4. Gasaustausch

4.1 Lösungsgleichgewicht von Gasen im Wasser

Das Lösungsgleichgewicht zwischen der Gas- und Wasserphase einer Substanz i wird durch das dimensionslose Verhältnis

$$(4.1) \quad K_H^i = \frac{C_G^i}{C_W^i} \quad \begin{array}{l} C_S^i : \text{Konzentration der Substanz } i \text{ im Wasser} \\ C_G^i : \text{Konzentration der Substanz } i \text{ in der Gasphase} \end{array}$$

charakterisiert. Ist C_G^i eine molare Konzentration, so kann sie mit dem Gesetz von Dalton mit dem Partialdruck der Substanz (p^i) in Beziehung gesetzt werden:

$$(4.2) \quad \frac{m^i}{V} = C_G^i = \frac{p^i}{R \cdot T}, \quad [\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}]$$

m^i : Molbruch der Substanz i

Aus (4.1) und (4.2) folgt das Gesetz von Henry (Henry Koeffizient H_C^i)

$$(4.3) \quad p^i = H_C^i \cdot C_S^i \quad \text{mit } H_C^i = R \cdot T \cdot K_H^i$$

$K_H^i = H_C^i / (R \cdot T)$ ist der sog. dimensionslose Henry Koeffizient [-].

Die Gleichgewichtskonzentration eines Gases im Wasser wird oft auch mit der inversen Beziehung

$$(4.4) \quad C_S^i = \lambda^i \cdot p^i, \quad \lambda^i = \frac{1}{H_C^i}$$

beschrieben. Der Gleichgewichtskoeffizient λ^i sinkt mit steigender Temperatur.

Einheiten:

Im metrischen System

$$\lambda^i: (\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}) \cdot \text{Pa}^{-1} \text{ oder } (\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}) \cdot \text{Pa}^{-1}$$

Entsprechend

$$H_C^i: \text{Pa} \cdot (\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})^{-1} \text{ oder } \text{Pa} \cdot (\text{mol} \cdot \text{m}^{-3})^{-1}$$

In Tabellen gebräuchlicher sind aber

$$\lambda^i: (\text{g} \cdot \text{l}^{-1}) \cdot \text{atm}^{-1} \text{ oder } (\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}) \cdot \text{atm}^{-1}$$

$$H_c^i: \text{atm} \cdot (\text{mol} \cdot \text{m}^{-3})^{-1} \text{ oder } \text{atm} \cdot (\text{mol} \cdot \text{l}^{-1})^{-1}$$

Umrechnung $1 \text{ atm} = 1.014 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ (vgl. Kap. 1.6)

In Tab. 4.1 sind die Gleichgewichtskoeffizienten λ^i für einige der für den See wichtigen Gase aufgeführt. Beachte, dass für reaktive Gase die Gleichgewichtskonzentration nicht ein direktes Mass für die im Wasser speicherbare Menge dieses Gases darstellt. Zum Beispiel steht das im Wasser gelöste CO_2 via rasche Gleichgewichtsreaktionen mit H_2CO_3 , HCO_3^- (Bikarbonat) und CO_3^{2-} (Karbonat) in Verbindung, so dass im Gleichgewicht mit der Atmosphäre die totale CO_2 -Konzentration im Wasser, $\Sigma\text{CO}_2 = (\text{CO}_2)_{\text{gel}} + \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$, auch noch von pH und Alkalinität des Wassers abhängt. Ähnlich verhält es sich bei Ammoniak (NH_3) und Sulfid (H_2S), welche beim typischen pH unserer Gewässer hauptsächlich als Ammonium (NH_4^+) bzw. HS^- vorliegen.

Auf Meereshöhe beträgt der totale Luftdruck im Mittel $p_0 = 760 \text{ Torr} (= 1 \text{ atm})$. Der Partialdruck von O_2 beträgt 21.0% ($159.6 \text{ Torr} = 0.210 \text{ atm}$), derjenige von N_2 78.0% ($592.8 \text{ Torr} = 0.780 \text{ atm}$). Die Abnahme des Luftdruckes (und - in erster Näherung - auch der Partialdrucke) berechnet sich aus der Barometerformel (h: Meereshöhe in m).

$$(4.5) \quad p(h) = p_0 \cdot e^{\left(-\frac{h}{8300}\right)}, \text{ Barometerformel}$$

Tabelle 4.1: Löslichkeitskoeffizienten λ^i einiger Gase im Wasser
in $(\text{g} \cdot \text{l}^{-1}) \cdot \text{atm}^{-1}$ *)

T (°C)	O ₂	N ₂	CO ₂	H ₂ S	CH ₄	NH ₃
0	0.0695	0.0294	3.35	7.07	0.0396	895
5	0.0607	0.0260	2.77	6.00	0.0341	774
10	0.0537	0.0231	2.32	5.11	0.0296	684
15	0.0480	0.0209	1.97	4.41	0.0260	603
20	0.0434	0.0190	1.69	3.85	0.0232	529
25	0.0393	0.0175	1.45	3.38	0.0209	471

*) Nach Lange's Handbook of Chemistry, McGraw-Hill, 1979. Die Werte geben die Gleichgewichtskonzentration des Gases im Wasser, wenn Gasdruck und Wasserdampfdruck zusammen $760 \text{ Torr} = 1 \text{ atm}$ betragen.

Die Gleichgewichtskonzentration für O_2 und N_2 mit Luft in 400 m ü. Meer ist in Abb. 4.1 dargestellt.

Der Dampfdruck des Wassers ist:

Temperatur (°C)	0	5	10	15	20	25
Dampfdruck (atm 10 ⁻³)	6.1	8.6	12.1	16.8	23.0	31.2

Abb. 4.1 Gleichgewichtskonzentration von N₂ und O₂ bei einem Luftdruck von 723 Torr (entspricht mittlerem Luftdruck in 400 m über Meer)

Infolge des hydrostatischen Drucks des Wassers nimmt die potentielle Gleichgewichtskonzentration der Gase mit zunehmender Seetiefe zu. Das Auftreten von Gasblasen als Folge von chemischer oder biologischer Gasproduktion (z.B. O₂-Produktion durch Photosynthese bzw. CO₂- oder CH₄-Produktion durch den Abbau von organischem Material) hängt von der Konzentration **aller** gelösten Gase ab. Ein Beispiel ist in Tab. 4.2 gegeben.

Tabelle 4.2: Die Entstehung von Gasblasen als Folge von Uebersättigung

Die Entstehung von Gasblasen hängt im Prinzip von der Konzentration **aller** im Wasser gelösten Stoffe ab. Praktisch spielen aber nur die flüchtigen Stoffe (die Gase) eine Rolle.

Gleichgewichtspartialdruck für Gas i mit Konzentration C^i und Löslichkeit λ^i

$$(1) \quad p^i = \frac{C^i}{\lambda^i}$$

Falls $\sum p_i > p(z)$ ist, können Blasen entstehen; andernfalls verschwinden bereits vorhandene Blasen. Dabei ist

$$(2) \quad \begin{aligned} p(z) &= p_0 + \alpha z \quad (\text{in situ-Druck}) \\ p_0 &= \text{Luftdruck an Wasseroberfläche} \\ z &= \text{Wassertiefe} \\ \alpha &= g\rho = 0.0981 \text{ bar m}^{-1} = 0.0968 \text{ atm m}^{-1} \end{aligned}$$

Beispiel: In 10 m Wassertiefe eines auf Meereshöhe gelegenen Sees ist bei einer Wassertemperatur von 10°C O₂ völlig aufgebraucht; statt dessen hat die anaerobe Mineralisation zu einer Methankonzentration von 35 mg · l⁻¹ geführt.

Die N₂-Konzentration beträgt 0.020 g · l⁻¹ (Gleichgewicht an der Seeoberfläche bei T = 5°C). Entstehen Methan-Blasen?

Antwort: Totaler *in situ*-Druck: **p(10 m) = 1.968 atm**

Aus Tab. 4.1 folgt:	
Partialdruck N ₂	0.780 atm
Gleichgewichtsdruck CH ₄	1.182 atm
Spurengase	0.01 atm
Totaler Gasdruck	1.972 atm

Die Methan-Konzentration ist knapp beim Gleichgewicht. Beachte, dass bei gleichen Verhältnissen in kleinerer Wassertiefe spontan CH₄-Blasen entstehen. Wäre zudem in 10 m Tiefe noch O₂ vorhanden, wäre Methan ebenso übersättigt.

4.2 Theorie des Gasaustausches: Ein-Schicht Modell

Vorbemerkung: In diesem und den folgenden Abschnitten wird der auf die Substanz hinweisende Index i weggelassen.

Für chemisch nicht dissoziierende Substanzen mit grossem Henry Koeffizienten H_C (z.B. O_2 , N_2) kann der Gasaustausch zwischen Wasser und Luft in der Form

$$(4.6) \quad F = v_{\text{tot}} (C - C_S)$$

geschrieben werden. Dabei ist

F:	Flux des Gases vom Wasser in die Luft	$[M \cdot L^2 \cdot T^{-1}]$
C:	Gaskonzentration im Wasser	$[M \cdot L^{-3}]$
C_S :	Gleichgewichtskonzentration des Gases	$[M \cdot L^{-3}]$
v_{tot} :	Wasser/Luft-Austauschgeschwindigkeit	$[L \cdot T^{-1}]$

Für die Austauschgeschwindigkeit v_{tot} existieren verschiedene physikalische Modelle:

Im **Oberflächenfilm-Modell** wird angenommen, die Phasengrenze an der Wasseroberfläche werde durch sog. stagnierende Grenzschichten gebildet, in welchen nur molekulare Diffusion möglich ist. Wie noch im einzelnen gezeigt wird, ist für Substanzen mit grossem Henry Koeffizient der Transport durch die Gas-Grenzschicht rasch. Daher unterscheidet sich der Partialdruck des Gases an der Wasseroberfläche nicht wesentlich von demjenigen in höheren Luftschichten. Im Wasser hingegen stellt der Oberflächenfilm der entscheidende "Transfer-Widerstand" des Gasaustausches dar. Es bildet sich sehr rasch eine stationäre Konzentrationsverteilung im Film, welche linear von der Gleichgewichtskonzentration C_S zur Wasserkonzentration C verläuft (Abb. 4.2.a). Für den diffusiven Transport folgt also nach dem 1. Fick'schen Gesetz (Gl. 1.16)

$$(4.7) \quad F = -D_W \frac{dC}{dz} = \frac{D_W}{\delta_W} \cdot (C - C_S)$$

D_W :	molekularer Diffusionskoeffizient des Gases im Wasser
δ_W :	Dicke der Grenzschicht

Ein Vergleich von Gl. (4.6) und (4.7) zeigt, dass die Austauschgeschwindigkeit im Oberflächenfilm-Modell, proportional zur molekularen Diffusionsgeschwindigkeit

Abb. 4.2.a

Abb. 4.2.b

Abb. 4.2: Ein-Film Modell (Flüssigfilm-kontrolliert):
a: Oberflächenfilm-Modell b: Austauschmodell

des betreffenden Gases im Wasser ist.

$$(4.8) \quad v_{\text{tot}} = \frac{D_W}{\delta_W}$$

Kann v_{tot} für ein Gas bestimmt werden, so ist es für andere Gase aus Gl. (4.8) berechenbar, da die Filmdicke für alle Gase gleich ist. Natürlich hängt δ_W seinerseits von der Beschaffenheit der Wasseroberfläche, d.h. etwa von der Windgeschwindigkeit, aber auch von der Wassertemperatur ab.

Im **Austauschmodell** wird angenommen, durch Turbulenz im Wasser werde im Mittel jeweils nach der Austauschzeit t_A Wasser aus dem "Innern" (Konzentration C) in Kontakt mit der Luft gebracht (Abb. 4.2.b). Der dadurch initiierte Diffusionsprozess ist zeitabhängig; die ausgetauschte Gasmenge nach der Expositionszeit t_A pro Fläche beträgt

$$M_G = \text{const.} \cdot (D_W \cdot t_A)^{1/2} \cdot (C - C_S)$$

Im zeitlichen Mittel ergibt sich der Austauschfluss zu

$$F = \frac{M_G}{t_A} = \text{const.} \cdot \left(\frac{D_W}{t_A} \right)^{1/2} \cdot (C - C_S).$$

Die Austauschgeschwindigkeit v_{tot} ist somit im Gegensatz zur Gl. 4.8 proportional zu $\sqrt{D_W}$:

$$(4.9) \quad v_{\text{tot}} = \text{const.} \cdot \sqrt{D_W}$$

Die Messungen erlauben keinen eindeutigen Entscheid zwischen den beiden Modellen, doch scheint bei hohen Windgeschwindigkeiten eher Gl. (4.9) gültig zu sein, während für ungestörte Wasseroberflächen Gl. (4.8) zutrifft. Experimente im Windtunnel für verschiedene Gase liefern für Windgeschwindigkeiten unterhalb ca. $6 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ Austauschgeschwindigkeiten zwischen 0.2 und $1 \text{ m}\cdot\text{Tag}^{-1}$ (Abb. 4.3). Oberhalb der kritischen Windgeschwindigkeit von $6 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ steigt v_{tot} stärker an, was mit einer qualitativen Veränderung der Wasseroberfläche (Schaumkronen, Gischtbildung, signifikante Vergrößerung der Oberfläche zwischen Wasser und Luft) zusammenhängen dürfte. In Tab. 4.3 sind für verschiedene Windgeschwindigkeiten typische Werte für v_{tot} und die entsprechenden Grenzschichtdicken zusammengestellt.

Abb. 4.3: Einfluss der Windgeschwindigkeit u_{10} auf die Flüssigfilm-Austauschgeschwindigkeit v_{tot}

Tabelle 4.3: Typische Austauschgeschwindigkeit v_{tot} einiger Gase und die zugehörigen theoretischen Grenzschichtdicken (vgl. Gl. 4.8).
 u_{10} : Windgeschwindigkeit 10 m über Wasseroberfläche

	^3He	O_2	N_2
Molekularer Diffusionskoeffizient $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ (bei 25°C)	$5.4\cdot 10^{-9}$	$2.35\cdot 10^{-9}$	$2.0\cdot 10^{-9}$
	Austauschgeschwindigkeit v_{tot} ($\text{m}\cdot\text{d}^{-1}$)		
$\delta_W = 10^{-3} \text{ m } (u_{10} < 1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1})$	0.47	0.20	0.17
$\delta_W = 2.5\cdot 10^{-4} \text{ m } (u_{10} = 6 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1})$	1.8	0.8	0.68
$\delta_W = 1\cdot 10^{-4} \text{ m } (u_{10} = 10 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1})$	4.6	2.0	1.7

4.3 Das Zwei-Film Modell

Substanzen mit kleinem Henry Koeffizienten H_C sind - im Vergleich zu den Konzentrationswerten im Wasser - wenig flüchtig; der Gasaustausch wird somit auch vom Transport durch die Gasphasen-Grenzschicht abhängig (Abb. 4.4). Für den Transport durch die Gasgrenzschicht (F_G) gilt:

$$(4.10) \quad F_G = \frac{C_G^0 - C_G}{\delta_G} \cdot D_G = \frac{D_G}{\delta_G} \cdot (K_H \cdot C_W^0 - C_G)$$

(F_G : positiv für Transfer vom Wasser in die Luft)

Entsprechend ist der Transport durch die Wasser-Grenzschicht (F_W):

$$(4.11) \quad F_W = \frac{D_W}{\delta_W} \cdot (C - C_W^0)$$

Abb. 4.4: Zwei-Film Modell zur Berechnung des Gasaustausches an der Wasseroberfläche. C_G = Konzentration in der Gasphase, C = Konzentration im Wasser, C_G^0 und C_W^0 = Grenzflächenkonzentrationen, welche über den Henry Koeffizienten K_H (Gl. 4.1) miteinander im Gleichgewicht stehen. δ_G und δ_W sind die Grenzschichtdicken auf der Gas- bzw. Wasserseite, D_G und D_W die entsprechenden molekularen Diffusionskoeffizienten.

Da im stationären Fall $F_W = F_G$ gilt (zumindest solange man die Reaktivität der Substanz innerhalb der Grenzschichten vernachlässigen kann), kann aus Gl. (4.10) und (4.11) die unbekannte Grenzschichtkonzentration C_W^0 berechnet werden:

$$(4.12) \quad C_W^0 = \frac{v_W \cdot C + v_G \cdot C_G}{K_H \cdot v_G + v_W}$$

mit $v_W = \frac{D_W}{\delta_W}$, $v_G = \frac{D_G}{\delta_G}$.

Einsetzen von Gl. (4.12) in (4.11) ergibt für den Transfer vom Wasser in die Luft:

$$(4.13) \quad F = F_W = F_G = v_W \cdot \frac{v_G \cdot K_H \cdot C - v_G \cdot C_G}{K_H \cdot v_G + v_W}$$

Bezeichnen wir mit $C_s = C_G/K_H$ die zur Gaskonzentration C_G gehörende Gleichgewichtskonzentration im Wasser, so folgt:

$$(4.14) \quad F = \frac{v_W \cdot v_G \cdot K_H}{K_H \cdot v_G + v_W} \cdot (C - C_s) = v_{\text{tot}} \cdot (C - C_s)$$

Diese Gleichung hat die gleiche Form wie Gl. (4.6), nur dass die Austauschgeschwindigkeit v_{tot} sich jetzt aus zwei Teilgeschwindigkeiten zusammensetzt:

$$(4.15) \quad \frac{1}{v_{\text{tot}}} = \frac{K_H \cdot v_G + v_W}{v_W \cdot v_G \cdot K_H} = \frac{1}{v_W} + \frac{1}{v_G \cdot K_H}$$

Je nach der relativen Grösse von v_W bzw. $K_H v_G$ lassen sich flüssigfilm- bzw. gasfilmkontrollierte Situationen unterscheiden. Im Abschnitt 4.2 sind Substanzen mit **flüssigfilmkontrolliertem Uebergang** diskutiert worden:

$$(4.16) \quad v_W \ll K_H \cdot v_G = \frac{H_C}{R \cdot T} \cdot v_G, \text{ d.h. } v_{\text{tot}} \sim v_W$$

Typisches Beispiel ist O_2 . Im Gegensatz dazu gibt es den **gasfilmkontrollierten Uebergang**:

$$(4.17) \quad v_W \gg K_H \cdot v_G = \frac{H_C}{R \cdot T} \cdot v_G, \text{ d.h. } v_{\text{tot}} \sim \frac{H_C}{R \cdot T} \cdot v_G$$

mit dem typischen Vertreter "Wasserdampf". Auch v_G hängt von der Windgeschwindigkeit u_{10} ab (Abb. 4.5). Bei gleichen Windgeschwindigkeiten sind die v_G -Werte rund 10^3 mal grösser als v_W . Daher liegt das Uebergangsbereich zwischen

Flüssigfilm- bzw. Gasfilm-kontrolliertem Austausch bei Henry Koeffizienten von 10^{-3} bis $10^{-4} \text{ atm} \cdot (\text{mol} \cdot \text{m}^3)^{-1}$ (Abb. 4.6).

Abb. 4.5 Einfluss der Windgeschwindigkeit u_{10} auf die Austauschgeschwindigkeit von Wasserdampf als typischer Wert für die Gasfilm-Austauschgeschwindigkeit v_G (Beachte: In Figur steht v_a für v_G)

Entsprechend zum Zwei-Film Modell könnte ein Zwei-Komponenten-Austauschmodell entwickelt werden. Die resultierende totale Austauschgeschwindigkeit v_{tot} würde sich aus v_W und v_G analog zu Gl. (4.15) zusammensetzen. Der einzige Unterschied bestände wiederum in der Art, wie die molekularen Diffusionskoeffizienten (D_W und D_A) v_W und v_G beeinflussen.

Abb. 4.6: Totale Austauschgeschwindigkeit v_{tot} in Abhängigkeit des Henry-Koeffizienten K_H für zwei verschiedene Windgeschwindigkeiten u_{10}

4.4 Gasaustausch in Flüssen und Seen

Da **Fließgewässer** über den Flussquerschnitt im allgemeinen gut durchmischt sind, kann (ähnlich wie für die Wassertemperatur) die Gaskonzentration an der Wasseroberfläche durch die mittlere Konzentration im Fluss ersetzt werden. Damit ergibt sich für den Gasaustausch die lineare Differentialgleichung

$$(4.18) \quad \left(\frac{dC}{dt} \right)_{\text{fliessend}} = -\frac{v_{tot}}{h} \cdot (C - C_s) + J$$

- C: mittlere Gaskonzentration im Fluss
- h: mittlere Flusstiefe
- J: Produktion des Gases im Fluss pro Zeit und Volumen
($J < 0$: Gaszehrung)

Für $J = 0$, konstantes h und v_{tot} ergibt sich die Lösung

$$(4.19) \quad C(t) = (C_0 - C_S) \cdot e^{-t/t_A} + C_S$$

C_0 : Gaskonzentration für $t = 0$

$t_A = \frac{h}{v_{\text{tot}}}$: Austauschzeit

bzw. mit der Fließgeschwindigkeit v

$$(4.20) \quad C(x) = (C_0 - C_S) \cdot e^{-x/x_A} + C_S$$

$x_A = \frac{v \cdot h}{v_{\text{tot}}}$: Austauschstrecke

Für $v_{\text{tot}} = 3 \text{ m} \cdot \text{d}^{-1}$, $h = 1 \text{ m}$ und $v = 1 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ wären Austauschzeit und -strecke: $t_A = 0.33 \text{ d}$, $x_A = 28.8 \text{ km}$.

Es gibt eine elegante Methode, t_A bzw. v_{tot} für Sauerstoff aus den tagesperiodischen Konzentrationsschwankungen zu berechnen, welche durch die Photosynthese bzw. Respiration des im Fluss suspendierten Planktons entstehen. Hat nämlich in Gl. (4.18) der Produktions/Verbrauchs-Term J die Form $J(t) = -J_0 + J_1 \sin(\omega t)$, wobei $\omega = 2\pi \text{ d}^{-1} = 6.28 \text{ d}^{-1}$ die "Tages-Kreisfrequenz" bedeutet und $J(t)$ als proportional zur Tageslicht-Funktion $I(t)$ (d.h. zum Sonnenstand) angenommen wird, so lautet die Lösung von (4.18) (v_{tot} , h const.):

$$(4.21) \quad C(t) = C_0 \cdot e^{-kt} + \left(C_S - \frac{J_0}{k} \right) \cdot (1 - e^{-kt}) + \frac{J_1 \cdot k}{\omega^2 + k^2} \cdot \left[\frac{\sin(\omega t - \phi)}{\cos \phi} + \frac{\omega}{k} \cdot e^{-kt} \right]$$

mit $k = \frac{v_{\text{tot}}}{h}$, $\phi = \arctg\left(\frac{\omega}{k}\right)$

Abb. 4.7: Schematischer Verlauf der O₂-Produktion bzw. -Zehrung im Wasser: J₁ = O₂-Produktion durch Photosynthese; J₁ + J₀ = O₂-Verbrauch durch Respiration

Misst man den tatsächlichen O₂-Verlauf im Fluss als Funktion der Zeit und approximiert diesen als einen gegenüber der Lichtfunktion I(t) um ϕ phasenverschobenen Sinus,

$$(4.22) \quad C(t) = A + B \cdot \sin(\omega t - \phi),$$

so führt für $t \gg k^{-1}$ ein Vergleich zwischen (4.21) und (4.22) zu einem Zusammenhang zwischen den experimentell bestimmbar Parametern A, B und ϕ und den unbekannt Koeffizienten J₀, J₁ und $k = \frac{v_{\text{tot}}}{h}$:

$$(4.23a) \quad k = \frac{\omega}{\text{tg}\phi}$$

$$(4.23b) \quad J_0 = k \cdot (C_S - A)$$

$$(4.23c) \quad J_1 = \frac{B}{k} \cdot (\omega^2 + k^2) \cdot \cos(\phi)$$

Schurr und Ruchtli (Schweiz. Z. Hydrol. 37, 144-147, 1975) interpretieren J₀ als Photosynthese (ausgedrückt als O₂-Produktion) und (J₀ + J₁) als respirativen O₂-Verbrauch. Die Autoren benützen nicht die hypothetische Sinus-Funktion für J(t),

sondern korrelieren den tatsächlichen Lichtverlauf $I(t)$ mit der gemessenen O_2 -Konzentration in der Aare. Typische Werte für Aare, Reuss und Rhein sind:

$$\phi = 0.63 \text{ (} O_2\text{-Maximum um 2.4 Stunden hinter Lichtmaximum)}$$

also	$k = 8.6 \text{ d}^{-1} = 0.36 \text{ h}^{-1}$	
	$J_1 = 0.2 \text{ (mg l}^{-1}\text{) h}^{-1}$	Photosynthese
	$J_1 + J_0 = 0.6 \text{ (mg l}^{-1}\text{) h}^{-1}$	Respiration

Das heisst, dass die mittlere O_2 -Konzentration (A) im Fluss um den Betrag $\frac{J_0}{k} = 1.1 \text{ mg l}^{-1}$ kleiner als die Gleichgewichtskonzentration ist und die Amplitude der täglichen O_2 -Variation $B = \frac{k \cdot J_1}{(\omega^2 + k^2) \cdot \cos(\phi)} = 0.44 \text{ mg l}^{-1}$ beträgt.

In Seen ist, wie schon im Fall der Temperatur, der Zusammenhang zwischen O_2 -Flux durch die Wasseroberfläche und der entsprechenden Veränderung der oberflächlichen O_2 -Konzentration komplizierter. Während der Stagnationsperiode kann zum Beispiel das Epilimnion als vollständig durchmischtes, mit der Atmosphäre in Kontakt stehendes System betrachtet werden, womit die für Flüsse abgeleiteten Gleichungen (4.18) bis (4.23) weiterhin gültig sind. Allerdings sind die mittleren Uebergangskoeffizienten v_{tot} kleiner als in Fliessgewässern; im Baldeggersee liegen sie für ^3He zwischen 1 und 2 $\text{m} \cdot \text{d}^{-1}$, was nach Tab. 4.3 und dem Modell (4.8) für Sauerstoff Werte zwischen 0.4 und 0.9 $\text{m} \cdot \text{d}^{-1}$ liefert.

Das Modell (4.21) ergibt für einen typischen eutrophen See im Sommer (Produktionsmaximum) die folgende Situation:

$$\begin{aligned}
 h_E &= 8 \text{ m} \\
 v_{tot} &= 0.6 \text{ m} \cdot \text{d}^{-1} \\
 \rightarrow k &= \frac{v_{tot}}{h_E} = 0.075 \text{ d}^{-1} \\
 J_1 &= 7 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3} \text{ d}^{-1} = 7 \text{ (mg l}^{-1}\text{) d}^{-1} \\
 J_1 + J_0 &= 1 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1} && \text{(Respiration)} \\
 \text{also } J_0 &= -6 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3} \text{ d}^{-1}
 \end{aligned}$$

Somit ist $\phi = 1.45$ (O_2 -Maximum gegenüber dem Licht um 6 Stunden retardiert)

$$A = \left(C_S - \frac{J_0}{k} \right) = C_S + 80 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1} \quad (\text{Uebersättigung})$$
$$B = \frac{k \cdot J_1}{(\omega^2 + k^2) \cdot \cos(\phi)} = 1.11 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1} \quad (\text{Amplitude})$$

Natürlich ist die Uebersättigung von $80 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ein hypothetischer Wert, da diese grossen Produktivitäten nicht über längere Zeiten auftreten und somit in Gl. (4.21) auch die Terme mit e^{-kt} berücksichtigt werden müssten.

Das Beispiel demonstriert aber, wieso sich in Seen in Begleitung von Produktionsspitzen sehr rasch O_2 -Uebersättigungen von gegen 200% aufbauen können; der Gasaustausch ist zu langsam für einen raschen Abbau des produzierten Sauerstoffs.

Die Wiederbelüftung im Winter hängt von der Grösse der mittleren O_2 -Konzentration im See beim Beginn der Zirkulation ab. Wenden wir Gl. (4.9) (mit $h = \bar{z}$ = mittlere Seetiefe) an, so wird mit $v_{\text{tot}} = 1 \text{ m}\cdot\text{d}^{-1}$ die Austauschzeit etwa für den Baldeggersee ($\bar{z} = 34 \text{ m}$) 34 Tage. Falls $C_0 = 2 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ und die Zirkulationsdauer bei einer Wassertemperatur von 4°C nur 1 Monat dauerte, würde das Wasser im Hypolimnion bei Beginn der neuen Stagnation eine Konzentration von nur gerade $C(30 \text{ Tage}) = 8.1 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ besitzen. Berücksichtigt man noch zusätzlich den O_2 -Bedarf der Sedimente, so liegt dieser Wert noch tiefer.