubeiwert k_{POC} ab. Die Mineralisation frisch abgelagerten organischen Materials erfolgt zu Beginn ziemlich schnell, wird aber mit der Zeit immer langsamer. Um diesem Sachverhalt Rechnung zu tragen, wird das abgelagerte organische Material in drei unterschiedlich reaktive Fraktionen aufgeteilt, in einen leicht abbaubaren (65 %), einen schwer abbaubaren (15 %) und einen nicht abbaubaren (20 %) Anteil (DiToro 2001). Durch Deposition frischen organischen Materials erhöht sich im Modell die leicht abbaubare Fraktion (Gleichung [87]). Diese Fraktion wird abgebaut, wobei der von DiToro (2001) verwendete Anteil der leicht abbaubaren Fraktion als Minimumwert definiert ist.

Die für die Oxidation der organischen Kohlenstoffverbindungen benötigte Menge an Sauerstoff $f_{\text{C}_2\text{O}}$ wird aus folgender Reaktionsgleichung ermittelt:



Sie ergibt einen Wert von $f_{\text{C}_2\text{O}} = (106 \cdot 32) / (106 \cdot 12) = 2.67 \text{ g O}_2/\text{mg C}$.

Abbildung 2 zeigt schematisch die Prozesse der Diagenese. Der Zuwachs der Sedimentschichtdicke kann über die sogenannte Burialgeschwindigkeit ω_{sed} parametrisiert werden (burial = Vergraben). Die gelösten organischen Kohlenstoff-, Stickstoff- und Phosphorverbindungen gelangen infolge von Diffusion in das Sediment und werden hier entsprechend dem partikulären organischen Material POM mineralisiert. Dabei steht die Abkürzung DO für die gelösten organischen Stoffe (dissolved organic carbon, nitrogen, phosphorus – DOC, DON, DOP). Neben dem Abbau wirken bei den gelösten Verbindungen nur diffusive Prozesse auf die Konzentrationsverteilung zwischen den beiden Schichten.

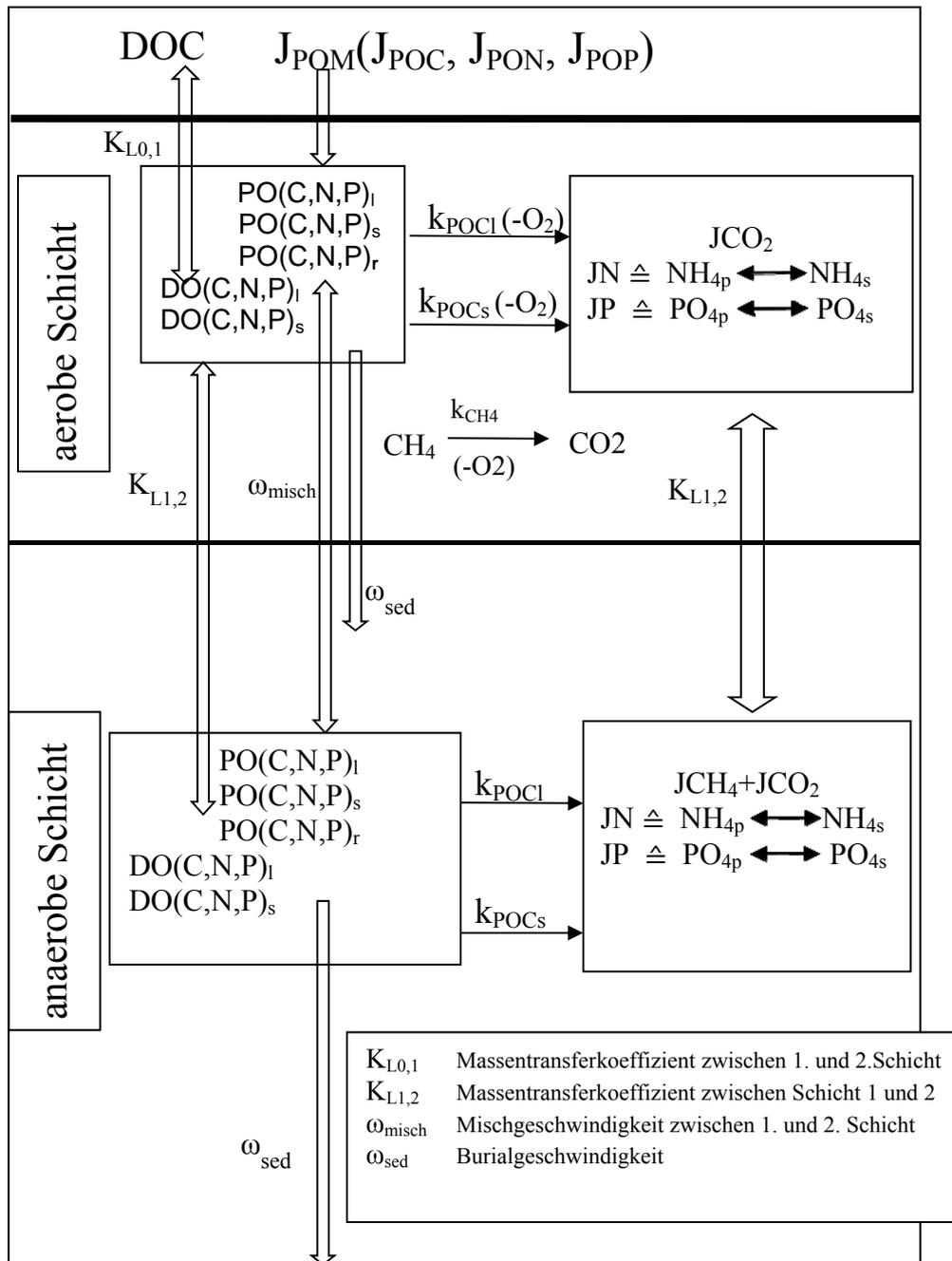


Abbildung 2: Schematische Darstellung der Diagenese und des Abbaus gelöster organischer Kohlenstoffverbindungen im Sediment

Die Massenbilanzgleichungen für den partikulären organischen Kohlenstoff (Gleichungen für den organischen Stickstoff und Phosphor sind identisch) in der aeroben (H_1) und der anaeroben (H_2) Schicht lauten:

$$H_1 * \frac{dPOC_i(1)}{dt} = -k_{POC,i} * \theta_{POC}^{T-20} * POC_i(1) * H_1 - \omega_{sed} * POC_i(1) + \omega_{misch} * (POC_i(2) - POC_i(1)) + f_{POC,i} * J_{POC} \quad [22]$$

$$H_2 * \frac{dPOC_i(2)}{dt} = -k_{POC,i} * \theta_{POC}^{T-20} * POC_i(2) * H_2 + \omega_{sed} * (POC_i(1) - POC_i(2)) \quad [23]$$

$$+ \omega_{misch} * (POC_i(1) - POC_i(2))$$

H_1, H_2	Dicke der 1. und 2. Schicht [m]
$POC_i(1), POC_i(2)$	Konzentration an partikulärem organischem Kohlenstoff der i-ten Fraktion in der aeroben (1) und anaeroben (2) Schicht ($i = 1$: leicht abbaubar; $i = 2$: schwer abbaubar; $i = 3$: refraktär) [$g \cdot m^{-3}$]
$k_{POC,i}$	Abbauraten der i-ten Fraktion bei 20°C ($i = 1$: leicht abbaubar; $i = 2$: schwer abbaubar; $i = 3$: refraktär) [d^{-1}]
θ_{POC}	Temperaturkoeffizient für $k_{POC,i}$
ω_{sed}	Burialgeschwindigkeit [$m \cdot d^{-1}$]
ω_{misch}	Vermischungsgeschwindigkeit für partikuläres Material zwischen der 1. und 2. Schicht durch Bioturbation [$m \cdot d^{-1}$]
$f_{POC,i}$	Anteil der i-ten Fraktion am Gesamt-Depositionsfluss [-]
J_{POC}	Depositionsfluss des partikulären organischen Kohlenstoffs [$g \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$]

Die Prozesse mit negativem Vorzeichen führen zu einer Verringerung, die mit positivem Vorzeichen zu einer Erhöhung der organischen Kohlenstoffverbindungen in der jeweiligen Sedimentschicht. Der Depositionsfluss J_{POC} wird in QSim berechnet (Kap. 3).

Die Massenbilanzgleichungen für die gelösten organischen Kohlenstoffverbindungen sehen wie folgt aus:

Für die aerobe Schicht:

$$H_1 * \frac{dDOC_i(1)}{dt} = -k_{DOC,i} * \theta_{DOC}^{T-20} * DOC_i(1) * H_1 + K_{L1,2} * (DOC_i(2) - DOC_i(1)) \quad [24]$$

$$+ K_{L0,1} * DOC_i(0)$$

und die anaerobe Schicht:

$$H_2 * \frac{dDOC_i(2)}{dt} = -k_{DOC,i} * \theta_{DOC}^{T-20} * DOC_i(2) * H_2 + K_{L1,2} * (DOC_i(1) - DOC_i(2)) \quad [25]$$

$DOC_i(1), DOC_i(2)$	Konzentration an gelöstem organischem Kohlenstoff der i-ten Fraktion in der aeroben (1) und anaeroben (2) Schicht ($i = 1$: leicht abbaubar; $i = 2$: schwer abbaubar; $i = 3$: refraktär) [$g \cdot m^{-3}$]
$DOC_i(0)$	Konzentration an gelöstem organischem Kohlenstoff der i-ten Fraktion im Wasserkörper [$g \cdot m^{-3}$], berechnet im BSB-Modul
$K_{L1,2}$	Massentransferkoeffizient zwischen der 1. und 2. Sedimentschicht [$m \cdot d^{-1}$]
$K_{L0,1}$	Massentransferkoeffizient zwischen dem überfließenden Wasser und der 1. Sedimentschicht [$m \cdot d^{-1}$]

Für die Abbauraten wird angenommen, dass $k_{POC,i} = k_{DOC,i}$, $\theta_{POC} = \theta_{DOC}$ und dass sich die Abbauraten unter aeroben (1. Schicht) und anaeroben (2. Schicht) Bedingungen nicht unterscheiden.

Die durch den Abbau der organischen Verbindungen gebildeten Mengen an Kohlenstoff in Form von CO₂ und Methan (J_C), an Ammonium (J_N) und an Phosphor (J_P) in der aeroben (1.) und anaeroben (2.) Schicht ausgedrückt als Stoffflüsse ergeben sich zu:

$$J_C(1,2) = \sum_{i=1}^{i=2} k_{POC,i} * \theta_{POC}^{T-20} * POC_i(1,2) * H_{1,2} \quad [26]$$

$$+ \sum_{i=1}^{i=2} k_{DOC,i} * \theta_{DOC}^{T-20} * DOC_i(1,2)$$

$$J_N(1,2) = \sum_{i=1}^{i=2} k_{POC,i} * \theta_{POC}^{T-20} * PON_i(1,2) * H_{1,2} \quad [27]$$

$$+ \sum_{i=1}^{i=2} k_{DOC,i} * \theta_{DOC}^{T-20} * DOC_i(1,2) * f_{DOC_N}$$

$$J_P(1,2) = \sum_{i=1}^{i=2} k_{POC,i} * \theta_{POC}^{T-20} * POP_i(1,2) * H_{1,2} \quad [28]$$

$$+ \sum_{i=1}^{i=2} k_{DOC,i} * \theta_{DOC}^{T-20} * DOC_i(1,2) * f_{DOC_P}$$

J _C (1,2), J _N (1,2), J _P (1,2)	Kohlenstoff-, Stickstoff- und Phosphorfluss in der aeroben (1) und anaeroben (2) Schicht [g*m ⁻² *d ⁻¹]
k _{POC<i>i</i>} , k _{DOC<i>i</i>}	Abbauraten der i-ten Fraktion bei 20°C (i = 1: leicht abbaubar; i = 2: schwer abbaubar) [d ⁻¹]
θ _{POC} , θ _{DOC}	Temperaturkoeffizient für k _{POC,i} bzw. k _{DOC,i}
T	Wassertemperatur [°C]
POC _i (1,2), PON _i (1,2), POP _i (1,2)	Konzentration an partikulärem organischem Kohlenstoff, Stickstoff bzw. Phosphor der i-ten Fraktion in der aeroben (1) und anaeroben (2) Schicht (i = 1: leicht abbaubar; i = 2: schwer abbaubar; i = 3: refraktär) [g*m ⁻³]
DOC _i (1,2)	Konzentration an gelöstem organischem Kohlenstoff der i-ten Fraktion in der aeroben (1) und anaeroben (2) Schicht (i = 1: leicht abbaubar; i = 2: schwer abbaubar; i = 3: refraktär) [g*m ⁻³]
H _{1,2}	Dicke der aeroben (1) und anaeroben (2) Schicht [m]
f _{DOC_N} , f _{DOC_P}	Anteil an Stickstoff bzw. Phosphor an den gelösten organischen Kohlenstoffverbindungen [-], berechnet im BSB-Modul

2.3.2. Ammonium

Ammonium wird bei der Diagenese in der anaeroben und aeroben Sedimentschicht produziert. Dabei ist ein Teil an Partikel adsorbiert, der andere Teil liegt in gelöster Form vor. Dieser Teil des Ammoniums wird in der aeroben Schicht zu Nitrat oxidiert sowie über den diffusiven Transport von der anaeroben Schicht in die aerobe Schicht und von der aeroben Schicht in den überliegenden Wasserkörper befördert. Ein Maß für die Diffusion gelöster Stoffe im Sediment ist der Massentransferkoeffizient K_L. Das „partikuläre“ Ammonium wird infolge Bioturbation zwischen den beiden Sedimentschichten ausgetauscht. Abbildung 3 zeigt schematisch den im Sediment ablaufenden Ammoniumfluss.

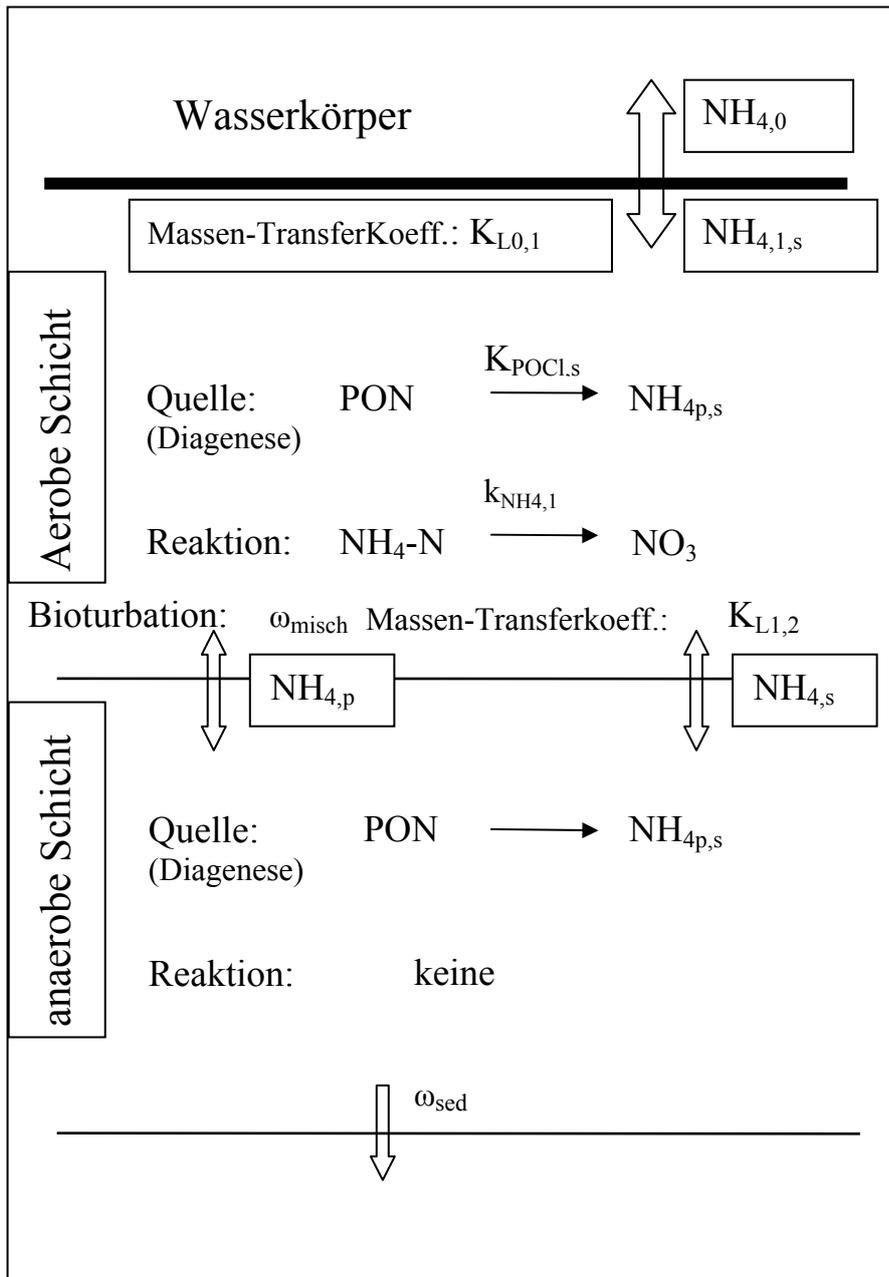


Abbildung 3: Schematische Darstellung des Ammonium Flux Modells

Die Massenbilanzgleichungen für Ammonium lauten für die aerobe Schicht (1):

$$\begin{aligned}
 H_1 \frac{dNH_4T(1)}{dt} = & J_N(1) + \omega_{misch} * (f_{p,a}(2) * NH_4T(2) - f_{p,a}(1) * NH_4T(1)) \\
 & + K_{L1,2} * (f_{d,a}(2) * NH_4T(2) - f_{d,a}(1) * NH_4T(1)) - \omega_{sed} * NH_4T(1) \\
 & + K_{L0,1} * (NH_4(0) - f_{d,a}(1) * NH_4T(1)) - k_{NH_4} * f_{d,a}(1) * NH_4T(1)
 \end{aligned}
 \quad [29]$$

und die anaerobe Schicht (2):

$$\begin{aligned}
 H_2 \frac{dNH_4T(2)}{dt} = & J_N(2) + \omega_{misch} * (f_{p,a}(1) * NH_4T(1) - f_{p,a}(2) * NH_4T(2)) \\
 & + K_{L1,2} * (f_{d,a}(1) * NH_4T(1) - f_{d,a}(2) * NH_4T(2)) \\
 & + \omega_{sed} * (NH_4T(1) - NH_4T(2))
 \end{aligned}
 \tag{30}$$

mit:

$J_N(1), J_N(2)$	Ammoniumquelle in der 1. und 2. Sedimentschicht, herrührend von der Stickstoffdiagenese [$gN \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$]
ω_{misch}	Vermischungsgeschwindigkeit für partikuläres Material zwischen der 1. und 2. Schicht durch Bioturbation [$m \cdot d^{-1}$]
ω_{sed}	Burialgeschwindigkeit [$m \cdot d^{-1}$]
$f_{p,a}(1), f_{p,a}(2)$	an Feststoffen adsorbierter Ammoniumanteil in der 1. und 2. Schicht [-] (s.Kap. 2.3.7)
$f_{d,a}(1), f_{d,a}(2)$	im Porenwasser gelöster Ammoniumanteil in der 1. und 2. Schicht [-] (s.Kap. 2.3.7)
$K_{L0,1}$	Massentransferkoeffizient zwischen dem Wasserkörper (0. Schicht) und Schicht 1 [$m \cdot d^{-1}$]
$K_{L1,2}$	Massentransferkoeffizient zwischen Schicht 1 und Schicht 2 [$m \cdot d^{-1}$]
k_{NH_4}	Temperatur und Sauerstoffgehalt korrigierte Nitrifikationsgeschwindigkeit [$m \cdot d^{-1}$]
$NH_4T(1), NH_4T(2)$	Gesamt-(T) Ammoniumgehalt in der 1. und 2. Schicht [$g \cdot m^{-3}$]
$NH_4(0)$	Ammoniumgehalt im Wasserkörper [$g \cdot m^{-3}$]

Die Nitrifikationsgeschwindigkeit errechnet sich unter Berücksichtigung der aktuellen Temperatur- und Sauerstoffverhältnisse zu:

$$k_{NH_4} = \frac{k_{NH_4,0}^2}{K_{L0,1}} * \theta_{NH_4}^{T-20} * \frac{O_2(0)}{2 * KMO_NH_4 + O_2(0)}
 \tag{31}$$

k_{NH_4}	um Temperatur und Sauerstoffgehalt korrigierte Nitrifikationsgeschwindigkeit [$m \cdot d^{-1}$]
$k_{NH_4,0}$	Nitrifikationsgeschwindigkeit bei 20°C und optimalen Sauerstoffbedingungen [$m \cdot d^{-1}$]
$K_{L0,1}$	Massentransferkoeffizient zwischen dem Wasserkörper (0. Schicht) und Schicht 1 [$m \cdot d^{-1}$]
θ_{NH_4}	Temperaturkoeffizient für k_{NH_4} [-]
T	Wassertemperatur [°C]
$O_2(0)$	Sauerstoffkonzentration im Wasserkörper [$g \cdot m^{-3}$]
KMO_NH_4	Halbsättigungskonstante für die Sauerstoffabhängigkeit der Nitrifikation [$gO_2 \cdot m^{-3}$]

Der Ammoniumgehalt im Porenwasser $NH_4(1)$ und $NH_4(2)$ in der 1. und 2. Schicht errechnet sich aus:

$$NH_4(1) = NH_4T(1) * f_{d,a}(1) \quad [32]$$

$$NH_4(2) = NH_4T(2) * f_{d,a}(2) \quad [33]$$

2.3.3. Nitrat

Nitrat entsteht in der aeroben Sedimentschicht durch Oxidation von Ammonium (Nitrifikation). Gleichzeitig findet ein Austausch mit dem darüber liegenden Wasser statt. Denitrifikation führt zu einer Verringerung der Nitratkonzentration in dieser Schicht. In der anaeroben Schicht wird kein Nitrat gebildet, sondern es findet nur ein Verbrauch in Folge von Denitrifikation statt. Gleichzeitig kann durch Diffusion Nitrat in die aerobe Schicht gelangen oder umgekehrt. Abbildung 4 zeigt eine schematische Darstellung des Nitrat-Modells.

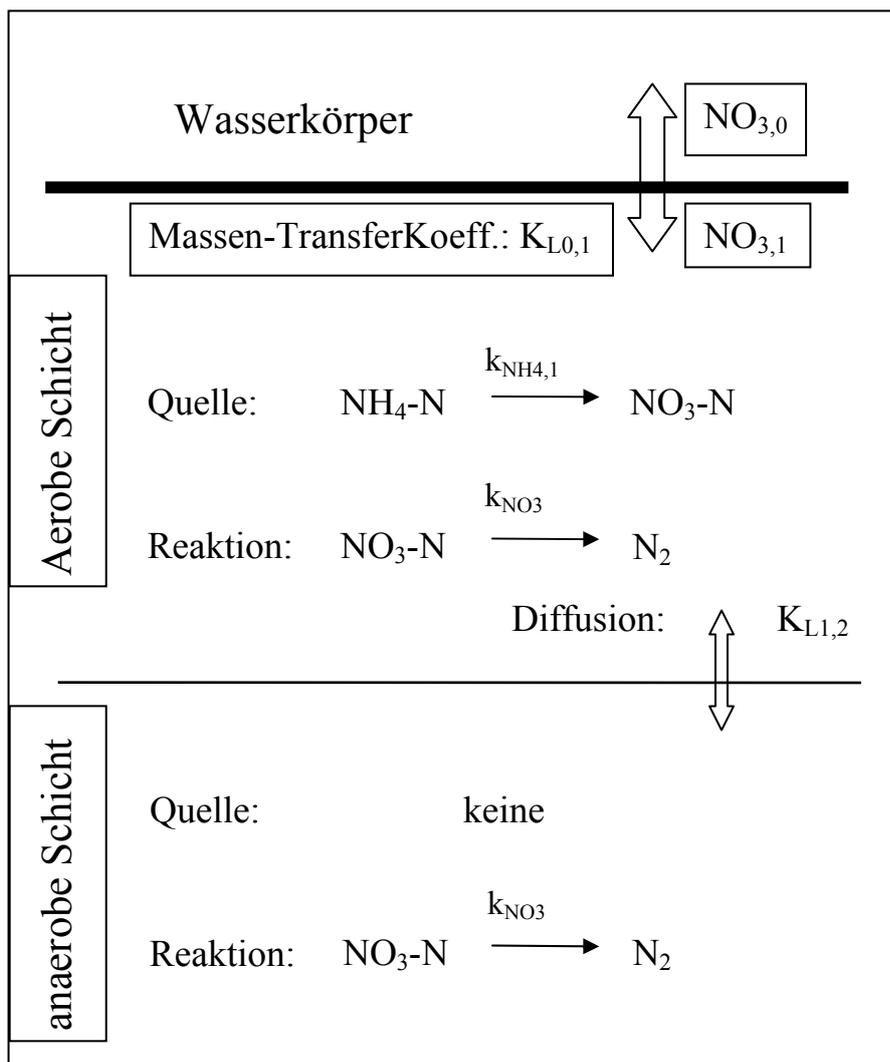


Abbildung 4: Schematische Darstellung des Nitrat Flux Modells

Die Massenbilanzgleichung für Nitrat lautet:

1. Schicht:

$$H_1 \frac{dNO_3(1)}{dt} = K_{L1,2} * (NO_3(2) - NO_3(1)) + K_{L0,1} * (NO_3(0) - NO_3(1)) + k_{NH_4} * NH_4(1) - k_{NO_3} * NO_3(1) \quad [34]$$

2. Schicht:

$$H_2 \frac{dNO_3(2)}{dt} = -K_{L1,2} * (NO_3(2) - NO_3(1)) - k_{NO_3} * \theta_{NO_3}^{T-20} * NO_3(2) \quad [35]$$

$NO_3(1), NO_3(2)$	Nitrat-Stickstoffkonzentration im Porenwasser der 1. und 2. Schicht [g*m ⁻³]
$NO_3(0)$	Nitratgehalt im Wasserkörper [g*m ⁻³]
$K_{L0,1}$	Massentransferkoeffizient zwischen dem Wasserkörper (0. Schicht) und Schicht 1 [m*d ⁻¹]
$K_{L1,2}$	Massentransferkoeffizient zwischen Schicht 1 und Schicht 2 [m*d ⁻¹]
k_{NH_4}	um Temperatur und Sauerstoffgehalt korrigierte Nitrifikationsgeschwindigkeit [m*d ⁻¹]
$k_{NO_3(1,2)}$	Denitrifikationsgeschwindigkeit in der 1. und 2. Schicht [m*d ⁻¹]
θ_{NO_3}	Temperaturkoeffizient für k_{NO_3} [-]
T	Wassertemperatur [°C]

Die Denitrifikationsgeschwindigkeit k_{NO_3} errechnet sich für die 1. Schicht unter Berücksichtigung des Sauerstoffgehalts und der Temperatur im Wasserkörper aus:

$$k_{NO_3}(1) = \frac{k_{NO_3,0}^2 * \theta_{NO_3}^{T-20}}{K_{L0,1}} * \frac{KMO_NO_3}{KMO_NO_3 + O_2(0)} \quad [36]$$

und für die 2. Schicht aus:

$$k_{NO_3}(2) = k_{NO_3,0} * \theta_{NO_3}^{T-20} \quad [37]$$

mit:

$k_{NO_3,0}$	Denitrifikationsgeschwindigkeit bei 20°C und einem Sauerstoffgehalt von 0 g*m ⁻³ [m*d ⁻¹]
θ_{NO_3}	Temperaturkoeffizient für k_{NO_3} [-]
T	Wassertemperatur [°C]
$K_{L0,1}$	Massentransferkoeffizient zwischen dem Wasserkörper (0. Schicht) und Schicht 1 [m*d ⁻¹]
KMO_NO_3	Halbsättigungskonstante für die Sauerstoffabhängigkeit der Denitrifikation [g O ₂ *m ⁻³]
$O_2(0)$	Sauerstoffkonzentration im Wasserkörper [g*m ⁻³]

Die im Sediment reduzierte Nitratmenge ergibt sich für die beiden Schichten als Nitratfluss (J_{NO_3}) zu:

$$J_{NO_3}(1,2) = k_{NO_3}(1,2) * NO_3(1,2) \quad [38]$$

Lösung der Bilanzgleichungen am Beispiel des Nitrats

Im Falle des steady-state Zustandes ist die zeitliche Änderung der Nitratkonzentrationen in den beiden Schichten $\frac{dNO_3(1)}{dt}$ bzw. $\frac{dNO_3(2)}{dt}$ gleich 0. Durch Ausmultiplizieren und Trennung der Terme mit $NO_3(1)$ und $NO_3(2)$ von denen mit $NO_3(0)$ und $NH_4(1)$ ergibt sich ein Gleichungssystem von 2 Gleichungen mit 2 Unbekannten, die sich mit Standardverfahren lösen lassen (s. Anhang):

1. Schicht:

$$\begin{aligned} -K_{L1,2} * NO_3(1) + K_{L0,1} * NO_3(1) - k_{NO_3} * NO_3(1) \\ + K_{L1,2} * NO_3(2) = -K_{L0,1} * NO_3(0) - k_{NH_4} * NH_4(1) \end{aligned} \quad [39]$$

2. Schicht:

$$K_{L1,2} * NO_3(1) - K_{L1,2} * NO_3(2) - k_{NO_3} * NO_3(2) = 0 \quad [40]$$

2.3.4. Phosphor

Der organisch gebundene Phosphor gelangt durch die Sedimentation des Phytoplanktons und des Detritus in das Sediment, wo er zu anorganischem Phosphor mineralisiert wird. Nur ein Teil des anorganischen Phosphors liegt im Porenwasser gelöst vor, da Phosphat an Tonminerale, Carbonate, besonders aber an Aluminium- und Eisenoxide sorbiert werden kann. Insbesondere besitzen Eisen(III)-hydroxide ein hohes Sorptionsvermögen für Phosphor, die aber nur unter oxidischen Bedingungen gebildet werden. Bei Anwesenheit von Sauerstoff im überliegenden Wasser diffundiert das in der anoxischen Sedimentschicht gebildete und nicht sorbierte Phosphat in die oxidische Schicht und wird hier an Eisen(III)-hydroxid angereichert. Dabei muss das Verhältnis zwischen Metall und Phosphor einen bestimmten Wert überschreiten, damit Phosphor dauerhaft gebunden werden kann. Bei geringen Sauerstoffkonzentrationen zerfällt Eisen(III)-hydroxid in gelöstes Eisen(II) und Wasser, Phosphor wird freigesetzt und kann in den darüber liegenden Wasserkörper diffundieren. In Abbildung 5 sind die Prozesse des Phosphorkreislaufs im Sediment schematisch dargestellt.

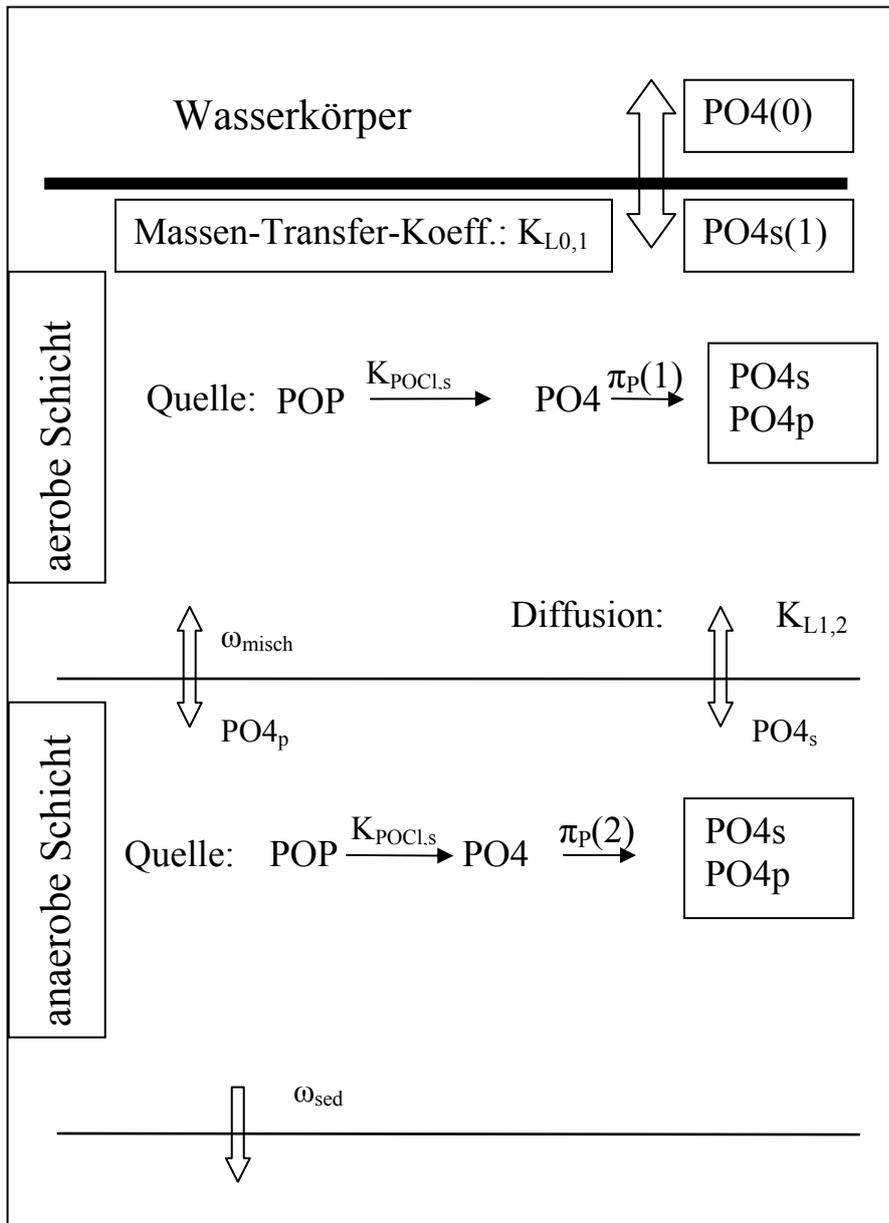


Abbildung 5: Schematische Darstellung des Phosphorkreislaufs

Daraus ergeben sich die Massenbilanzgleichungen für die 1. und 2. Schicht wie folgt:

1. aerobe Schicht:

$$H_1 \frac{dPO_4(1)}{dt} = J_p(1) + K_{L0,1} * (PO_4(0) - f_{d,p}(1) * PO_4(1)) + K_{L1,2} * (f_{d,p}(2) * PO_4(2) - f_{d,p}(1) * PO_4(1)) + \omega_{misch} * (f_{p,p}(2) * PO_4(2) - f_{p,p}(1) * PO_4(1)) - \omega_{sed} * PO_4(1) \quad [41]$$

2. anaerobe Schicht:

BfG-1843

$$H_2 \frac{dPO_4(2)}{dt} = J_P(2) + K_{L1,2} * (f_{d,p}(1) * PO_4(1) - f_{d,p}(2) * PO_4(2)) \\ + \omega_{misch} * (f_{p,p}(1) * PO_4(1) - f_{p,p}(2) * PO_4(2)) \\ + \omega_{sed} * (PO_4(1) - PO_4(2)) \quad [42]$$

mit:

$PO_4(1,2)$	Gesamt-Phosphorgehalt in der 1. und 2. Schicht [$g \cdot m^{-3}$]
$J_P(1,2)$	Phosphorfluss in der aeroben (1) und anaeroben (2) Schicht, herrührend von der Phosphordiagenese [$g \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$]
$K_{L0,1}$	Massentransferkoeffizient zwischen dem Wasserkörper (0. Schicht) und Schicht 1 [$m \cdot d^{-1}$]
$K_{L1,2}$	Massentransferkoeffizient zwischen Schicht 1 und Schicht 2 [$m \cdot d^{-1}$]
$f_{d,p}(1, 2)$	im Porenwasser gelöster Phosphoranteil in der 1. und 2. Schicht [-] (s. Kap. 2.3.7)
$f_{p,p}(1,2)$	an Feststoffen adsorbierter Phosphoranteil in der 1. und 2. Schicht [-] (s. Kap. 2.3.7)
$K_{L0,1}$	Massentransferkoeffizient zwischen dem Wasserkörper und der 1. Schicht [$m \cdot d^{-1}$]
$K_{L1,2}$	Massentransferkoeffizient zwischen der 1. und 2. Schicht [$m \cdot d^{-1}$]
ω_{sed}	Burialgeschwindigkeit [$m \cdot d^{-1}$]
ω_{misch}	Vermischungsgeschwindigkeit für partikuläres Material zwischen der 1. und 2. Schicht durch Bioturbation [$m \cdot d^{-1}$]

Der adsorbierte Phosphoranteil lässt sich wie in Kap. 2.3.7 beschrieben aus dem Partitionskoeffizient π_p ermittelt. Allgemein lässt sich das Sorptionsvermögen von Phosphor an Feststoffen mit Hilfe der Adsorptionsisotherme nach Langmuir beschreiben:

$$P_{ads} = \frac{P_{cap} * PO_4 * K_{lang}}{1 + K_{lang} * PO_4} \quad [43]$$

mit:

P_{ads}	adsorbierte Menge an Phosphor [$mg \cdot gTG^{-1}$]
P_{cap}	die maximale Adsorptionskapazität [$mg \cdot gTG^{-1}$], abgeleitet aus Abbildung 6
PO_4	Phosphorkonzentration im Porenwasser [$g \cdot m^{-3}$]
K_{lang}	Langmuir-Konstante [$g \cdot m^{-3}$]

und unter Berücksichtigung der Sauerstoff- und Nitratkonzentration:

$$P_{ads} = \frac{P_{cap} * PO_4 * K_{lang}}{1 + K_{lang} * PO_4} * (1 - (S_{O_2} * S_{NO_3})) \quad [44]$$

$$\text{mit } S_{O_2} = \frac{KPO_2}{KPO_2 + O_2(0)}; S_{NO_3} = \frac{KPN_3}{KPN_3 + NO_3(0)}$$

KPO2	Halbsättigungskonstante für die Sauerstoffabhängigkeit der Phosphoradsorption [g*m ⁻³]
KPNO3	Halbsättigungskonstante für die Nitratabhängigkeit der Phosphoradsorption [g*m ⁻³]
O ₂ (0)	Sauerstoffkonzentration im Wasserkörper [g*m ⁻³]
NO ₃ (0)	Nitratkonzentration im Wasserkörper [g*m ⁻³]
S _{O2}	Sauerstoffabhängigkeit der Phosphoradsorption [-]
S _{NO3}	Nitratabhängigkeit der Phosphoradsorption [-]

Aus der nach Formel [44] berechneten adsorbierten Phosphormenge errechnet sich der Partitionskoeffizient π_P [dm³*kg⁻¹] zu:

$$\pi_P = \frac{P_{ads}}{PO_4} * 1000 \quad [45]$$

Die maximale Adsorptionskapazität für Phosphor P_{cap} lässt sich in guter Näherung aus dem Gehalt organischen Materials im Sediment bestimmen (s. Abbildung 6).

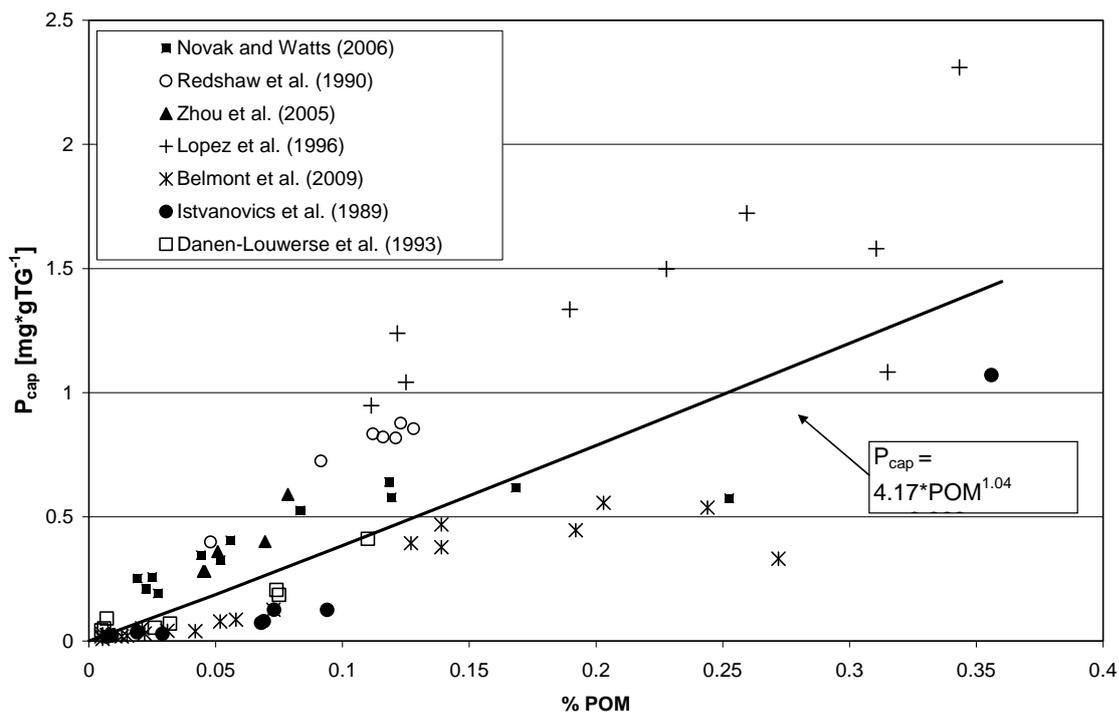


Abbildung 6: Maximale Adsorptionskapazität für Phosphor in Abhängigkeit vom organischen Material im Sediment

Die Phosphorfreisetzung als physikalisch-chemischer Prozess läuft relativ schnell ab, sodass ein steady state-Ansatz hier keine zufriedenstellenden Ergebnisse liefert. Die diffusive Wechselwirkung zwischen Phosphorgehalt im Wasserkörper und im Porenwasser würde zu einem zu geringen Konzentrationsgradienten an der Sedimentoberfläche führen. Für die Beschreibung der Phosphatfreisetzung wird deshalb ein Ansatz benutzt, bei dem sich die Berechnung in zwei Teilprozesse aufteilt:

- 1) Berechnung der Gesamt-(Totalen-)Phosphorkonzentrationen $PO4T(1)^0$ und $PO4T(2)$ in der 1. und 2. Schicht, wobei das P-Sorptionsvermögen und damit der Anteil an gelöstem Phosphor in der 1. Schicht ohne Sauerstoff- und Nitratabhängigkeit ermittelt werden (Gleichungen [41] und [42]).

Die im Porenwasser gelöste Menge an Phosphor PO_4 ergibt sich für die erste Schicht dann aus:

$$PO4(1)^0 = PO4T(1)^0 * f_{d,p}(1)^0 \text{ und für die 2. Schicht:}$$

$$PO4(2) = PO4T(2) * f_{d,p}(2)$$

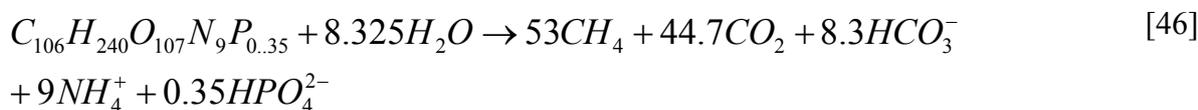
- 2) Berechnung der im Porenwasser der ersten Schicht gelösten Phosphorkonzentration unter Berücksichtigung der sauerstoff- und nitratabhängigen P-Sorption und dem Massentransfer des neu gebildeten gelösten Phosphors zwischen der 1. und 2. Schicht:

$$PO4(1) = PO4T(1)^0 * f_{d,p}(1) - [K_{L0,1} * (PO4T(1)^0 * f_{d,p}(1) - PO4(2)) - K_{L0,1} * (PO4(1)^0 - PO4(2))]$$

$PO_4(1, 2)$	Gesamt-Phosphorgehalt in der 1. und 2. Schicht [$g \cdot m^{-3}$]
$f_{d,p}(1, 2)$	im Porenwasser gelöster Phosphoranteil in der 1. und 2. Schicht [-] (s. Kap. 2.3.7)
$K_{L0,1}$	Massentransferkoeffizient zwischen dem Wasserkörper und der 1. Schicht [$m \cdot d^{-1}$]

2.3.5. Methanbildung

Der Abbau (Oxidation) von organischen Kohlenstoffverbindungen in der anaeroben Schicht kann dadurch ablaufen, dass den Mikroorganismen Nitrat als Elektronenakzeptor dient (Denitrifikation). Ein weiterer in anaeroben Sedimenten bedeutender Prozess ist die Methanbildung durch methanogene Archaeen. In vorliegendem Ansatz wurde das C:N:P-Verhältnis bei der Methanbildung nach WANG & VAN CAPPELLEN (1996) als Grundlage genommen. Dieses Verhältnis wurde auf die Sedimentzusammensetzung im Modell (Formel [21]) angewandt:



Methan ist in Wasser (Porenwasser) relativ schwer löslich. Bei 20°C und 1at Druck beträgt die Löslichkeit 24 mg/l, im Vergleich hierzu hat CO_2 eine Löslichkeit von 1685 mg/l. Wird beim Abbau mehr Methan gebildet als der Sättigungskonzentration entspricht und als durch diffusiven Austausch mit dem Wasserkörper abgeführt werden kann, entweicht Methan gasförmig in den Wasserkörper und in die Atmosphäre.

Die Menge an Methan, die maximal in Lösung sein kann, errechnet sich aus:

$$CH_{4,sat} = 18.8 * \left(1 + \frac{Tiefe}{10}\right) * 1.024^{(20-T)} \quad [47]$$

$CH_{4,sat}$	Methan-Sättigungskonzentration [$g \cdot m^{-3}$]
Tiefe	Höhe der Wassersäule über dem Sediment (Maß für den Druck im Sediment) [m]
T	Wassertemperatur [$^{\circ}C$]

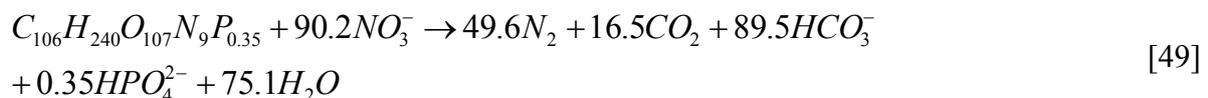
Das beim anaeroben Abbau der Kohlenstoffverbindungen gebildete Methan (dargestellt als Methanfluss J_{CH_4}) ergibt sich aus der Menge an abgebauten organischen Kohlenstoffverbindungen (J_C , Gleichung [26]) in der anaeroben Schicht (2), verringert um die Menge an Kohlenstoff, die bei der Denitrifikation verbraucht wird, und unter Berücksichtigung, dass nur die Hälfte des organischen Kohlenstoffs zu Methan umgesetzt wird (Gleichung [46])).

$$J_{CH_4} = (J_C(2) - J_{NO_3}(2) * f_{dn,C_N}) * 0.5 \quad [48]$$

mit:

J_{CH_4}	Methanfluss [$g \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$]
J_C	Fluss an oxidiertem Kohlenstoff [$g \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$]
J_{NO_3}	Nitratfluss [$g \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$]
f_{dn,C_N}	Menge an oxidiertem organischen Kohlenstoff pro mg reduziertem Nitrat-Stickstoff

f_{dn,N_C} lässt sich aus der Reaktionsgleichung für die Denitrifikation:



zu $1.007 \text{ gC} \cdot \text{gN}^{-1}$ ($106 \text{ mol} \cdot 12 / (90.2 \text{ mol} \cdot 14)$) bestimmen.

Wird mehr Methan gebildet als der Löslichkeit von Methan in Wasser entspricht ($J_{CH_4} > 2 \cdot K_{L1,2} \cdot CH_{4,sat}$), so muss berücksichtigt werden, dass ein Teil des Methans als Gas entweicht. Der Anteil an gelöstem Methan ($J_{CH_4,d}$) errechnet sich dann nach:

$$J_{CH_4,d} = \sqrt{2 \cdot K_{L1,2} \cdot CH_{4,sat} \cdot J_{CH_4}} \quad [50]$$

$K_{L1,2}$ Massentransferkoeffizient zwischen Schicht 1 und Schicht 2 [$m \cdot d^{-1}$]

Im Fall, dass $J_{CH_4} \leq 2 \cdot K_{L1,2} \cdot CH_{4,sat}$ ist, gilt:

$$J_{CH_4,d} = J_{CH_4} \quad [51]$$

Das in die aerobe Schicht diffundierte Methan wird hier mittels Sauerstoff oxidiert. Die Menge an oxidiertem Methan berechnet sich dabei wie folgt:

$$J_{CH_4,ox} = J_{CH_4,d} \cdot \left(1 - \operatorname{sech}\left(\frac{k_{CH_4} \cdot \theta_{C4}^{T-20}}{K_{L0,1}}\right)\right) \quad [52]$$

$J_{CH_4,ox}$	Fluss an oxidiertem Methan [$gC \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$]
$J_{CH_4,d}$	Fluss an gelöstem Methan in die aerobe Schicht [$gC \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$]
$sech$	Hyperbelfunktion (Sekans Hyperbolicus)
k_{CH_4}	Oxidationsgeschwindigkeit gelösten Methans in der aeroben Schicht bei 20°C [$m \cdot d^{-1}$]
θ_{C_4}	Temperaturkoeffizient für Methan-Oxidationsgeschwindigkeit [-]
T	Wassertemperatur [°C]
$K_{L0,1}$	Massentransferkoeffizient zwischen dem überliegenden Wasser und der 1. Sedimentschicht [$m \cdot d^{-1}$]

$$\sec h(x) = \frac{2}{e^x + e^{-x}}$$

$$x = \frac{k_{CH_4} * \theta_{C_4}^{T-20}}{K_{L0,1}}$$

Methan-Oxidationsgeschwindigkeiten in aeroben Sedimentschichten:

Untersuchungsstelle	k_{CH_4} [$m \cdot d^{-1}$]; 20°C	Literatur
Lake Vechten (Profundal)	0.61	SWEERTS ET AL. (1991)
Lake Washington	0.24	KUIVILA ET AL. (1988)
Bodensee	0.53	FRENZEL ET AL. (1990)
Lake Ontario	0.57	ROY & KNOWLES (1994)
Boreal lakes and reservoirs	0.25 – 0.9	HUTTUNEN ET AL. (2006)

Für die Realisierung in QSim wurde der Methan-Oxidationsgeschwindigkeit von Roy & Knowles (1994) ausgewählt.

2.3.6. Sedimentsauerstoffverbrauch

Der Sedimentsauerstoffverbrauch SOD umfasst drei Komponenten: den Sauerstoffverbrauch durch Oxidation des partikulären und gelösten organischen Materials in der aeroben Schicht SOD(1), die Methanoxidation SOD_{CH_4} und die Ammoniumoxidation NSOD:

$$SOD = SOD(1) + SOD_{CH_4} + NSOD \quad [53]$$

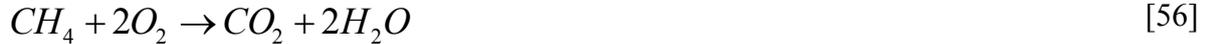
Die pro mg oxidiertem organischen Materials verbrauchte Menge an Sauerstoff ergibt sich aus Kap. 2.3.1 zu $f_{c_{O_2}} = 2.67 \text{ mgO}_2/\text{mgC}$. Zusätzlich muss berücksichtigt werden, dass ein Teil des organischen Kohlenstoffs bei der Denitrifikation verbraucht wird. Somit errechnet sich der Term SOD(1) aus:

$$SOD(1) = (J_c(1) - J_c(1) * \frac{KMO_NO3}{KMO_NO3 + O_2}) * f_{c_{O_2}} \quad [54]$$

Der Sauerstoffverbrauch SOD_{CH_4} bei der Methanoxidation errechnet sich aus:

$$SOD_{CH_4} = J_{CH_4,ox} * f_{CH_4_{O_2}} \quad [55] \quad \text{BfG-1843}$$

wobei sich der Faktor $f_{CH_4_{O_2}}$, der den Sauerstoffverbrauch pro mg oxidiertem Methan angibt, aus der Reaktionsgleichung für die Oxidation von Methan:



zu 5.33 mgO₂/mgCH₄ errechnet.

Der bei der Nitrifikation verbrauchte Sauerstoff NSOD errechnet sich aus:

$$NSOD = k_{NH_4} * NH_4(1) * f_{N_{O_2}} \quad [57]$$

mit $f_{N_{O_2}}$ der Menge an Sauerstoff, die pro mg oxidiertem Ammonium verbraucht wird. $f_{N_{O_2}}$ in gO₂*gNH₄-N⁻¹ ergibt sich aus der Reaktionsgleichung für die Ammoniumoxidation:



zu:

$$f_{N_{O_2}} = \frac{2 * 32}{14} = 4.57$$

Da der Sedimentsauerstoffverbrauch seinerseits aber Auswirkungen auf die Reaktionsraten, die Dicke der aeroben Schicht und den Massentransferkoeffizienten $K_{L0,1}$ hat, müssen die Stoffkonzentrationen und -flüsse im Sediment iterativ berechnet werden. Dies erfolgt nach folgendem Schema:

Anfangsdicke $H_1 = 0.01 \text{ m}$, $H_2 = 0.1 \text{ m}$

1. Berechnung der Kohlenstoff-, Stickstoff- und Phosphorflüsse: J_C , J_N und J_P .
2. Berechnung eines Anfangssedimentsauerstoffverbrauchs SOD_{init} und eines Anfangs-Transfermassenkoeffizienten $K_{L0,1}$

$$SOD_{init} = (J_C(1) + J_C(2)) * f_{C_{O_2}} + J_N(1) * f_{N_{O_2}}$$

$$K_{L0,1} = \frac{SOD_{init}}{O_2(0)}$$

3. Berechnung der Diffusionskoeffizienten $D(1)$ und $D(2)$ für die 1. und 2. Schicht
4. Lösen der Massenbilanzgleichungen für Ammonium, Nitrat und Methan und Berechnung des $SOD(1)$, SOD_{CH_4} und NSOD.

5. *Berechnung eines neuen Sauerstoffverbrauchs SOD*

$$SOD = \frac{SOD_{init} + SOD(1) + SOD_{CH4} + NSOD}{2}$$

6. *Ermittlung der prozentualen Abweichung zwischen SOD_{init} und SOD*

$$\varepsilon_a = \left| \frac{SOD - SOD_{init}}{SOD} \right| \times 100\%$$

7. *Wenn $\varepsilon_a > 1\%$ ist, wird $SOD_{init} = SOD$ gesetzt, ferner:*

$$K_{L0,1} = \frac{SOD}{O_2(0)}$$

$$H_1 = \frac{D(1)}{K_{L0,1}}$$

Berechnung der Stoffflüsse: J_C , J_N und J_P .

weiter mit Schritt 3.

8. *wenn $10\% \leq \varepsilon_a$*

weiter mit der Berechnung der Phosphorkonzentrationen im Sediment.

2.3.7. Bestimmung der gelösten und an Partikel adsorbierten Fraktion eines Stoffes

Der Anteil eines Stoffes an seiner Gesamtkonzentration, der in gelöster und partikulärer (adsorbierter) Form vorliegt, lässt sich mit Hilfe des Partitionskoeffizienten des entsprechenden Stoffes wie folgt ermitteln:

$$f_{d,i} = \frac{1}{1 + m_i * \pi_j} \quad [58]$$

und

$$f_{p,i} = 1 - f_{d,i} \quad [59]$$

$f_{d,i}$ gelöster Anteil der Gesamtkonzentration eines Stoffes in der Schicht i (i=1,2)
 $f_{p,i}$ partikulärer Anteil der Gesamtkonzentration eines Stoffes in der Schicht i (i=1,2)
 π_j Partitions- (Verteilungs-)Koeffizient eines Stoffes j [$\text{dm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$]
 m_i Feststoffkonzentration eines Stoffes in der Schicht i (i=1,2) [$\text{kg} \cdot \text{dm}^{-3}$]

$$m_i = \rho_S * (1 - \phi)$$

ρ_S Dichte des Sediments [$\text{kg} \cdot \text{dm}^{-3}$]
 ϕ Sedimentporosität [$\text{dm}^3 \cdot \text{dm}^{-3}$] (s. Anhang)

Die Einheit des Partitionskoeffizienten ergibt sich aus:

$$\frac{\frac{\text{MasseStoff}}{\text{MasseFeststoff}}}{\frac{\text{MasseStoff}}{\text{VolumenPorenwasser}}} = \frac{\text{Kg} * \text{dm}^3}{\text{Kg} * \text{Kg}} = \frac{\text{dm}^3}{\text{Kg}}$$

Partitionskoeffizient π für Ammonium sowie ein Berechnungsansatz sind im Anhang Kap. 6.2 zu finden.

2.4. Silizium

Silikat kommt im Sediment in partikulärer und im Porenwasser durch Auflösung des partikulären Silikats in gelöster Form vor. Ein weiterer Teil des gelösten Silikats ist an Feststoffen adsorbiert. Da sich der Lösungsprozess des partikulären Silikats von den bisher besprochenen Prozessen der Sedimentdiagenese unterscheidet, wird er losgelöst als separater Baustein betrachtet. Abbildung 7 zeigt schematisch den Silikatfluss im Sediment.

Die Massenbilanzgleichungen für das partikuläre Silikat lauten für die erste aerobe Schicht H_1 :

$$H_1 * \frac{dPSi(1)}{dt} = J_{PSi} + \omega_{misch} * (PSi(2) - PSi(1)) - \omega_{sed} * PSi(1) - k_{Si}(1) * H_1 * PSi(1) \quad [60]$$

und für die 2. anaerobe Schicht H_2 :

$$H_2 * \frac{dPSi(2)}{dt} = \omega_{misch} * (PSi(1) - PSi(2)) - \omega_{sed} * PSi(2) - k_{Si}(2) * H_2 * PSi(2) \quad [61]$$

mit:

$PSi(1), PSi(2)$	Menge an partikulärem Silikat in der 1. und 2. Schicht [$\text{g} * \text{m}^{-3}$]
J_{PSi}	Fluss an partikulärem Silikat aus der Wassersäule in das Sediment [$\text{gSi} * \text{m}^{-2} * \text{d}^{-1}$]
ω_{misch}	Vermischungsgeschwindigkeit des partikulären organischen Materials zwischen der 1. und 2. Schicht durch Bioturbation [$\text{m} * \text{d}^{-1}$]
ω_{sed}	Burialgeschwindigkeit [$\text{m} * \text{d}^{-1}$]
$k_{Si}(1), k_{Si}(2)$	Lösungsrate des partikulären Silikats in der 1. und 2. Schicht [d^{-1}]

Der Fluss an partikulärem Silikat J_{PSi} wird in 1. Näherung proportional zum Fluss an organischem Kohlenstoff angenommen:

$$J_{PSi} = F_{Si} * J_{POC} \quad [62]$$

J_{POC}	Depositionsfluss des partikulären organischen Kohlenstoffs [$\text{g} * \text{m}^{-2} * \text{d}^{-1}$]
F_{Si}	Proportionalitätsfaktor [-]

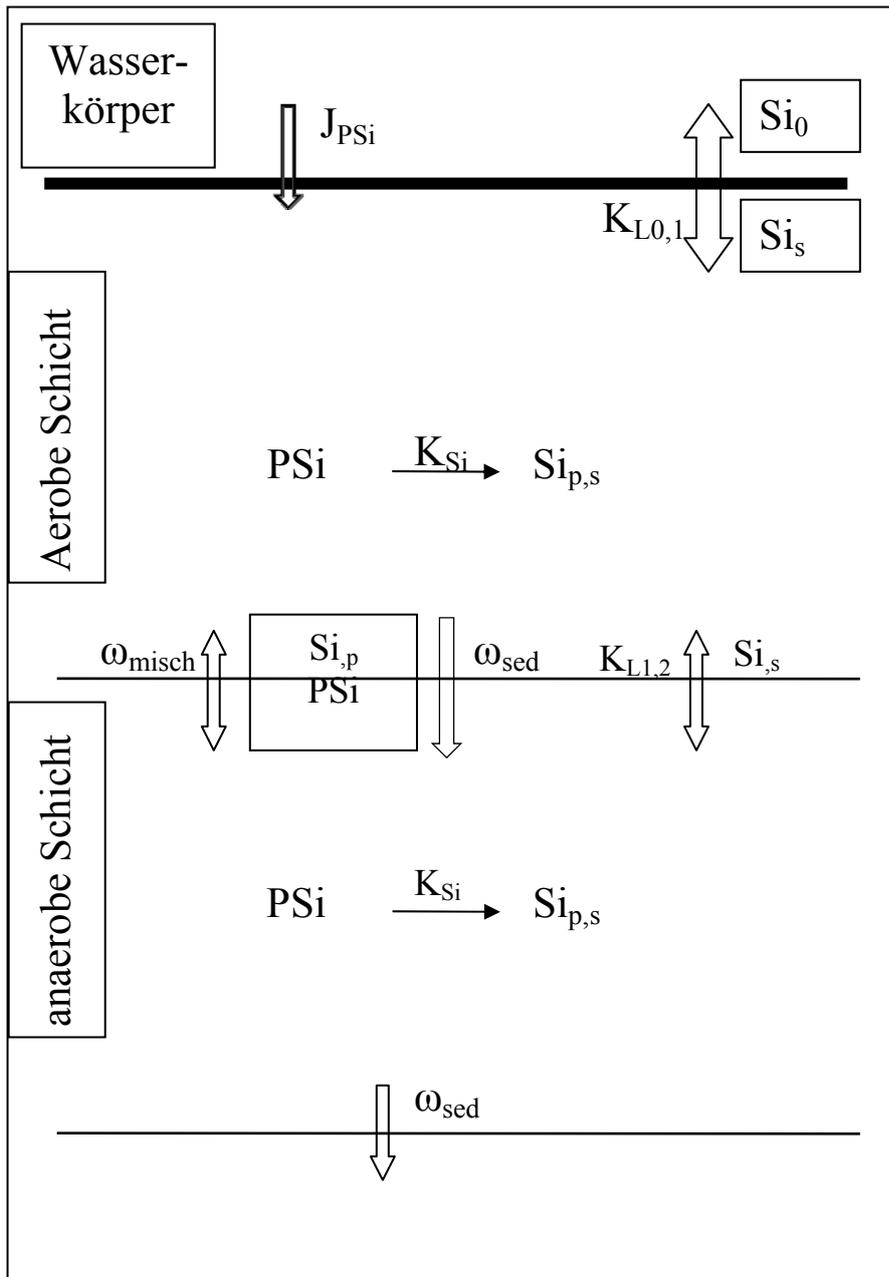


Abbildung 7: Silikatfluss im Sediment

Silikat hat in Wasser nur eine begrenzte Löslichkeit. Die Auflösung des partikulären Silikats erfolgt nach DiToro (2001) proportional zum Löslichkeitsdefizit ($Si - Si_{saett}$), d.h. eine Auflösung des partikulären Silikats geschieht nur bis zur Sättigungskonzentration des Silikats im Porenwasser. Ferner schlagen Conley & Schelske (1989) vor, die Abhängigkeit der Lösungsrate von der Konzentration an partikulärem Silikat mit einem Michaelis-Menten-Ansatz zu beschreiben. Daraus ergibt sich Folgendes für die Berechnung der Lösungsraten $k_{Si(1)}$ und $k_{Si(2)}$:

$$k_{Si(1)} = k_{Si,0} * \theta_{Si}^{T-20} * \left(1 - \frac{\min(Si(1), Si_{saett})}{Si_{saett}}\right) * \frac{PSi(1)}{PSi(1) + KM_PSi} \quad [63]$$

$$k_{Si}(2) = k_{Si,0} * \theta_{Si}^{T-20} * \left(1 - \frac{\min(Si(2), Si_{Saett})}{Si_{Saett}}\right) * \frac{PSi(2)}{PSi(2) + KM_PSi} \quad [64]$$

mit:

$k_{Si}(1), k_{Si}(2)$	Lösungsrate von partikulärem Silizium in der aeroben (1) und anaeroben (2) Schicht [d^{-1}]
$k_{Si,0}$	Lösungsrate von partikulärem Silikat bei 20°C und optimalen Bedingungen [d^{-1}]
θ_{Si}	Temperaturkoeffizient für $k_{Si,0}$ [-]
T	Wassertemperatur [°C]
Si(1), Si(2)	Siliziumkonzentration im Porenwasser der 1. bzw. 2. Schicht [$g \cdot m^{-3}$]
Si_{Saett}	Sättigungskonzentration von Silikat in Wasser [$g \cdot m^{-3}$]
PSi(1), PSi(2)	Konzentration an partikulärem Silizium in der 1. bzw. 2. Schicht [$g \cdot m^{-3}$]
KM_PSi	Halbsättigungskonstante für die Lösungsrate des partikulären Silikats [$g \cdot m^{-3}$]

Die Sättigungskonzentration für Silikat Si_{Saett} in Wasser ist temperaturabhängig und kann nach KAMATANI & RILEY (1979) wie folgt berechnet werden:

$$Si_{Saett} = 31.64 + 0.69 * T \quad [65]$$

Die Faktoren beinhalten abweichend zur Originalliteratur die Umrechnung von SiO_2 in Si.

Bei der Adsorption von gelöstem Silikat an Feststoffen geht DiTORO (2001) von den gleichen Mechanismen wie beim Phosphor aus, also einer Adsorption an Eisen(III)-hydroxide und damit einer Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt. Eigene Untersuchungen an der Saar haben aber gezeigt, dass die Anreicherung von Silikat im Freiwasser im Gegensatz zum Phosphor unabhängig von der Sauerstoff- und Nitratkonzentration erfolgt (Abbildung 8). Es wird im hier beschriebenen Ansatz somit von einem festen Anteil an adsorbiertem Silikat ausgegangen.

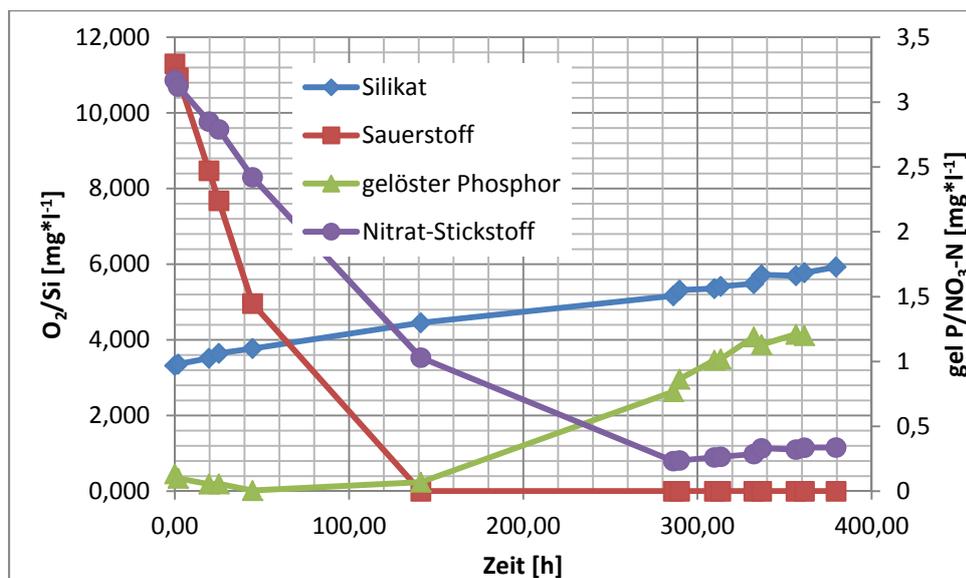


Abbildung 8: Zeitlicher Verlauf von Sauerstoff, Silikat, Nitrat-Stickstoff und gelöstem Phosphor im eingeschlossenen Wasserkörper einer Benthoskammer

Die Messungen des Sedimentfluxes wurden mittels Benthoskammern durchgeführt. Benthoskammern sind abgeschlossene Behälter, die für bis zu zwei Wochen auf dem Sediment verbleiben und somit eine *in situ* Fluxbestimmung ermöglichen. Die verwendeten Benthoskammern haben einen Durchmesser von 40 cm und ein Volumen von 40 l (Abbildung 9). Die Beprobung des in der Benthoskammer eingeschlossenen Wasserkörpers erfolgt von der Wasseroberfläche aus über einen Schlauch, der in das Innere der Kammer führt. Sauerstoffgehalt, Wassertemperatur, Leitfähigkeit, pH-Wert und Trübung wurden im Inneren der Kammer kontinuierlich über eine Sonde gemessen.



Abbildung 9: verwendete Benthoskammer mit seitlichem Sondenzugang

Somit ergeben sich die Bilanzgleichungen für Silikat in den beiden Schichten:

1. aerobe Schicht:

$$\begin{aligned}
 H_1 \frac{dSiT(1)}{dt} = & J_{Si}(1) + \omega_{misch} * (f_{p,Si}(2) * SiT(2) - f_{p,Si}(1) * SiT(1)) \\
 & + K_{L1,2} * (f_{d,Si}(2) * SiT(2) - f_{d,Si}(1) * SiT(1)) - \omega_{sed} * SiT(1) \\
 & + K_{L0,1} * (Si(0) - f_{d,Si}(1) * SiT(1))
 \end{aligned}
 \tag{66}$$

2. anaerobe Schicht:

$$\begin{aligned}
 H_2 \frac{dSiT(2)}{dt} = & J_{Si}(2) + \omega_{misch} * (f_{p,Si}(1) * SiT(1) - f_{p,Si}(2) * SiT(2)) \\
 & + K_{L1,2} * (f_{d,Si}(1) * SiT(1) - f_{d,Si}(2) * SiT(2)) \\
 & + \omega_{sed} * SiT(2)
 \end{aligned}
 \tag{67}$$

mit:

SiT(1), SiT(2)	Gehalt an im Porenwasser gelöstem und an Feststoffen adsorbiertem Silikat in der 1. und 2. Schicht [$\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$]	BfG-1843
J _{Si} (1), J _{Si} (2)	Silikatquelle in der 1. und 2. Schicht, herrührend von in Lösung gegangenen partikulärem Silikat [$\text{gSi}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$]	
ω_{misch}	Mischgeschwindigkeit für partikuläres Material zwischen der 1. und 2. Schicht durch Bioturbation [$\text{m}\cdot\text{d}^{-1}$]	
ω_{sed}	Burialgeschwindigkeit [$\text{m}\cdot\text{d}^{-1}$]	
$f_{\text{p,Si}}(1), f_{\text{p,Si}}(2)$	an Feststoffen adsorbierter Silikatanteil in der 1. und 2. Schicht [-] (Berechnung aus Partitionskoeffizient π_{Si} s. Kap. 2.3.7)	
$f_{\text{d,Si}}(1), f_{\text{d,Si}}(2)$	im Porenwasser gelöster Silikatanteil in der 1. und 2. Schicht [-] (Berechnung aus Partitionskoeffizient π_{Si} s. Kap. 2.3.7)	
$K_{\text{L0,1}}$	Massentransferkoeffizient zwischen dem Wasserkörper (0. Schicht) und Schicht 1 [$\text{m}\cdot\text{d}^{-1}$]	
$K_{\text{L1,2}}$	Massentransferkoeffizient zwischen Schicht 1 und Schicht 2 [$\text{m}\cdot\text{d}^{-1}$]	
Si(0)	Silikatgehalt im Wasserkörper [$\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$]	

Die Menge an Silikat im Porenwasser Si(1) und Si(2) ergibt sich schließlich für die beiden Schichten zu:

$$Si(1) = SiT(1) * f_{d,Si}(1) \quad [68]$$

$$Si(2) = SiT(2) * f_{d,Si}(2) \quad [69]$$

Die Menge J_{Si}(1) und J_{Si}(2) an in Lösung gehendem partikulärem Silikat errechnet sich unter Berücksichtigung des Defizits von gelöstem Silikat im Porenwasser aus:

1. Schicht:

$$J_{Si}(1) = k_{Si,0} * \theta_{Si}^{T-20} * H_1 * \frac{PSi(1)}{PSi(1) + KM_PSi} * (Si_{Saett} - \min(Si_{Saett}, Si(1))) \quad [70]$$

2. Schicht:

$$J_{Si}(2) = k_{Si,0} * \theta_{Si}^{T-20} * H_2 * \frac{PSi(2)}{PSi(2) + KM_PSi} * (Si_{Saett} - \min(Si_{Saett}, Si(2))) \quad [71]$$

$k_{\text{Si},0}$	Lösungsrate von partikulärem Silikat bei 20°C und optimalen Bedingungen [d^{-1}]
θ_{Si}	Temperaturkoeffizient für $k_{\text{Si},0}$ [-]
T	Wassertemperatur [°C]
H_1, H_2	Dicke der 1. und 2. Schicht [m]
PSi(1), PSi(2)	Konzentration an partikulärem Silizium in der 1. bzw. 2. Schicht [$\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$]
KM_PSi	Halbsättigungskonstante für die Lösungsrate des partikulären Silikats [$\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$]
Si_{Saett}	Sättigungskonzentration von Silikat in Wasser [$\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$]
Si(1), Si(2)	Siliziumkonzentration im Porenwasser der 1. bzw. 2. Schicht [$\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$]

Zusätzlich zu dem bereits abgelagerten partikulären Silikat (PSi(1)) sedimentieren in jedem Berechnungszeitschritt Δt lebende und tote Kieselalgenzellen, die ihre Zellwände aus Silikat aufbauen. Ihre Sedimentation trägt ihrerseits zu einer Erhöhung des partikulären Silikats in der 1. Schicht bei. Dieser Prozess wird wie folgt berücksichtigt:

$$PSi_{sed}(1) = \sum_{i=1}^{i=n} (AKi_{sed} + AKi_{mor,sed}) * Q_{Si} - \frac{J_{Si}(1) * PSi_{sed}(1)}{H_1 * PSi(1)} * \Delta t \quad [72]$$

PSi _{sed} (1)	sedimentiertes partikuläres Silikat in der 1. Schicht [g*m ⁻³]
n	Anzahl der Berechnungszeitschritte
i	Laufvariable der Berechnungszeitschritte
AKi _{sed}	sedimentierte lebende Kieselalgenbiomasse pro Berechnungszeitschritt [g*m ⁻³]
AKi _{mor,sed}	sedimentierte tote Kieselalgenbiomasse pro Berechnungszeitschritt [g*m ⁻³]
Q _{Si}	Anteil Silikat an der Kieselalgenbiomasse [mg Si*mg ABio ⁻¹]
J _{Si} (1)	Silikatquelle in der 1. Sedimentschicht, herrührend von in Lösung gegangenen partikulärem Silikat [g Si*m ⁻² *d ⁻¹]
H ₁	Dicke der 1. Schicht [m]
PSi(1)	Konzentration an partikulärem Silizium in der 1. Schicht [g*m ⁻³]
Δt	Berechnungszeitschritt [d]

Iterative Lösung

Da sich die Größen PSi(1), PSi(2), Si(1) und Si(2) gegenseitig beeinflussen, erfolgt die Lösung der Gleichungen iterativ und beginnt mit:

1. Schritt

$$Si(1) = 0.0; \quad Si(2) = 0.0; \quad [73]$$

$$k_{Si}(1) = k_{Si,0} * \theta_{Si}^{T-20} * \left(1 - \frac{\min(Si(1), Si_{Saett})}{Si_{Saett}}\right) \quad [74]$$

$$k_{Si}(2) = k_{Si,0} * \theta_{Si}^{T-20} * \left(1 - \frac{\min(Si(2), Si_{Saett})}{Si_{Saett}}\right) \quad [75]$$

$$J_{Si}(1) = k_{Si,0} * \theta_{Si}^{T-20} * H_1 * (Si_{Saett} - \min(Si_{Saett}, Si(1))) \quad [76]$$

$$J_{Si}(2) = k_{Si,0} * \theta_{Si}^{T-20} * H_1 * (Si_{Saett} - \min(Si_{Saett}, Si(2))) \quad [77]$$

2. Schritt

Berechnung von PSi_{neu}(1), PSi_{neu}(2), Si_{neu}(1), Si_{neu}(2) durch Lösen der Gleichungen [60],

[61], [66], [67], [68] und [69].

3. Schritt

Falls:

$$(\text{abs}(PSi_{neu}(1) - PSi(1)) \leq 0.01 \text{ dann}$$

[78]

$$Si(1) = Si_{neu}(1); \quad Si(2) = Si_{neu}(2)$$

und Ende der Berechnung.

ansonsten:

4. Schritt

$$PSi_{neu}(1) = PSi_{neu}(1) + PSi_{sed}(1)$$

$$PSi(1) = (PSi_{neu}(1) + PSi(1)) / 2$$

$$PSi(2) = (PSi_{neu}(2) + PSi(2)) / 2$$

[79]

$$Si(1) = (Si_{neu}(1) + Si(1)) / 2$$

$$Si(2) = (Si_{neu}(2) + Si(2)) / 2$$

Lösen der Gleichungen [63], [64], [70], [71] und weiter mit Schritt 2.

3. Realisation in QSim

Zu Beginn jeder Simulation mit dem Gewässergütemodell QSim müssen die Sedimenteigenschaften für jeden Berechnungspunkt des zu simulierenden Gebiets bekannt sein. Die treibende Kraft für die Stoffkonzentrationen und -prozesse im Sediment ist der Fluss an partikulärem organischem Material aus der Wassersäule an die Gewässersohle (Sedimentation), der über eine längere Zeitspanne andauern muss, da sich sonst keine entsprechend dicke Sedimentschicht bilden kann. Dieser Depositionsfluss, der zu den entsprechenden Sedimenteigenschaften führt, kann zumindest näherungsweise aus dem Anteil des partikulären organischen Materials des abgelagerten Sediments und dem Zuwachs der Sedimentschichtdicke (Burialgeschwindigkeit) ermittelt werden:

$$J_{POM} = \alpha_{POM,S} * \rho_S * 1000 * \omega_{sed} \quad [80]$$

J_{POM}	Sedimentationsfluss an organischem Material [$\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$]
$\alpha_{POM,S}$	Anteil partikulären organischen Materials im Sediment [-]
ρ_S	Dichte des Sediments [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$]
ω_{sed}	Burialgeschwindigkeit [$\text{m} \cdot \text{d}^{-1}$]

Stehen keine flächendeckenden Messungen des organischen Anteils im Sediment zur Verfügung, so kann dieser in hinreichender Genauigkeit aus dem Verhältnis von sedimentiertem organischem Material zu sedimentiertem gesamtem partikulärem Material (organisch und anorganisch) bezogen auf den mittleren Jahresabfluss MQ berechnet werden:

$$\alpha_{POM,S} = \frac{\alpha_{sed,Det} + \alpha_{sed,Phyto}}{a_{SS} * \alpha_{sed,SS}} \quad [81]$$

$\alpha_{sed,Det}$ (Phyto, SS)	auf 1 normierte sedimentierte Menge an Detritus, Phytoplankton bzw. Gesamtschwebstoffen bezogen auf MQ [$\text{g} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$]
a_{SS}	empirischer Koeffizient (16.5), abgeleitet aus eigenen Messungen an Saar und Havel [-]

Untersuchungen an Bundeswasserstraßen haben ergeben, dass eine Beziehung zwischen der Sohlschubspannungsgeschwindigkeit u^* bei MQ und dem organischen Anteil im Sediment besteht, die mit folgender Gleichung beschrieben werden kann:

$$\alpha_{POM,S} = A_0 + A_1 * e^{A_2 * u^*} \quad [82]$$

mit: $A_0 = 0.032$; $A_1 = 0.215$; $A_2 = -162.7$ und u^* der Sohlschubspannungsgeschwindigkeit (Abbildung 10).

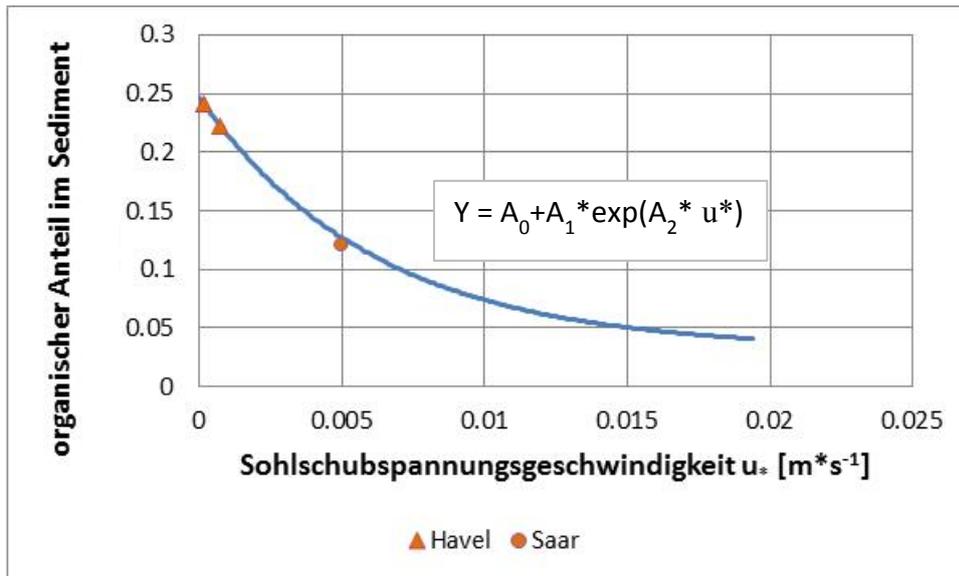


Abbildung 10: Gemessener organischer Anteil im Sediment in Abhängigkeit von der Sohlschubspannungsgeschwindigkeit bei MQ

Beide Ansätze wurden in dem hier beschriebenen Sediment-Modul implementiert und können wahlweise aktiviert werden. Der zuerst beschriebene Ansatz wird standardmäßig verwendet.

In Gewässern mit Schifffahrt muss berücksichtigt werden, dass durch die Schiffsschraube eine Schubspannung auf die Gewässersohle induziert wird, die ein Aufwirbeln bzw. Umlagern des abgelagerten Sediments hervorruft. Je nach Größe der Sohlschubspannung ist der organische Gehalt des Sediments höher oder niedriger. Aus eigenen Untersuchungen an der Saar und der Altmühl konnte ein einfacher empirischer Zusammenhang zwischen dem organischen Anteil im Sediment $\alpha_{POM,S}$ und der durch die Schiffsschraube induzierten maximalen Sohlgeschwindigkeit $v_{s,max}$ gefunden werden. Die Gleichungen [81] und [82] werden also um einen Term, der den Schiffseinfluss berücksichtigt, erweitert:

$$\alpha_{POM,S} = \frac{\alpha_{sed,Det} + \alpha_{sed,Phyto}}{a_{SS} * \alpha_{sed,SS}} * a_{Schiff} \quad [83]$$

mit:

$$a_{Schiff} = -5.88 * v_{s,max} + 1.76 \quad 0 \leq (-5.88 * v_{s,max} + 1.76) \leq 1 \quad [84]$$

und:

$$\alpha_{POM,S} = A_0 + A_1 * e^{A_2 * u_*} * \alpha_{Schiff} \quad [85]$$

Dabei wird angenommen, dass ein organischer Anteil im Sediment von 0.1 % nicht unterschritten wird.

Schwieriger ist hingegen die Bestimmung der Burialgeschwindigkeit ω_{sed} , die zu diesen Sedimenteigenschaften führt, da der in der Vergangenheit herrschende Depositionsfluss aufgrund unzureichender Kenntnis über den mittleren jährlichen Detritusgehalt sowie die anor-

organischen Schwebstoff- und Algengehalte an den Berechnungspunkten nicht ermittelt werden kann. Sie wird deshalb vereinfacht aus dem Depositionsfluss der Komponenten für die aktuelle Simulation mit fortlaufender Simulationszeit als Mittelwert aus den zurückliegenden Zeitschritten bestimmt:

$$\omega_{sed} = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} (POM_{Phyto,sed} + POM_{Det,sed} + SS_{an,sed}) * Tiefe}{\rho_s * 1000 * \Delta t} \quad [86]$$

mit:

$POM_{Phyto,sed}$	pro Zeitschritt sedimentierte Menge an Kiesel-, Grün- und Blaualgen [$g \cdot m^{-3} \cdot \Delta t^{-1}$]
$POM_{Det,sed}, SS_{an,sed}$	pro Zeitschritt sedimentierte Menge an Detritus und anorganischen Schwebstoffen [$g \cdot m^{-3} \cdot \Delta t^{-1}$]
n	Anzahl der Zeitschritte
i	Laufvariable der Zeitschritte
Tiefe	Höhe der Wassersäule über dem Sediment am Berechnungspunkt [m]
Δt	Berechnungszeitschrittweite [d]

ρ_s Dichte des Sediments [$kg \cdot m^{-3}$]

$$\rho_s = \alpha_{POM,S} * \rho_{org} + (1 - \alpha_{POM,S}) * \rho_{anorg}$$

ρ_{org} Dichte von organischem Material [$kg \cdot m^{-3}$]

ρ_{anorg} Dichte von anorganischem Material [$kg \cdot m^{-3}$]

Aus den so bestimmten Größen J_{POM} und ω_{sed} werden für jeden Berechnungspunkt des zu simulierenden Gewässers und für jeden Zeitpunkt die Konzentrationen der einzelnen Stoffe im Sediment und ihre Flüsse berechnet. Zusätzlich muss berücksichtigt werden, dass sich in der obersten Schicht mit jedem Berechnungszeitschritt aufgrund der Abbauprozesse und der Nachlieferung von organischem Material durch Sedimentation der Gehalt an organischem Kohlenstoff und dadurch auch die Konzentrationen von organischem Stickstoff und Phosphor ändern. Geht man davon aus, dass das frisch sedimentierte organische Material leicht abbaubar ist, so ändern sich in jedem Zeitschritt durch den Abbauprozess die Kohlenstoff-, Stickstoff- und Phosphor-Stoffflüsse im Sediment. Die Gleichung [26] für den mineralisierten Kohlenstofffluss erweitert sich somit für die 1. Schicht und die leicht abbaubare Fraktion wie folgt:

$$J_C(1) = k_{POC,1} * \theta_{POC}^{T-20} * (POC_1(1) * H_1^* + J_{POC_neu} * a_{H_1}) + k_{DOC,1} * \theta_{POC}^{T-20} * DOC_1(1) \quad [87]$$

$POC(1)_1$	Gehalt an leicht abbaubaren partikulären Kohlenstoffverbindungen in der aeroben (1.) Schicht [$g \cdot m^{-3}$]
$k_{POC,1}$	Abbaurrate der leicht abbaubaren partikulären Fraktion bei 20°C [d^{-1}]
θ_{POC}	Temperaturkoeffizient für $k_{POC,i}$ [-]

H_1^*	Schichtdicke der alt abgelagerten partikulären organischen Kohlenstoffverbindungen [m]
J_{POC_neu}	mittlerer Sedimentationsfluss an partikulärem organischen Kohlenstoff während der Simulation [$g \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$]
α_{H1}	Verhältnis der Schichtdicke der frisch abgelagerten partikulären organischen Kohlenstoffverbindungen zur Dicke der aeroben Schicht [-]
$k_{DOC,1}$	Abbaurrate der leicht abbaubaren gelösten Fraktion bei 20°C [d^{-1}]

In ähnlicher Weise erfolgen die Erweiterungen in Gleichung [27] für Stickstoff:

$$J_N(1) = k_{POC,1} * \theta_{POC}^{T-20} * (PON_1(1) * H_1^* + J_{PON_neu} * a_{H_1}) + k_{DOC,1} * \theta_{POC}^{T-20} * DOC_1(1) * f_{DOC_N} \quad [88]$$

mit

$PON(1)_1$	Gehalt an leicht abbaubaren partikulären Stickstoffverbindungen in der aeroben (1.) Schicht [$g \cdot m^{-3}$]
J_{PON_neu}	mittlerer Sedimentationsfluss an partikulärem organischen Stickstoff während der Simulation [$g \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$]
f_{DOC_N}	Kohlenstoff-Stickstoff-Verhältnis der gelösten organischen Kohlenstoffverbindungen

und Gleichung [28] für Phosphor:

$$J_P(1) = k_{POC,1} * \theta_{POC}^{T-20} * (POP_1(1) * H_1^* + J_{POP_neu} * a_{H_1}) + k_{DOC,1} * \theta_{POC}^{T-20} * DOC_1(1) * f_{DOC_P} \quad [89]$$

mit

$POP(1)_1$	Gehalt an leicht abbaubaren partikulären Phosphorverbindungen in der aeroben (1.) Schicht [$g \cdot m^{-3}$]
J_{POP_neu}	mittlerer Sedimentationsfluss an partikulärem organischen Phosphor während der Simulation [$g \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$]
f_{DOC_N}	Kohlenstoff-Phosphor-Verhältnis der gelösten organischen Kohlenstoffverbindungen

Das Verhältnis α_{H1} von Schichtdicke des frisch abgelagerten organischen Kohlenstoffs zur Dicke der aeroben Schicht als Maß für den Einfluss der frisch abgelagerten Kohlenstoffverbindungen auf die Stoffflüsse errechnet sich aus:

$$\alpha_{H_1} = \frac{H_{sed,orgC}}{H_1} \quad \alpha_{H_1} \leq 1 \quad [90]$$

Die Schichtdicke $H_{sed,orgC}$ der frisch abgelagerten Kohlenstoffverbindungen ergibt sich durch Aufsummieren des Zuwachses für jeden Zeitschritt aufgrund von Sedimentation und Abbau:

$$H_{sed,orgC} = \sum_{i=1}^{i=n} \left(\frac{POC_{Det,sed} + POC_{Phyto,sed} * \Delta t * Tiefe}{\rho_{org} * 1000} - H_{sed,orgC} * k_{POC,i} * \theta_{POC}^{T-20} \right) \quad [91]$$

$H_{sed,orgC}$	Schichtdicke der frisch abgelagerten Kohlenstoffverbindungen [m]
$POC_{Phyto,sed}$	pro Zeitschritt sedimentierter Phytoplankton-Kohlenstoff [$gC * m^{-3} * d^{-1}$]
$POC_{Det,sed}$	pro Zeitschritt sedimentierte Menge an Detritus-Kohlenstoff [$gC * m^{-3} * d^{-1}$]
Tiefe	Höhe der Wassersäule über dem Sediment am Berechnungspunkt [m]
Δt	Berechnungszeitschrittweite [d]
ρ_{org}	Dichte von organischem Material [$kg * m^{-3}$]
$k_{POC,i}$	Abbaurrate der leicht abbaubaren partikulären Fraktion bei 20°C [d^{-1}]
θ_{POC}	Temperaturkoeffizient für $k_{POC,i}$ [-]
T	Wassertemperatur [°C]

Der Sedimentationsfluss J_{POC_neu} des während der Simulation sedimentierenden partikulären organischen Kohlenstoffs errechnet sich als Mittelwert aus den einzelnen Zeitschritten jeweils bis zum aktuellen Simulationszeitpunkt:

$$J_{POC_neu} = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} (POC_{Phyto,sed} + POC_{Det,sed}) * Tiefe}{i * \Delta t} \quad [92]$$

J_{POC_neu}	mittlerer Sedimentationsfluss an partikulärem organischen Kohlenstoff während der Simulation [$gC * m^{-2} * d^{-1}$]
n	Anzahl der Zeitschritte
i	Laufvariable der Zeitschritte

in ähnlicher Weise erfolgt die Bestimmung des Sedimentationsflusses J_{PON_neu} für Stickstoff:

$$J_{PON_neu} = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} (PON_{Phyto,sed} + PON_{Det,sed}) * Tiefe}{i * \Delta t} \quad [93]$$

und Phosphor (J_{POP_neu}):

$$J_{POP_neu} = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} (POP_{Phyto,sed} + POP_{Det,sed}) * Tiefe}{i * \Delta t} \quad [94]$$

mit

$PON_{Phyto, sed}$	pro Zeitschritt sedimentierte Phytoplankton-Stickstoff [$gN \cdot m^{-3} \cdot \Delta t^{-1}$]
$PON_{Det, sed}$	pro Zeitschritt sedimentierte Menge an Detritus-Stickstoff [$gN \cdot m^{-3} \cdot \Delta t^{-1}$]
$POP_{Phyto, sed}$	pro Zeitschritt sedimentierte Phytoplankton-Phosphor [$gP \cdot m^{-3} \cdot \Delta t^{-1}$]
$POP_{Det, sed}$	pro Zeitschritt sedimentierte Menge an Detritus-Phosphor [$gP \cdot m^{-3} \cdot \Delta t^{-1}$]

Schließlich ergibt sich die Schichtdicke H_1^* der alt abgelagerten partikulären Kohlenstoffverbindungen aus:

$$H_1^* = H_1 - H_{sed, orgC} \quad H_1^* \geq 0 \quad [95]$$

4. Modellparameter

Bezeichnung	Dimension	Bedeutung	Wert in QSim (default)	Literatur
a_{ss}	-	Empirisch ermittelter Koeffizient zur Berechnung des Anteils partikulären organischen Materials im Sediment	16.5	ERMITTELT AUS MESSUNGEN IN SAAR UND HAVEL
$D_{O_2}, D_{NH_4}, D_{NO_3}$	$cm^2 \cdot d^{-1}$	Diffusionskoeffizienten für Sauerstoff, Ammonium und Nitrat, temperaturkorrigiert bei 20°C	1.57	DiTORO 2001
D_{PO_4}	$cm^2 \cdot d^{-1}$	Diffusionskoeffizient für Phosphat bei 20°C	0.47	BEAUDRAU 1997
$f_{C_O_2}$	$mgO_2 \cdot mgC^{-1}$	Sauerstoffverbrauch pro mg oxidiertem organischen Materials	2.67	B
$f_{CH_4_O_2}$	$mgO_2 \cdot mgCH_4^{-1}$	Sauerstoffverbrauch pro mg oxidiertem Methan	5.33	B
$f_{N_O_2}$	$gO_2 \cdot gNH_4-N^{-1}$	Sauerstoffverbrauch pro mg oxidiertem Ammonium	4.57	B
$f_{POC,1}$	-	Anteil der leicht abbaubaren C-Verbindungen am Gesamt-Depositionsfluss	0.65	DiTORO 2001
$f_{POC,2}$	-	Anteil der schwer abbaubaren C-Verbindungen am Gesamt-Depositionsfluss	0.15	DiTORO 2001
$f_{POC,3}$	-	Anteil der refraktären C-Verbindungen am Gesamt-Depositionsfluss	0.2	DiTORO 2001
f_{POM_C}	-	Kohlenstoffanteil des bereits abgelagerten Sediments	0.378	
f_{POM_N}	-	Stickstoffanteil des bereits abgelagerten Sediments	0.037	
f_{POM_P}	-	Phosphoranteil des bereits abgelagerten Sediments	0.0032	
F_{Si}	-	Proportionalitätsfaktor für die Umrechnung von J_{POC} in J_{PSi}	0.05	ERMITTELT AUS MESSUNGEN IN DER SAAR
k_{CH_4}	$m \cdot d^{-1}$	Reaktionsgeschwindigkeit für Methanoxidation	0.57	ROY & KNOWLES 1994

Bezeichnung	Dimension	Bedeutung	Wert in QSim (default)	Literatur
$K_{L0,1}$	$m \cdot d^{-1}$	Massentransferkoeffizient zwischen dem Wasserkörper und Schicht 1	B	DiTORO 2001
$K_{L1,2}$	$m \cdot d^{-1}$	Massentransferkoeffizient zwischen Schicht 1 und Schicht 2	B	DiTORO 2001
KMO_NH4	$\frac{g O_2}{m^3} \cdot m^{-1}$	Halbsättigungskonstante für die Sauerstoffabhängigkeit der Nitrifikation	0.37	DiTORO 2001
KMO_NO3	$\frac{g O_2}{m^3} \cdot m^{-1}$	Halbsättigungskonstante für die Sauerstoffabhängigkeit der Denitrifikation	0.26	BOUDREAU 1996
KM_PSi	$g \cdot m^{-3}$	Halbsättigungskonstante für die Lösungsrate des partikulären Silikats	50	DiTORO 2001
$k_{NH4,0}$	$m \cdot d^{-1}$	Nitrifikationsgeschwindigkeit bei 20°C und optimalen Sauerstoffbedingungen	0.16 – 0.26 0.23*	Literaturauswertung, eigene Untersuchungen
$k_{NO3,0}$	$m \cdot d^{-1}$	Denitrifikationsgeschwindigkeit bei 20°C und einem Sauerstoffgehalt von 0 mg/l	0.41 – 0.88 0.61*	Literaturauswertung, eigene Untersuchungen
KPNO3	$\frac{g NO_3-N}{m^3}$	Halbsättigungskonstante für die Nitratabhängigkeit der Phosphoradsorption	0.4	CAI ET AL. 2010
KPO2	$\frac{g O_2}{m^3}$	Halbsättigungskonstante für die Sauerstoffabhängigkeit der Phosphoradsorption	0.25	CAI ET AL. 2010
$k_{POC,1}$	d^{-1}	Abbaurrate der leicht abbaubaren C-Verbindungen	0.035	DiTORO 2001
$k_{POC,2}$	d^{-1}	Abbaurrate der schwer abbaubaren C-Verbindungen	0.0018	DiTORO 2001
$k_{POC,3}$	d^{-1}	Abbaurrate der refraktären C-Verbindungen	0	DiTORO 2001
$k_{Si,0}$	d^{-1}	Lösungsrate von partikulärem Silikat bei 20°C und optimalen Bedingungen	0.03	ERMITTELT AUS MESSUNGEN IN DER SAAR
$POC_{1,R}$	$gC \cdot kg^{-1}$	Referenzkonzentration an leicht abbaubaren partikulären organischen Kohlenstoffverbindungen	0.1	DiTORO 2001
θ_{CH4}	-	Temperaturkoeffizient für Methanoxidationsgeschwindigkeit	1.08	DiTORO 2001
θ_D	-	Temperaturkoeffizient für den Diffusionskoeffizienten	1.08	DiTORO 2001

Bezeichnung	Dimension	Bedeutung	Wert in QSim (default)	Literatur
θ_{misch}	-	Temperaturkoeffizient für Bioturbation	1.12	DiTORO 2001
θ_{NH_4}	-	Temperaturkoeffizient für Nitrifikationsgeschwindigkeit	1.12	DiTORO 2001
θ_{NO_3}	-	Temperaturkoeffizient für Denitrifikationsgeschwindigkeit	1.08	DiTORO 2001
θ_{POC}	-	Temperaturkoeffizient für DOC – und POC-Abbaurate	1.14	DiTORO 2001
θ_{Si}	-	Koeffizient für die Temperaturabhängigkeit von $k_{\text{Si},0}$	1.1	DiTORO 2001
π_{Si}	$\text{dm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$	Partitions- (Verteilungs-) Koeffizient von Silikat	0.7	ERMITTELT AUS MESSUNGEN IN DER SAAR
ρ_{anorg}	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	Dichte von anorganischem Sediment	2600	DE BEER ET AL. 1991
ρ_{org}	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	Dichte von organischem Sediment	1200	DE BEER ET AL. 1991
$\omega_{\text{misch},0}$	$\text{m} \cdot \text{d}^{-1}$	Vermischungsgeschwindigkeit des partikulären organischen Materials durch Bioturbation ohne Berücksichtigung der organischen Belastung und des Sauerstoffgehalts	0,00012	DiTORO 2001
ω_{sed}	$\text{m} \cdot \text{d}^{-1}$	Burialgeschwindigkeit	B	GLEICHUNG [86]

B: wird im Modell berechnet, * Mittelwert

5. Literatur

- Belmont, M.A., White, & Reddy, K.R.: Phosphorus sorption and potential phosphorus storage in sediments of Lake Istokpoga and the upper chain of lakes, Florida, USA. – *Journal of Environmental Quality* 38, S. 987-996 (2009)
- Boudreau, B.P. & Joergensen, B.B.: *The benthic boundary layer. Transport processes and biogeochemistry*, Oxford University Press. London (2001)
- Boudreau, B.P.: A method-of-lines code for carbon and nutrient diagenesis in aquatic sediments. – *Computers & Geosciences*, 22 (5), S. 479-496 (1996)
- Boudreau, B.P.: *Diagenetic models and their implementation*. – Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, ISBN 3-540-61125-8 (1997)
- Boynton, W.R., Barnes, J.M., Weaver, B.J. & Sampou, P.: Sediment-water fluxes and sediment analyses in Chesapeake Bay: tidal fresh Potomac River and Maryland main stem. – U.S Army Corps of Engineers, Contract Report W-96-1 (1996)
- CAI, W.J., LUTHER III, G.W., CORNWELL, J.C. & GIBLIN, A.E.: Carbon cycling and the coupling between proton and electron transfer reactions in aquatic sediments in Lake Champlain. – *Aquatic Geochemistry*, 16(3), S. 421-446 (2010)
- Clavero, V., Izquierdo, J.J., Fernández, J.A. & Niell, F.X.: Seasonal fluxes of phosphate and ammonium across the sediment-water interface in a shallow small estuary (Palmones River, southern Spain). – *Marine Ecology Progress Series* 198, S.51-60 (2000)
- Conley, D.J. & Schelske, C. L.: Processes controlling the benthic regeneration and sedimentary accumulation of biogenic silica in Lake Michigan. – *Archiv für Hydrobiologie*, Stuttgart, 116(1), S. 23-43 (1989)
- Danen-Louwerse, H., Lijklema, L. & Coenraats, M.: Iron content of sediment and phosphate adsorption properties. – *Hydrobiologia* 253, S. 311-317 (1993)
- de Beer, D., Sweerts, J-P.R.A. & van den Heuvel, J.C.: Microelectrode measurement of ammonium profiles in freshwater sediments. – *FEMS Microbiology Letters* 86, S. 1-6 (1991)
- DiToro, D.M: *Sediment flux modelling*. – Wiley-Interscience, New York (2001)
- Frenzel, P., Thebrath, B. & Conrad, R.: Oxidation of methane in the oxic surface layer of a deep lake sediment (Lake Constance). – *FEMS Microbiology Ecology* 73, S. 149-158 (1990)
- Higashino, M. & Stefan, H.: Velocity pulse model for turbulent diffusion from flowing water into a sediment bed. – *Journal of Environmental Engineering* 134, S. 550-560 (2008)

- Huanxin, W., Presley, B.J. & Velinsky, D.J.: Distribution and sources of phosphorus in tidal river sediments in the Washington, DC, Area. – *Environmental Geology* 30, S. 224-230 (1997)
- Huttunen, J.T., Väisänen, T.S., Hellsten, S.K. & Martikainen, P.J.: Methane fluxes at the sediment-water interface in some boreal lakes and reservoirs. – *Boreal Environment Research* 11, S. 27-34 (2006)
- Istvánovics, V., Herodek, S. & Szilágyi, F.: Phosphate adsorption by different sediment fractions in Lake Balaton and its protecting reservoirs. – *Water Research* 23, S. 1357-1366 (1989)
- Jensen, H.S., Kristensen, P. Jeppesen, E. & Skytthe, A.: Iron:phosphorus ratio in surface sediment as an indicator of phosphate release from aerobic sediments in shallow lakes. - *Hydrobiologia* 235/236, S. 731-743 (1992)
- Kamatani, A. & Riley, J.P.: Rate of dissolution of diatom silica walls in seawater. - *Marine Biology* 55, S. 29-35 (1979)
- Krom, M.D & Berner, R.A.: The diagenesis of phosphorus in a nearshore marine sediment. - *Geochimica et Cosmochimica Acta* 41, S. 207-216 (1981)
- Kuivila, K.M, Murray, J.W. & Devol, A.H.: Methane cycling in the sediments of Lake Washington. – *Limnology and Oceanography* 33, S. 571-581 (1988)
- Lopez, P., Lluch, X., Vidal, M. & Morguí, J.A.: Adsorption of phosphorus on sediments of the Balearic Islands (Spain) related to their composition. - *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 42, S. 185-196 (1996)
- Mackin, J.E. & Aller, R.C.: Ammonium adsorption in marine sediments. - *Limnology and Oceanography* 29, S. 250-257 (1984)
- Maksymowska-Brossard, D. & L'Houmeau, C.: Seasonal variability of benthic ammonium release in the surface sediments of the Gulf of Gdańsk (southern Baltic Sea). - *Oceanologia* 43, S. 113-136 (2001)
- Maughan, J: Relationship between macrobenthic infauna and organic carbon. - Ph.D. thesis, Graduate School of Oceanography, University of Rhode Island, Kingston, RI. (1986)
- Moriasi, D.N., Arnold, J.G, Van Liew, M.W., Bingner, R.L., Harmel, R.D. & Veith, T.L.: Model evaluation guidelines for systematic quantification of accuracy in watershed simulations. – *Transactions of the American Society of Agricultural and Biological Engineers (ASABE)* 50, S. 885-900 (2007)
- Nield, D.A. & Bejan, A.: *Convection in porous media.* - Springer, New York (2006)
- Nielsen, K., Risgaard-Petersen, N., Sømod, B., Rysgaard, S. & Bergø, T.: Nitrogen and phosphorus retention estimated independently by flux measurements and dynamic modelling in the estuary, Randers Fjord, Denmark. - *Marine Ecology Progress Series*, 219, S.25-40 (2001)

- Novak, J.M. & Watts, D.W.: Phosphorus sorption by sediments in a southeastern coastal plain in-stream wetland. – *Journal of Environmental Quality*, 35, S. 1975-1982 (2006)
- Qsim: QSim - das Gewässergütemodell der BfG. Ein Instrument zur Simulation und Prognose des Stoffhaushalts und der Planktondynamik in Fließgewässern. Bundesanstalt für Gewässerkunde, Koblenz,. <http://bibliothek.bafg.de/dokumente/QSIM.pdf>. Kurzinformation 4 Seiten (2012)
- Redshaw, C.J., Mason, C.F. Hayes, C.R. & Roberts, R.D.: Factors influencing phosphate exchange across the sediment-water interface of eutrophic reservoirs. *Hydrobiologia* 192, S. 233-245 (1990)
- Roy, R. & Knowles, R.: Effects of methane metabolism on nitrification and nitrous oxide production in polluted freshwater sediment. – *Applied and Environmental Microbiology*, S. 3307-3314 (1994)
- Smits, J.G.C. & van der Molen, D.T.: Application of switch, a model for Sediment-water exchange of nutrients, to Lake Veluwe in the Netherlands. – *Hydrobiologia* 253, S.281-300 (1993)
- Sweerts J.-P.R.A., Bär-Gilissen, M.-J., Cornelese, A.A. & Cappenberg, Th.E.: Oxygen-consuming processes at the profundal and littoral sediment-water interface of a small meso-eutrophic lake (Lake Vechten, the Netherlands). – *Limnology and Oceanography*, 36(6), S. 1124-1133 (1991)
- Trimmer, M. Nedwell, D.B., Sivyer, D.B. & Malcolm, S.J.: Nitrogen fluxes through the lower estuary of the river Great Ouse, England: the role of the bottom sediments. – *Marine Ecology Progress Series* 163, S.109-124 (1998)
- Wang, Y. & Van Cappellen, P.: A multicomponent reactive transport model of early diagenesis: application to redox cycling in coastal marine sediments. - *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60, S.2993-3014 (1996)
- Wijsman, J.W.M. Herman, P.M.J., Middelburg, J.J. & Soetaert, K.: A Model of early diagenetic processes in sediments of the continental shelf of the Black Sea. – *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 54, S.403-421 (2002)
- Zimmerman, A.R. & Benner, R.: Denitrification, nutrient regeneration and carbon mineralization in sediments of Galveston Bay, Texas, USA. – *Marine Ecology Progress Series* 114, S.275-288 (1994)
- Zhou, A., Tang, H. & Wang, D.: Phosphorus adsorption on natural sediments: Modeling and effects of pH and sediment composition. – *Water Research* 39, S. 1245-1254 (2005)

6. Anhang

6.1. Lösung eines linearen Systems von zwei Gleichungen mit zwei Unbekannten

Die Lösung eines Systems von 2 Gleichungen mit 2 Unbekannten kann mit Hilfe der Determinantenmethode (Cramersche Regel) erfolgen. Ausgangspunkt für die Cramersche Regel ist stets ein lineares Gleichungssystem mit genauso vielen Gleichungen wie Unbekannten. Man spricht hierbei von einem quadratischen linearen Gleichungssystem. Dieses System muss zusätzlich eindeutig lösbar sein, was sich am einfachsten überprüfen lässt, indem man die Determinante der Koeffizientenmatrix berechnet. Ist diese von null verschieden, ist die Voraussetzung erfüllt.

Rechenvorschrift:

Gegeben sind die Gleichungen:

$$a_{11} * X_1 + a_{12} * X_2 = b_1$$

$$a_{21} * X_1 + a_{22} * X_2 = b_2$$

Nach der Cramerschen Regel errechnet sich die Lösung des Gleichungssystems wie folgt:

$$\frac{\begin{vmatrix} b_1 & a_{12} \\ b_2 & a_{22} \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{vmatrix}} = X_1$$

$$\frac{\begin{vmatrix} b_1 & a_{11} \\ b_2 & a_{21} \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{vmatrix}} = X_2$$

Die Berechnung der Determinanten:

$$X_1 = \frac{a_{22} * b_1 - a_{12} * b_2}{a_{11} * a_{22} - a_{12} * a_{21}}$$

$$X_2 = \frac{a_{11} * b_2 - a_{21} * b_1}{a_{11} * a_{22} - a_{12} * a_{21}}$$

Aus den Gleichungen [39] und [40] des Nitratbeispiels ergeben sich die einzelnen Koeffizienten zu:

$$a_{11} = -K_{L1,2} + K_{L0,1} - \sqrt{k_{NO_3} * K_{L0,1}}$$

$$a_{12} = K_{L1,2}$$

$$b_1 = -K_{L0,1} * NO_3(0) - \frac{k_{NH_4}^2}{K_{L0,1}} * NH_4(1)$$

$$a_{21} = K_{L1,2}$$

$$a_{22} = -K_{L1,2} - k_{NO_3}$$

$$b_2 = 0.0$$

6.2. Partitionskoeffizient für Ammonium

BfG-1843

Im Modell kann der Partitionskoeffizient für Ammonium π_{NH_4} entweder vorgegeben oder mit der Formel von MACKIN & ALLER (1984) (s.u.) berechnet werden. Die Tabelle zeigt gemessene Partitionskoeffizienten von Saar-, Weser- und Ems sedimenten.

Gemessene Partitionskoeffizienten für Ammonium

π_{NH_4} [$\text{dm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$]	Herkunft
6.6 - 10.6	Mittelwert aus Saarsedimentkern (0-120cm); km 19.5; 12.12.1995
10.5	Mittelwert aus Saarsedimentkern (0-120cm); km 19.0; 12.12.1995
3.7	Ems, Veenhusen; Oberfläche 16.10.1997
3.7	Mittelweser, Dörverden, Kern (0-70cm); 27.10.1998
4.3	Saar, km 34.1; Okt. 1997

Berechnung des Partitionskoeffizienten

Eine Möglichkeit, den Partitionskoeffizienten für Ammonium zu berechnen, geben MACKIN & ALLER (1984) an:

$$K^* = K * \frac{\phi}{(1 - \phi) * \rho_s}$$

K^* Verhältnis von adsorbiertem Ammonium in $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ TG zur Porenwasserkonzentration in $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ (Partitionskoeffizient) [$\text{dm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$]

K Dimensionsloser linearer Adsorptionskoeffizient

ϕ Porosität $V_{\text{Porenwasser}}/V_{\text{Sediment}}$ [$\text{dm}^3 \cdot \text{dm}^{-3}$]

ρ_s Dichte des Sediments [$\text{kg} \cdot \text{dm}^{-3}$]

K kann mit 1.3 angenommen werden (MACKIN & ALLER (1984), WIJSMAN ET AL. (2002)).

6.3. Porosität des Sediments

Die Porosität ϕ lässt sich aus dem Anteil an partikulärem organischem Material POM im Sediment abschätzen:

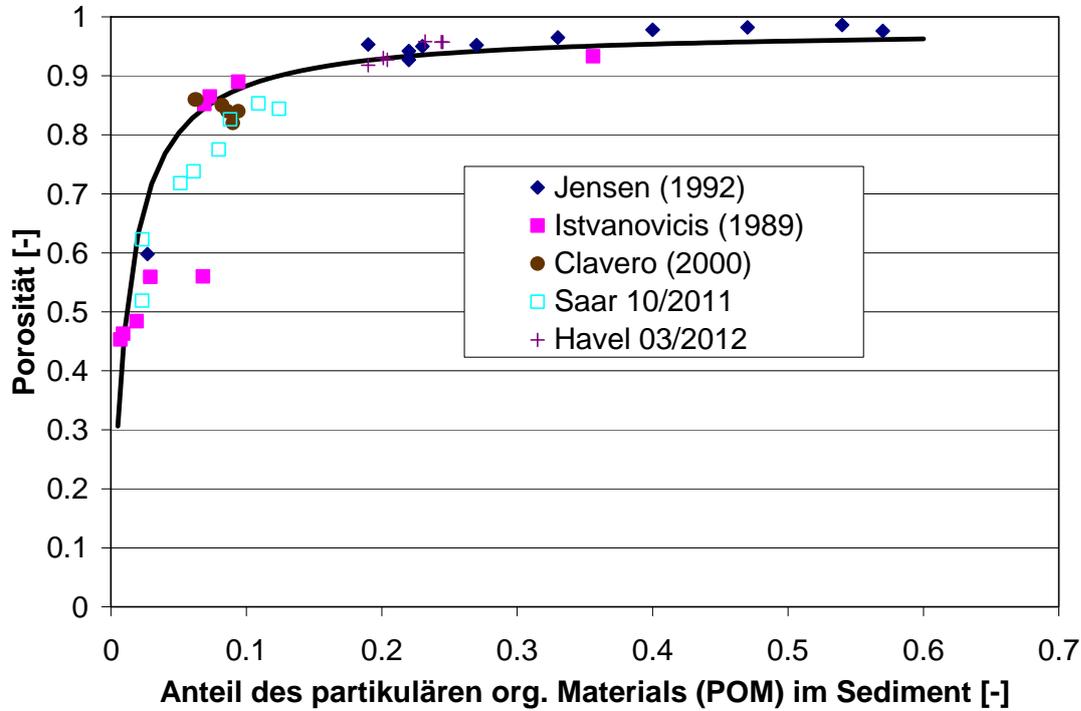


Abbildung 11: Porosität in Abhängigkeit vom POM-Anteil im Sediment

Wenn die Porosität von den Autoren nicht direkt angegeben wurde, erfolgte eine Berechnung aus dem Trockenanteil der Sedimentproben nach:

$$\phi = \frac{\frac{M_{H_2O}}{\rho_{H_2O}}}{\frac{M_{H_2O}}{\rho_{H_2O}} + \frac{M_S}{\rho_S}}$$

- ϕ Volumenanteil von Wasser im Sediment [$\text{dm}^3 \cdot \text{dm}^{-3}$]
- M_{H_2O} Massenanteil des Wassers [%]
- M_S Massenanteile der Trockenmasse des Sediments [%]
- ρ_{H_2O} Dichte des Wassers ($\text{kg} \cdot \text{dm}^{-3}$)
- ρ_S Dichte des Sediments [$\text{kg} \cdot \text{dm}^{-3}$]

Die Ausgleichskurve in Abbildung 11 lautet:

$$\phi = 0.98 \cdot \frac{POM}{POM + 0.011} \quad \text{für } \phi > 0.29$$

Dieser Berechnungsansatz gilt für die aerobe Schicht. Da die Porosität einer Tiefenabhängigkeit unterliegt, wird vereinfacht nach DiTORO (2001) für die anaerobe Schicht ein Wert für die Porosität angenommen von:

$$\phi_2 = \phi_1 - 0.05$$

6.4. Vergleich Messung/Rechnung

In Saar und Havel wurden mittels Benthoskammern Messungen des Sedimentfluxes durchgeführt. Benthoskammern sind abgeschlossene Behälter, die für bis zu zwei Wochen auf dem Sediment verbleiben und somit eine *in situ* Fluxbestimmung ermöglichen (Abbildung 9).

In Abbildung 12 bis Abbildung 15 sind die in verschiedenen Gewässern gemessenen NH_4 -, NO_3 -, P- und O_2 -Flüsse in bzw. aus dem Sediment den mit dem hier beschriebenen Sediment-Modul berechneten Stoffflüssen gegenübergestellt. Die in die Abbildungen eingezeichnete Linie zeigt das ideale Verhältnis zwischen berechneten und gemessenen Werten. Als Maß für die Güte der Modellergebnisse wird die mittlere prozentuale Abweichung (MPABW) von dieser Ideallinie herangezogen (MORIASI ET AL. (2007)):

$$MPABW = \frac{\sum_{i=1}^{i=m} (Y_i^{mess} - Y_i^{mod}) * 100}{\sum_{i=1}^{i=m} Y_i^{mess}} \quad [96]$$

mit m der Anzahl der Wertepaare, Y_i^{mess} den gemessenen Werten und Y_i^{mod} den Modellwerten.

Dabei bedeutet der Wert 0 für MPABW eine optimale Anpassung, Werte kleiner 0 eine Überschätzung, Werte größer 0 eine Unterschätzung durch das Modell. Der gemessene Sauerstofffluss vom Wasserkörper in das Sediment hinein wird demnach vom Sediment-Modul am besten wiedergegeben (Abbildung 15). Der Phosphor- und Ammoniumfluss aus dem Sediment heraus sowie der Nitratfluss in das Sediment werden vom Sediment-Modul in ihrer Höhe unterschätzt (Abbildung 12, Abbildung 13, Abbildung 14). Insgesamt gibt das Sediment-Modul die Messwerte gut wieder, unterschätzt aber in der Tendenz die Intensität der Stoffflüsse.

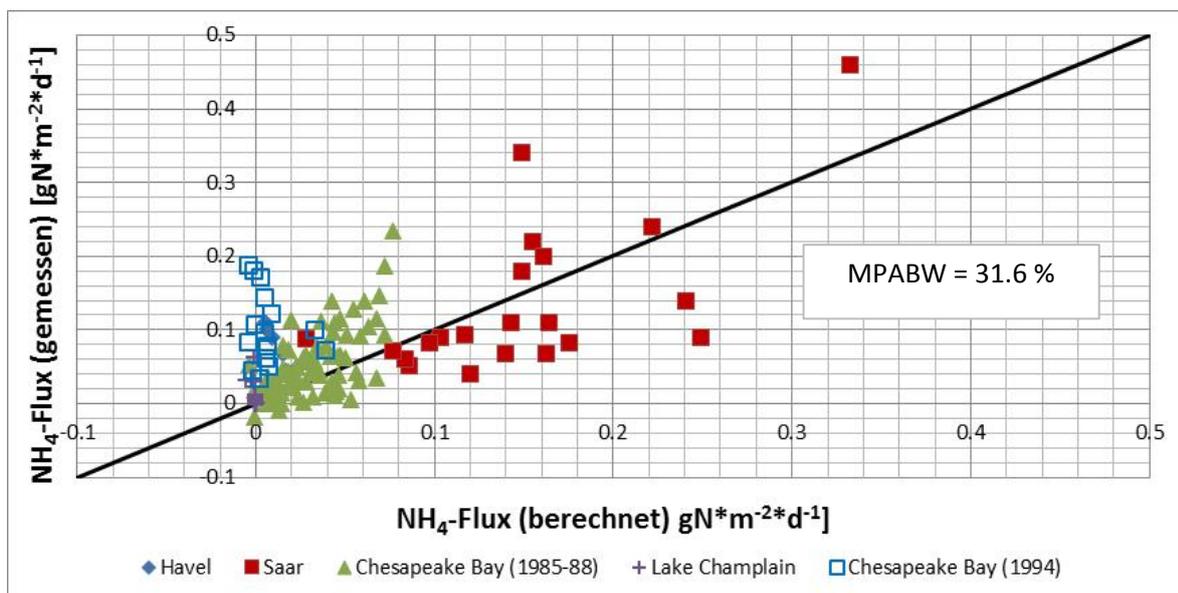


Abbildung 12: Vergleich der gemessenen und berechneten Ammonium-Flüsse

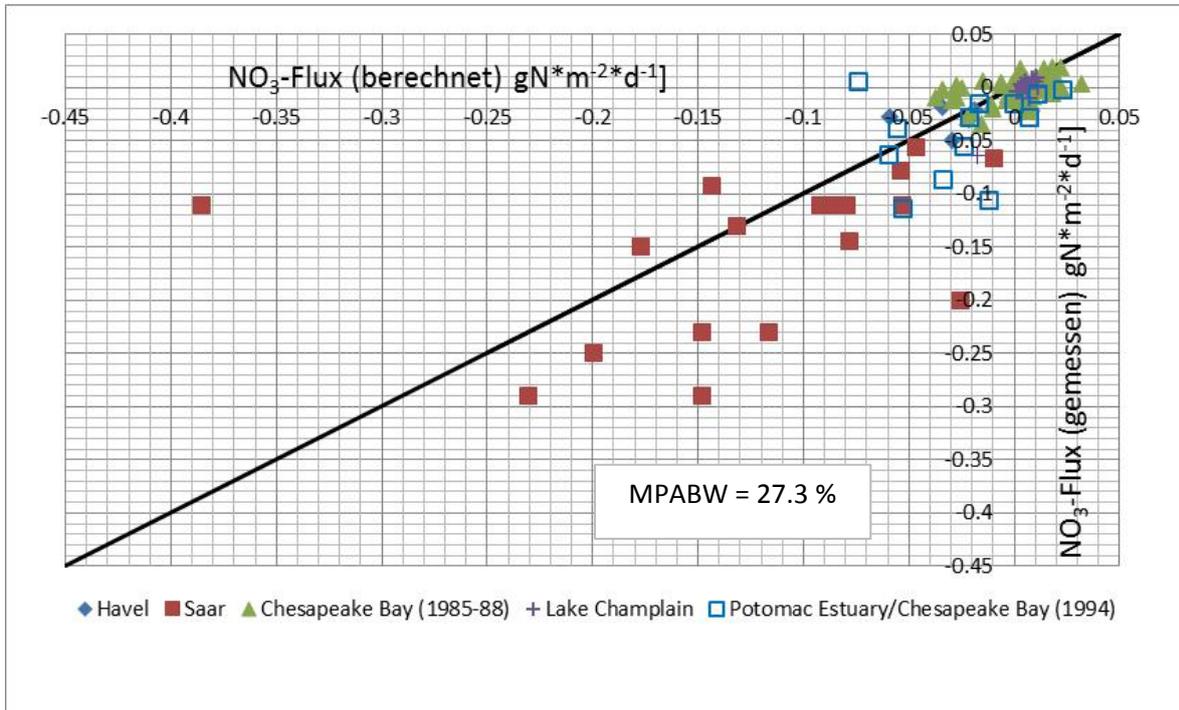


Abbildung 13: Vergleich der gemessenen und berechneten Nitrat-Flüsse

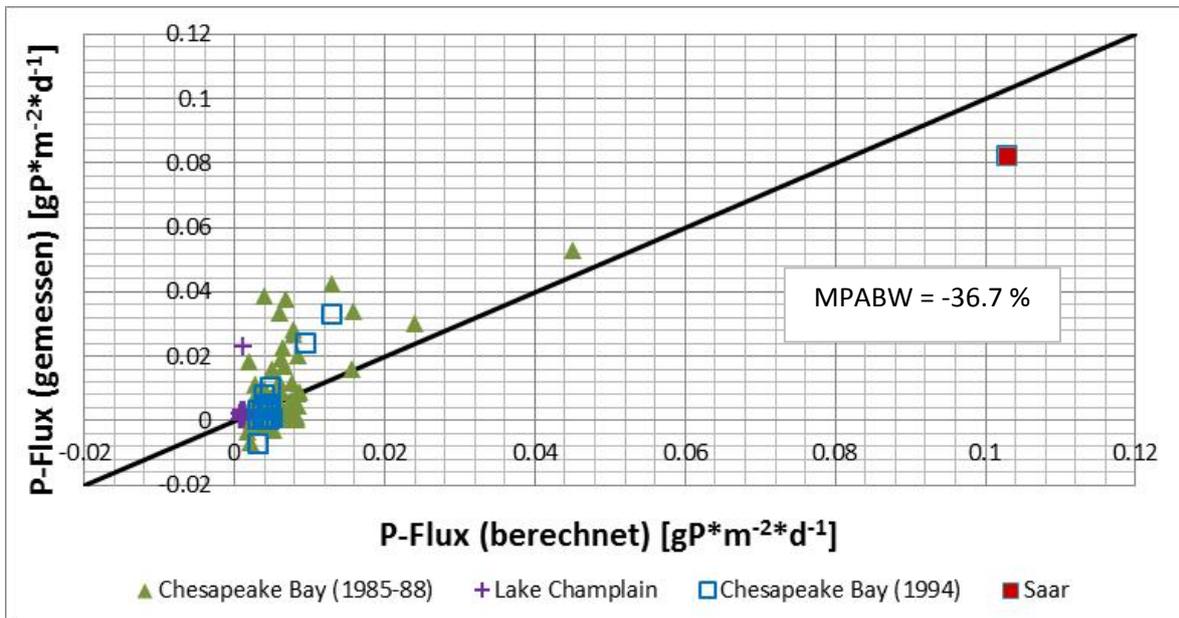


Abbildung 14: Vergleich der gemessenen und berechneten Phosphor-Flüsse

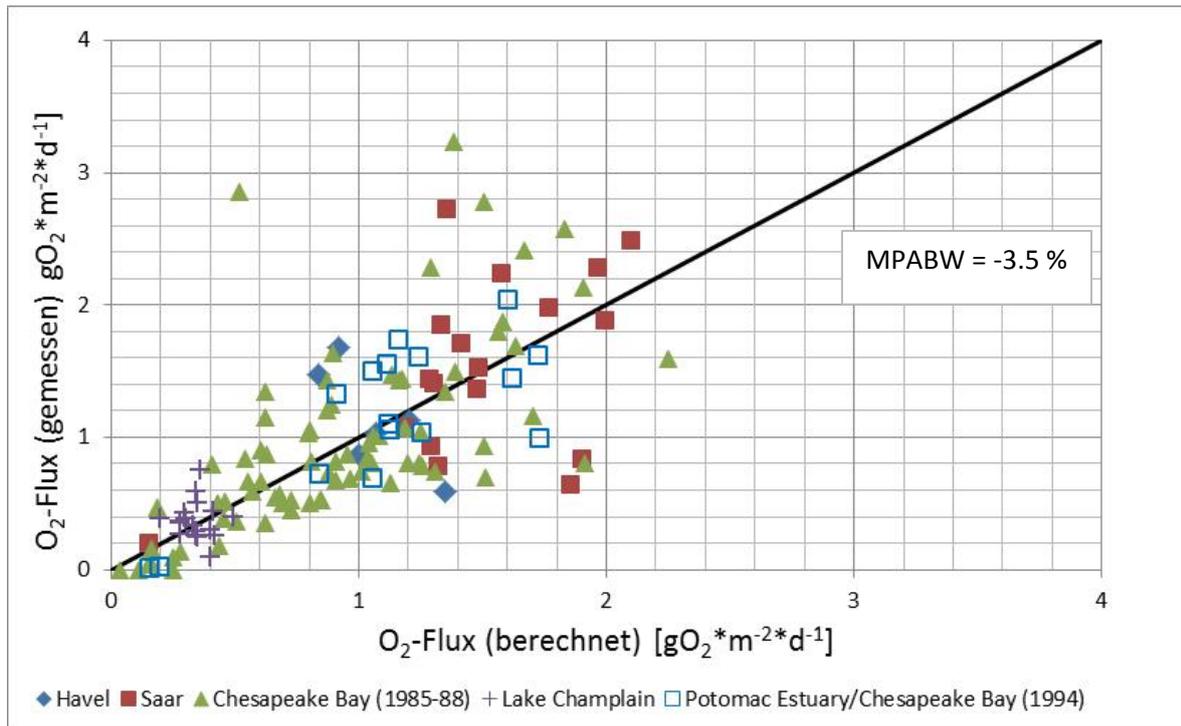


Abbildung 15: Vergleich der gemessenen und berechneten Sauerstoff-Flüsse

Chesapeake Bay (1985-88): DiTORO (2001)

Lake Champlain: DiTORO (2001)

Chesapeake Bay (1994): BOYNTON ET AL. (1996)

Saar, Havel: eigene Untersuchungen mittels Benthoskammer