

# **Die Rolle des submarinen Grundwassereintrags für die Verteilung von Methan (CH<sub>4</sub>) und Lachgas (N<sub>2</sub>O) in der Beltsee**

Masterarbeit

im Masterstudiengang (M.Sc.) Geowissenschaften

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

in Zusammenarbeit mit dem  
GEOMAR – Helmholtz-Zentrum für Ozeanforschung Kiel  
Forschungsabteilung: Marine Biogeochemie  
Forschungseinheit: Chemische Ozeanographie

Vorgelegt von: Steffen Marks  
Matrikelnummer: 1018927  
Erstgutachter: Prof. Dr. Hermann W. Bange  
Zweitgutachterin: Dr. Annette Kock

Kiel, im November 2021



# Inhalt

Abstract .....	1
Zusammenfassung .....	2
1. Einleitung .....	3
2. Motivation .....	7
3. Methodik .....	8
3.1 Entnahme der Meerwasserproben: .....	8
3.2 Messung der N <sub>2</sub> O-Proben mit dem GC-ECD: .....	9
3.3 Messung der CH <sub>4</sub> -Proben mit dem GC-FID: .....	11
3.4 Berechnung der Spurengaskonzentration im Meerwasser: .....	13
3.4.1 N <sub>2</sub> O: .....	13
3.4.2 CH <sub>4</sub> : .....	16
3.5 Fehlerabschätzung .....	18
4. Ergebnisse und Diskussion .....	20
4.1 Alkor-543 .....	20
4.1.1 Temperatur, Salinität, Dichte .....	20
4.1.2 O <sub>2</sub> .....	21
4.1.3 Nährstoffe .....	22
4.1.4 CH <sub>4</sub> .....	25
4.1.5 N <sub>2</sub> O .....	28
4.2 Littorina-19-14 .....	31
4.2.1 Temperatur, Salinität, Dichte .....	31
4.2.2 O <sub>2</sub> .....	34
4.2.3 Nährstoffe .....	35
4.2.4 CH <sub>4</sub> .....	37
4.2.5 N <sub>2</sub> O .....	39
5. Fazit .....	41
Literaturverzeichnis: .....	42
Anhang .....	48

## Abbildungsverzeichnis:

<b>Abbildung 1:</b> Schematische Darstellung des Purge-and-Trap-Systems (Gindorf, 2020). .....	11
<b>Abbildung 2:</b> Verlauf der Temperatur und der Salinität mit der Wassertiefe der Stationen während der Ausfahrt AI-543. ....	20
<b>Abbildung 3:</b> links: Karte der Stationen der Ausfahrt AI-543; rechts: Verlauf der Dichte [ $\text{kg m}^{-3}$ ] mit der Wassertiefe [m] der Stationen. ....	21
<b>Abbildung 4:</b> links: Karte der Stationen der Ausfahrt AI-543; rechts: Verlauf des gelösten Sauerstoffs [ $\mu\text{mol L}^{-1}$ ] mit der Wassertiefe [m] der Stationen. ....	22
<b>Abbildung 5:</b> gelöstes $\text{PO}_4^{3-}$ [ $\mu\text{mol L}^{-1}$ ], gelöstes $\text{SiO}_4^{2-}$ [ $\mu\text{mol L}^{-1}$ ] und gelöstes $\text{NO}_2^-$ [ $\mu\text{mol L}^{-1}$ ] der Stationen mit der Tiefe in [m], unten links: Karte der Stationen der Ausfahrt AI-543. ....	23
<b>Abbildung 6:</b> links: Sauerstoffkonzentration [ $\mu\text{mol L}^{-1}$ ] über der Phosphatkonzentration [ $\mu\text{mol L}^{-1}$ ] der Stationen der Ausfahrt AI543; rechts: Silikatkonzentration [ $\mu\text{mol L}^{-1}$ ] über der Phosphatkonzentration [ $\mu\text{mol L}^{-1}$ ]. ....	24
<b>Abbildung 7:</b> links: Karte der Stationen der Ausfahrt AI-543; rechts: Methankonzentration [ $\text{nmol L}^{-1}$ ] der Stationen mit der Tiefe in [m]. ....	26
<b>Abbildung 8:</b> links: Karte der Stationen der Ausfahrt AI-543; rechts: Lachgaskonzentration [ $\text{nmol L}^{-1}$ ] der Stationen mit der Tiefe in [m]. ....	29
<b>Abbildung 9:</b> links: Konzentration von $\text{PO}_4^{3-}$ [ $\mu\text{mol L}^{-1}$ ] über Konzentration von $\text{N}_2\text{O}$ [ $\mu\text{mol L}^{-1}$ ]; rechts: Konzentration von Silikat [ $\mu\text{mol L}^{-1}$ ] über Konzentration von Lachgas [ $\mu\text{mol L}^{-1}$ ]. ....	30
<b>Abbildung 10:</b> Temperatur in [ $^{\circ}\text{C}$ ] Salinität und Dichte [ $\text{kg m}^{-3}$ ] der Stationen mit der Tiefe [m], unten links: Karte der Stationen der Ausfahrt Littorina-19-14. ....	32
<b>Abbildung 11:</b> rechts: Sättigung von gelöstem $\text{O}_2$ [%] mit der Tiefe [m]; links: Karte der Stationen der Ausfahrt Littorina-19-14. ....	35
<b>Abbildung 12:</b> gelöstes $\text{NO}_3^-$ [ $\mu\text{mol L}^{-1}$ ], gelöstes $\text{SiO}_4^{2-}$ [ $\mu\text{mol L}^{-1}$ ] und gelöstes $\text{NO}_2^-$ [ $\mu\text{mol L}^{-1}$ ] der Stationen mit der Tiefe [m], unten links: Karte der Stationen der Ausfahrt Littorina-19-14. ....	36
<b>Abbildung 13:</b> links: Karte der Stationen der Ausfahrt Littorina-19-14; rechts: Konzentration von gelöstem $\text{CH}_4$ [ $\text{nmol L}^{-1}$ ] der Stationen mit der Tiefe [m]. ....	38
<b>Abbildung 14:</b> links: Karte der Stationen der Ausfahrt Littorina-19-14; rechts: Konzentrationen von gelöstem $\text{N}_2\text{O}$ [ $\text{nmol L}^{-1}$ ] der Stationen mit der Tiefe [m]. ....	39

## Tabellenverzeichnis:

<b>Tabelle 1:</b> Interne Standardgemische mit den jeweiligen Anteilen von N <sub>2</sub> O und CH <sub>4</sub> . .....	10
<b>Tabelle 2:</b> Interne Standard ID der verwendeten Standardgase und die jeweils genutzten Standardvolumina. ....	13
<b>Tabelle 3:</b> Löslichkeitskoeffizienten für N <sub>2</sub> O (Weiss and Price, 1980). ....	15
<b>Tabelle 4:</b> Löslichkeitskoeffizienten für CH <sub>4</sub> (Wiesenburg and Guinasso, 1979). ....	18
<b>Tabelle 5:</b> Mittlere Temperatur $\bar{T}$ [°C], mittlere Salinität $\bar{S}$ , mittlere Dichte $\bar{\rho}$ [kg m <sup>-3</sup> ] und mittlere Konzentration gelösten Sauerstoffs $\bar{C}_{O_2}$ [μmol L <sup>-1</sup> ] für jede Wassertiefe sowie die jeweils dazugehörige Standardabweichung. ....	21
<b>Tabelle 6:</b> Mittlere Konzentration von gelöstem PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> $\bar{C}_P$ [μmol L <sup>-1</sup> ], gelöstem SiO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> $\bar{C}_{Si}$ [μmol L <sup>-1</sup> ] und gelöstem NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> $\bar{C}_{NO_2}$ [μmol L <sup>-1</sup> ] für jede Wassertiefe sowie die jeweils dazugehörige Standardabweichung. ....	25
<b>Tabelle 7:</b> Mittlere Konzentrationen C [nmol L <sup>-1</sup> ] mit Standardabweichung σ [nmol L <sup>-1</sup> ] von CH <sub>4</sub> der nördlichen und südlichen Gruppe über die Tiefe [m] (Hierbei wurden nur die Werte der Stationen verwendet, deren Proben in der jeweiligen Tiefe ±0,5 m entnommen wurden. Proben, deren Entnahmetiefe mehr als 0,5 m über oder unter den in der Tabelle angegebenen Tiefen entnommen wurden, wurden nicht bei den Berechnungen der mittleren Konzentrationen und Standardabweichungen verwendet.); „*“ steht für die unterste Probe jeder Station, welche im Mittel 3,0 ±0,6 m über dem Grund genommen wurde. ....	27
<b>Tabelle 8:</b> Mittlere Temperatur $\bar{T}$ [°C], mittlere Salinität $\bar{S}$ , mittlere Dichte $\bar{\rho}$ [kg m <sup>-3</sup> ] und die mittlere O <sub>2</sub> -Sättigung [%] für jede Wassertiefe sowie die jeweils dazugehörige Standardabweichung. ....	33
<b>Tabelle 9:</b> Konzentrationen [nmol/L] von CH <sub>4</sub> und N <sub>2</sub> O der Ausfahrt Al-543 mit den dazugehörigen Standardabweichungen [nmol/L], Entnahmetiefen [m], Entnahmedaten, Koordinaten [DD] und Stationsnummern. ....	48
<b>Tabelle 10:</b> Konzentrationen [nmol/L] von CH <sub>4</sub> und N <sub>2</sub> O der Ausfahrt Littorina-19-14 mit den dazugehörigen Standardabweichungen [nmol/L], Entnahmetiefen [m], Entnahmedaten, Koordinaten [DD] und Stationsnummern. ....	49
<b>Tabelle 11:</b> Konzentrationen [nmol/L] von CH <sub>4</sub> und N <sub>2</sub> O der Ausfahrt Littorina-19-14 mit den dazugehörigen Standardabweichungen [nmol/L], Entnahmetiefen [m], Entnahmedaten, Koordinaten [DD] und Stationsnummern. ....	50

## Abstract

Besides carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) methane (CH<sub>4</sub>) and nitrous oxide (N<sub>2</sub>O) are the most climate relevant trace gases in the atmosphere. Even though the major part of their emissions comes from anthropogenic sources, the oceans still play an important role in the dynamics of climate gas production, consumption, uptake and release. The Belt Sea is part of the coastal regions, which make a great contribution to the marine emissions. Submarine Groundwaters discharges have frequently been detected in the study area. This study investigates the relation between submarine groundwater discharge and the distribution of the trace gases in the water column on the basis of samples, which have been taken in the Kiel Bay in October 2019 and August 2020. The samples from 2019 showed relatively low variations in the concentrations of CH<sub>4</sub> and N<sub>2</sub>O between the surface waters and the deep waters. The CH<sub>4</sub> concentrations ranged between 6 nmol L<sup>-1</sup> and 46 nmol L<sup>-1</sup>. The surface waters showed a distinct supersaturation of CH<sub>4</sub> with respect to atmospheric equilibrium of 191 % - 509 %. The concentrations of N<sub>2</sub>O were between 9 nmol L<sup>-1</sup> and 13 nmol L<sup>-1</sup>. The surface waters showed saturations with N<sub>2</sub>O of 92 % to 104 %. The samples of 2020 had greater variations in the concentrations of the surface waters and the deep waters. The CH<sub>4</sub> concentrations ranged between 7 nmol L<sup>-1</sup> and 445 nmol L<sup>-1</sup> and between 3 nmol L<sup>-1</sup> and 14 nmol L<sup>-1</sup> for nitrous oxide, respectively. This led to saturations of the surface waters of 263 % to 1838 % for CH<sub>4</sub> and 111 % to 120 % for N<sub>2</sub>O. Investigations of groundwater tracers like <sup>222</sup>Rn and several isotopes of Ra yielded no distinct information about submarine groundwater discharges for 2019 nor for 2020. However, the elevated CH<sub>4</sub> concentrations and the low concentrations of N<sub>2</sub>O from August 2020 could be associated with already known spots of submarine groundwater discharge (also known as “pockmarks”) in the area of the Eckernförde Bay.

## Zusammenfassung

Methan ( $\text{CH}_4$ ) und Lachgas ( $\text{N}_2\text{O}$ ) sind neben Kohlenstoffdioxid ( $\text{CO}_2$ ) die wichtigsten klimarelevanten Spurengase in der Atmosphäre. Auch wenn der größte Teil der Emissionen dieser Gase anthropogenen Ursprungs ist, so sind die Ozeane dennoch ein wichtiger Bestandteil der Dynamik zwischen Produktion, Abbau, Aufnahme und Freisetzung der Treibhausgase. Das Gebiet der Beltsee gehört zu den Küstenregionen, welche einen hohen Beitrag an den marinen Methanemission haben. Im Untersuchungsgebiet wurden schon häufig Austritte submarinen Grundwassers nachgewiesen. Diese Arbeit untersucht den Zusammenhang zwischen submarinem Grundwasser und der Verteilung der Spurengase in der Wassersäule genauer anhand von Proben, welche im Oktober 2019 und im August 2020 in der Kieler Bucht entnommen wurden. Die Proben von 2019 wiesen relativ geringe Schwankungen der Konzentrationen von  $\text{CH}_4$  und  $\text{N}_2\text{O}$  zwischen Oberflächen- und Tiefenwasser auf. Die Methankonzentrationen lagen insgesamt zwischen  $6 \text{ nmol L}^{-1}$  und  $46 \text{ nmol L}^{-1}$ . Es lag eine deutliche Übersättigung des Oberflächenwassers an Methan von 191 % - 509 % vor. Die Lachgaskonzentrationen lagen zwischen  $9 \text{ nmol L}^{-1}$  und  $13 \text{ nmol L}^{-1}$ . Das Oberflächenwasser wies Lachgassättigungen zwischen 92 % und 104 % auf. Die Proben von 2020 wiesen größere Unterschiede in den Konzentrationen zwischen Oberflächen- und Tiefenwasser auf. Die Methankonzentrationen lagen hier zwischen  $7 \text{ nmol L}^{-1}$  und  $445 \text{ nmol L}^{-1}$ , die Lachgaskonzentrationen zwischen  $3 \text{ nmol L}^{-1}$  und  $14 \text{ nmol L}^{-1}$ . Somit ergaben sich Sättigungen des Oberflächenwassers an  $\text{CH}_4$  von 263 % bis 1838 % und für  $\text{N}_2\text{O}$  von 111 % bis 120 %. Untersuchungen von Grundwassertracern wie  $^{222}\text{Rn}$  und verschiedenen Ra-Isotopen lieferten weder für 2019 noch für 2020 eindeutige Hinweise auf Austritte submarinen Grundwassers. Jedoch können die erhöhten Methankonzentrationen und die niedrigen Lachgaskonzentrationen im Tiefenwasser aus dem August 2020 mit bekannten Austrittsstellen für submarines Grundwasser (Pockmarks) im Gebiet der Eckernförder Bucht in Zusammenhang gebracht werden.

# 1. Einleitung

Methan (CH<sub>4</sub>) und Lachgas (N<sub>2</sub>O) sind klimarelevante Spurengase und zählen neben Kohlenstoffdioxid (CO<sub>2</sub>), Ozon (O<sub>3</sub>) und Wasser zu den wichtigsten Treibhausgasen in der Atmosphäre (Hansen *et al.*, 2007; IPCC, 2013). Ihre Konzentrationen in der Atmosphäre sind wie die von CO<sub>2</sub> in den letzten Jahrhunderten immer weiter angestiegen (Ledley *et al.*, 1999; IPCC, 2013). Auch wenn die Ozeane nur einen relativ kleinen Teil zu den Gesamtemissionen von N<sub>2</sub>O und CH<sub>4</sub> beitragen (Khalil and Rasmussen, 1992; Saunio *et al.*, 2016), ist ein Verständnis aller Prozesse wichtig, die für die Produktion, den Abbau und die Verteilung von Treibhausgasen in den Ozeanen und der Atmosphäre verantwortlich sind, da nur so die klimatischen Veränderungen durch die menschlichen Treibhausgasemissionen ausreichend abgeschätzt werden können. Der größte Anteil der Methanemissionen ist anthropogenen Ursprungs und liegt bei ca. 330 – 335 Tg yr<sup>-1</sup>, während aus natürlichen Quellen ca. 320 – 350 Tg yr<sup>-1</sup> freigesetzt werden (Kirschke *et al.*, 2013; Borges *et al.*, 2016). Die Annahmen für die marinen Emissionen variieren stark. So betragen niedrigere Schätzungen 0,6 - 1,2 Tg yr<sup>-1</sup> (Rhee, Kettle and Andreae, 2009) während höhere bei 11 - 18 Tg yr<sup>-1</sup> (Bange *et al.*, 1994) liegen. Dabei wird angenommen, dass die Emissionen zu einem großen Teil aus den Küsten- und Schelfregionen stammen (Bange *et al.*, 1994; Bange, Rapsomanik and Andreae, 1996; Borges *et al.*, 2016) und dort bei ca. 8 – 14 Tg yr<sup>-1</sup> liegen (Bange *et al.*, 1994), wobei hiervon ca. 1,1 – 3,0 Tg yr<sup>-1</sup> auf Ästuare zurückzuführen sind (Middelburg *et al.*, 2002). Die globalen Emissionen von N<sub>2</sub>O betragen ca. 19 – 23 Tg yr<sup>-1</sup> (Khalil and Rasmussen, 1992; Syakila and Kroeze, 2011). Die Schätzungen für die marinen Lachgasemissionen gehen ebenso wie die für marine Methanemissionen auseinander und liegen bei ca. 0,9 – 4,5 Tg yr<sup>-1</sup> (Khalil and Rasmussen, 1992; Rhee, Kettle and Andreae, 2009; Syakila and Kroeze, 2011) bzw. 11 – 17 Tg yr<sup>-1</sup> (Bange, Rapsomanik and Andreae, 1996), wovon ca. 60 % (ca. 7 – 10 Tg yr<sup>-1</sup>) auf die Küstengebiete entfallen. In diesen Gebieten werden die Verteilungen von Spurengasen in der Wassersäule vor allem durch den terrestrischen Eintrag beeinflusst, sowie durch die in situ Produktion der Spurengase in der Wassersäule und im Sediment, welches in direktem Austausch von Stoffen mit der Wassersäule steht. Die für die Produktion und den Abbau von CH<sub>4</sub> wichtigen Prozesse sind mikrobieller Natur. Zu ihnen zählen vor allem der oxidative Abbau in der Wassersäule und im Sediment, sowie Methanogenese unter anoxischen Bedingungen und die anaerobe Oxidation organischer Materie (AOM), welche beide hauptsächlich im Sediment stattfinden (Treude *et al.*, 2005; Flury *et al.*, 2016; Maltby *et al.*, 2018). Für N<sub>2</sub>O sind vor allem die Nitrifikation, die Denitrifikation, die anaerobe Ammoniumoxidation (Anammox) und die dissimilatorische Nitratreduktion zu Ammonium (DNRA) von Bedeutung, welche häufig parallel in der Wassersäule und im Sediment ablaufen (Bange and Andreae, 1999; Bange, 2006, 2008; Thamdrup *et al.*, 2006; Bulow *et al.*, 2010; Naqvi *et al.*, 2010; Jensen *et al.*, 2011; Voss *et al.*, 2011) und sich gegenseitig beeinflussen. Bei diesen Prozessen fällt N<sub>2</sub>O als Neben- bzw. Zwischenprodukt an. Außerdem sind beide Prozesse von der Konzentration gelösten Sauerstoffs im Wasser abhängig und können sowohl eine Quelle als auch eine Senke für N<sub>2</sub>O darstellen (Bange, 2008; Naqvi *et al.*, 2010). Der Stoffeintrag vom Land in die Meere setzt sich hauptsächlich aus dem Flusseintrag und dem Eintrag



durch submarines Grundwasser (SGW) zusammen. Da es im Untersuchungsgebiet keine bedeutenden Flusseinträge gibt (Schlüter *et al.*, 2004), hat hier, abgesehen von den Prozessen in der Wassersäule und im Sediment, der submarine Grundwassereintrag den größten Einfluss auf die Verteilung von Nährstoffen und Spurengasen in der Wassersäule. Um den Einfluss von SGW in einem Gebiet nachzuweisen, können verschiedene Tracer verwendet werden. Häufig werden die Verteilungen der Isotope  $^{222}\text{Rn}$  oder  $^{223}\text{Ra}/^{224}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}/^{228}\text{Ra}$  im Wasser untersucht, um den Fluss von Grundwasser zu verfolgen bzw. einen Zustrom von Grundwasser in einen marinen Wasserkörper nachzuweisen (Moore, 1996; Low, 1997; Swarzenski *et al.*, 2007; Burnett *et al.*, 2010; Schubert and Scholten, 2021). Bisherige Untersuchungen im Bereich der Eckernförder Bucht ergaben, dass mehr als 22 % dieses Gebiets durch submarines Grundwasser beeinflusst werden. Hierbei liegen die mittleren Ausflussraten bei  $0,54 \text{ L m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  (Schlüter *et al.*, 2004). Die wichtigsten Tracer für den Süßwassereintrag waren das Isotop  $^{222}\text{Rn}$ , welches im Meerwasser in deutlich niedrigeren Konzentrationen vorliegt als im Süßwasser, sowie die Porenwasserkonzentration von Chlorid im Sediment, welche durch einen Eintrag von submarinem Grundwasser stark verringert wurde (Schlüter *et al.*, 2004). Die Berechnungen der Zuflüsse von SGW ergaben, dass jährlich ca. 0,3 – 4,1 % des Volumens der Eckernförder Bucht durch den SGW-Eintrag ausgetauscht werden (Schlüter *et al.*, 2004). In diesem Zusammenhang werden auch häufig sogenannte Pockmarks untersucht. Bei diesen handelt es sich um sedimentäre Strukturen am Meeresboden, welche wahrscheinlich durch ein Zusammenwirken von SGW-Austritten, im Sediment gebildeten Methanblasen und Strömungen im Bodenwasser gebildet werden (Orsi *et al.*, 1996; Bussmann and Suess, 1998; Wever *et al.*, 1998; Jensen *et al.*, 2002; Whiticar, 2002; Schlüter *et al.*, 2004; Hoffmann *et al.*, 2020). Die dabei entstehenden Vertiefungen im Sediment können mehrere Meter tief sein und besitzen Längen von hunderten bis zu ca. 1000 m. Dabei gibt es in diesen Pockmarks wiederum kleinere Vertiefungen, sogenannte Intrapockmarks (Hoffmann *et al.*, 2020). Die bekannten Pockmarks liegen entlang der nördlichen Küstenlinie der Eckernförder Bucht, vor der südlichen Küste im Bereich vor Schwedeneck und südlich der Untiefe Mittelgrund, welche sich mittig an der Öffnung der Eckernförder Bucht bis in ca. 10 m Wassertiefe vom Meeresboden erhebt (Orsi *et al.*, 1996). Es konnten stark schwankende Flussraten von SGW aus den Pockmarks heraus sowie damit verbundene Methankonzentrationen im Tiefenwasser zwischen  $11 \text{ nmol L}^{-1}$  und  $441 \text{ nmol L}^{-1}$  nachgewiesen werden (Bussmann and Suess, 1998). In anderen Gebieten der Ostsee wie dem Danziger Becken und dem Gotlandbecken wurden im Tiefenwasser über den Pockmarks Konzentrationen zwischen  $30 \text{ nmol L}^{-1}$  und  $5600 \text{ nmol L}^{-1}$  gemessen (Ulyanova *et al.*, 2012). Die Beltsee besitzt mehrere Eigenschaften, die für die Verteilung von Spurengasen in der Wassersäule von Bedeutung sind. Zum einen sind in einigen Bereichen der Ostsee große Flächen mit Sedimenten bedeckt, welche einen hohen Anteil organischer Materie haben. Dieser liegt im Gebiet der Eckernförder Bucht bei 4 – 5 %, in tieferen Gebieten wie dem Arkonabecken werden auch Anteile von bis zu 8 % erreicht (Whiticar, 2002; Thießen *et al.*, 2006). Durch mikrobielle Abbauprozesse wird der Sauerstoff in diesen Sedimenten schnell aufgebraucht, weshalb schon in wenigen Zentimetern Tiefe nur noch anaerobe Prozesse ablaufen. Hohe

Methanogeneseraten führen teilweise zur Übersättigung der Sedimente an  $\text{CH}_4$ , wodurch sich in manchen Schichten freie Gasblasen bilden. Bei hydroakustischen Untersuchungen sind diese Schichten als sogenannte „acoustic turbidity zones“ deutlich zu erkennen (Abegg and Anderson, 1997; Wever *et al.*, 1998; Whiticar, 2002; Thießen *et al.*, 2006). Eine weitere Eigenschaft weiter Teile der Ostsee sind die saisonal wechselnden Bedingungen in der Wassersäule. Im Sommer erwärmt sich durch die starke Sonneneinstrahlung und erhöhten Temperaturen das Oberflächenwasser stärker als das Tiefenwasser. Dazu kommt es bei starken Westwindereignissen häufig zu einem Zufluss von Nordseewasser durch das Kattegat und schließlich durch den weiter südlich gelegenen Öresund sowie den Großen und den Kleinen Belt (Orsi *et al.*, 1996; Schmale *et al.*, 2010). Das einströmende Nordseewasser besitzt eine höhere Salinität und damit höhere Dichte als das Ostseewasser und fließt deshalb in der Tiefe in die Ostsee hinein. Dies führt zusammen mit den erhöhten Temperaturen des Oberflächenwassers im Sommer zu großen Dichteunterschieden der Wassermassen und somit zu einer ausgeprägten Schichtung der Wassersäule (Lass and Matthäus, 1996; Orsi *et al.*, 1996; Hänninen, Vuorinen and Hjelt, 2000; Ma *et al.*, 2020). Die Pyknokline bildet sich im Bereich der Kieler Bucht häufig in einer Wassertiefe von ca. 15 m aus (Bange *et al.*, 2011). Sie erschwert den vertikalen Austausch im Wasser gelöster Stoffe, was zu einer Akkumulation dieser Stoffe (z.B. Spurengase und Nährstoffe) unterhalb der Pyknokline führen kann (Gülzow *et al.*, 2013). Da Phosphat ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) und Silikat ( $\text{SiO}_4^{2-}$ ) als Nährstoffe lebensnotwendige Ressourcen für das Phytoplankton darstellen, werden sie im Oberflächenwasser beim Wachstum der Primärproduzenten verbraucht, welche auf ständigen Nachschub angewiesen sind. Die benötigten Nährstoffe werden z.B. mit der Luft (aeolisch) vom Land ins Meerwasser eingetragen oder durch oberirdische Flüsse (fluvial) bzw. versickerndes Wasser, welches als submarines Grundwasser wieder austritt. Eine weitere wichtige Quelle von Nährstoffen bilden die marinen Sedimente (Balzer, 1984; Dale *et al.*, 2011, 2013), in welchen sowohl organisches Material, als auch siliziklastische Bestandteile und biogener Opal vorhanden sind. Durch den Abbau der organischen Materie (OM) und die Lösung des silikatischen Materials entstehen im Sediment  $\text{PO}_4^{3-}$  und  $\text{SiO}_4^{2-}$ , welche im Porenwasser gelöst und somit wieder als Nährstoffe verfügbar sind. Im untersuchten Bereich der Kieler Bucht sind keine großen Flüsse vorhanden, weshalb es dort keine permanente, für das Gebiet bedeutsame, fluviale Quelle an Nährstoffen ins Oberflächenwasser gibt (Schlüter *et al.*, 2004). Die Nährstoffverteilung in der Wassersäule wird hauptsächlich von dem Verbrauch durch die Primärproduktion (PP), von der Freisetzung durch Abbauprozesse der OM, sowie der Nachlieferung durch Mischung der Wassermassen beeinflusst (Smetacek *et al.*, 1984; Smetacek, 1985). Der insgesamt hohe Nährstoffgehalt dieser Küstengewässer führt immer wieder zu Phytoplanktonblüten, durch welche es zu einer erhöhten Sedimentation organischer Materie kommt. Durch die mikrobiellen Abbauprozesse in der Wassersäule und im Sediment, kommt es außerdem zu einem erhöhten Verbrauch von gelöstem Sauerstoff ( $\text{O}_2$ ). Dadurch können sich immer wieder Wochen oder Monate lang andauernde hypoxische oder sogar anoxische Bedingungen im Bodenwasser ausbilden (Balzer, 1984; Orsi *et al.*, 1996; Bange *et al.*, 2009, 2011; Schmale *et al.*, 2010). Im Herbst und Winter kommt es regelmäßig zu Stürmen, welche die

Wassermassen vermischen, wodurch sich die „mixed layer depth“ (MLD; Tiefe, bis in welche die obere Wasserschicht reicht, in der die Temperatur und Salinität homogen verteilt sind) absenkt und die Salinitäten und Temperaturen angleichen (Reissmann *et al.*, 2009; Gülzow *et al.*, 2013). Es findet in der Regel eine vollständige Durchmischung der Wassersäule statt (Bange *et al.*, 2011), wodurch sich auch die Konzentrationen gelöster Stoffe wie O<sub>2</sub>, Nährstoffe oder auch Spurengase in allen Tiefen angleichen. Im Sommer kommt es jedoch seltener zu solchen Sturmereignissen, weshalb sich das Nordseewasser mit seiner höheren Salinität in geringerem Maße mit dem darüberliegenden Ostseewasser vermischt.

## 2. Motivation

Auch wenn bekannt ist, dass der größere Teil der Emissionen dieser Treibhausgase aus menschlichen Quellen, v.a. aus der Landwirtschaft, in die Atmosphäre gelangt, ist die Frage nach der Rolle des submarinen Grundwassereintrags für die Verteilung von  $\text{CH}_4$  und  $\text{N}_2\text{O}$  in den Küstenregionen der Erde relevant. Die Ozeane befinden sich in ständigem Austausch mit der Atmosphäre, weshalb ein Verständnis der Dynamik dieses Systems besonders wichtig ist. Andere anthropogene Treibhausgasemissionen wie die von  $\text{CO}_2$  werden beispielsweise durch die Aufnahme dieses Gases von den Ozeanen kompensiert, was allerdings zu einer Veränderung der chemischen Zusammensetzung des Meerwassers führt (Feely, Doney and Cooley, 2009). Diese hat einen großen Einfluss auf verschiedene Ökosysteme, was wiederum ökonomische Folgen für den Menschen nach sich zieht. Die Küstengewässer machen zwar nur ca. ein Fünftel der Fläche der Ozeane aus, allerdings sind sie für einen großen Teil der marinen Emissionen von  $\text{CH}_4$  und  $\text{N}_2\text{O}$  verantwortlich (Bange *et al.*, 1994; Bange, Rapsomanik and Andreae, 1996). Durch die Klimaerwärmung und die damit einhergehende Zunahme der Wassertemperaturen der Ozeane nehmen die Löslichkeiten der Treibhausgase ab. Außerdem verändern die steigenden Temperaturen die Mengen und Häufigkeiten der Niederschläge, was vermutlich einen Einfluss auf die Bildung des Grundwassers und somit auch auf den submarinen Grundwassereintrag haben wird. Die marinen Sedimente im Untersuchungsgebiet setzen teilweise große Mengen an  $\text{CH}_4$  frei. Weiterhin können sie als Quelle oder Senke für Nährstoffe dienen, welche die Primärproduktion und somit indirekt auch die Bildung von  $\text{CH}_4$  und  $\text{N}_2\text{O}$  beeinflussen. Da submarines Grundwasser meist die rezent abgelagerten Sedimente durchströmt, bevor es ins Tiefenwasser gelangt, trägt es dadurch vermutlich zu einer Veränderung der sedimentären Stoffverteilung bei, was wiederum die Bildung von Treibhausgasen beeinflussen kann. Eine genaue Untersuchung des direkten und indirekten Einflusses von submarinem Grundwasser auf die Verteilung von  $\text{CH}_4$  und  $\text{N}_2\text{O}$  in der Wassersäule ist somit von großer Bedeutung, um ein Verständnis der Emissionsdynamik dieser Gase zu erlangen und ihren Beitrag zum Klimawandel auch in Zukunft abschätzen zu können.

### 3. Methodik

Die untersuchten Meerwasserproben wurden während der Ausfahrt AL-543 vom 23.08.2020 bis zum 28.08.2020 mit dem Forschungsschiff Alkor sowie während der Ausfahrt Littorina-19-14 vom 21.10.2019 bis zum 24.10.2019 mit dem Forschungskutter Littorina in der Beltsee zwischen Dänemark und Deutschland genommen. Das untersuchte Gebiet der Ausfahrt Al-543 liegt zwischen der Kieler Förde, der Eckernförder Bucht, der Mündung der Flensburger Förde und den dänischen Inseln Ærø und Langeland, genauer zwischen 54.57 °N und 54.47 °N, sowie zwischen 10.40 °E und 9.95 °E. Es wurden an 14 Stationen jeweils ein bis zwei CTD-Casts durchgeführt. Dabei wurde die komplette Wassersäule bei Wassertiefen zwischen 18 m und 28 m abgedeckt und pro Cast wurden vier bis sechs Tiefen beprobt.

Das Gebiet der Ausfahrt Littorina-19-14 überschneidet sich teilweise mit dem der Ausfahrt Al-543, umfasst jedoch ein größeres Gebiet, das weiter nördlich und näher vor der dänischen Küste liegt. Dabei zieht es sich bis in den südlichen Teil des kleinen Belts sowie in den Langelandbelt und reicht im Osten bis vor die Insel Fehmarn. Es reicht von 54.60 °N bis 54.99 °N sowie von 9.94 °E bis 11.00 °E. In diesem Gebiet wurden an insgesamt 19 Stationen Proben genommen. Die Wassertiefe lag zwischen 21 m und 41 m, wobei nur Proben bis zu einer Tiefe von 25 m entnommen wurden.

#### 3.1 Entnahme der Meerwasserproben:

Die Entnahme der Proben erfolgte mit einer CTD-Rosette. Diese bestand bei der Ausfahrt Al-543 aus einer CTD-Sonde und einem umliegenden Kranz aus 12 Wasserschöpfern. Bei der Ausfahrt Littorina-19-14 waren an dem Kranz 6 Wasserschöpfer angebracht. In der CTD-Sonde enthalten sind jeweils ein Sensor für die Messung der Leitfähigkeit, der Temperatur, des Drucks, des gelösten Sauerstoffs und der Fluoreszenz. Diese Sensoren zeichnen während des gesamten Beprobungsvorgangs sekundlich Druck, Temperatur, elektrische Leitfähigkeit, Salinität, sowie Sauerstoff- und Chlorophyllgehalt des Wassers auf. Die CTD-Rosette wurde mit den geöffneten Wasserschöpfern zunächst bis zur Endtiefe herabgelassen. Beim Herausziehen wurden die Flaschen (Volumen während Al-543: ca. 10 L, Volumen während Littorina-19-14: ca. 3,5 L) in den zu beprobenden Tiefen geschlossen. An Bord wurde aus den Flaschen das Wasser luftblasenfrei in etikettierte 20 mL fassende Probenfläschchen aus Braunglas gefüllt und mit einem Butyl-Gummistopfen luftdicht verschlossen, der von einem Aluminiumring mit einer Crimp-Zange an das Probenfläschchen gepresst wurde. Auf diese Weise wurden pro Beprobungstiefe für CH<sub>4</sub> und N<sub>2</sub>O jeweils drei Wasserproben abgefüllt, um aus diesen Triplikaten später die Gaskonzentrationen ermitteln zu können. Anschließend wurden die Proben mit 50 µL einer Quecksilber(II)chloridlösung (HgCl<sub>2(aq)</sub>, 0,074 mol/L) vergiftet, um eine nachträgliche Veränderung der Stoffkonzentrationen in der Probe durch mikrobielle Prozesse zu verhindern. Bei der Vergiftung wurde eine weitere Kanüle zum Druckausgleich durch den Gummistopfen in das Probenfläschchen eingeführt und anschließend mit einer Einwegspritze (Volumen: 1 mL) 50 µL der Quecksilber(II)chloridlösung in das Fläschchen injiziert. Anschließend wurden die Probe 20 Mal gewendet, um eine homogene Verteilung der Quecksilber(II)chloridlösung in der Probe und damit eine

vollständige Vergiftung zu bewirken. Die vergifteten Proben wurden mit dem Schiff ins GEOMAR Helmholtz-Zentrum für Ozeanforschung Kiel transportiert und dort bis zur Messung bei Umgebungstemperatur gelagert.

### **3.2 Messung der N<sub>2</sub>O-Proben mit dem GC-ECD:**

Zur Bestimmung der N<sub>2</sub>O-Konzentrationen in den Proben wurde das Statische-Dampfdruckanalyse-Verfahren verwendet. Hierzu wurden alle Proben auf enthaltene Luftblasen überprüft und deren Größe geschätzt und protokolliert. Dies geschah, um mögliche Kontaminationen mit Umgebungsluft, welche beim Abfüllen der Proben in die Probenfläschchen gelangten, abschätzen zu können. Anschließend wurde in jedes Probenfläschchen ein Headspace (HS) aus Helium injiziert. Dazu wurde eine ca. 12 cm lange Kanüle mit einer Spritze (Volumen: 20 ml) ohne Spritzenstempel zum Druckausgleich durch den Gummistopfen in das Probenfläschchen eingeführt, sodass die Kanüle bis zum Boden des Probenfläschchens reichte. Dann wurde eine, mit einer ca. 7 cm langen Kanüle versehene, gasdichten Glasspritze (VICI Precision Sampling, Baton Rouge, LA, USA) (Volumen: 10 mL) mit 10 mL Helium befüllt und ebenfalls durch den Gummistopfen ca. 1 cm tief in das Probenfläschchen eingeführt. Anschließend wurde das Helium langsam in das Probenfläschchen injiziert, wodurch ein Teil der Wasserprobe verdrängt wurde und in die Ausgleichsspritze stieg. Die Glasspritze mit ihrer Kanüle wurden entfernt und das Probenfläschchen mit Ausgleichsspritze mit einem Vortexmischer ca. 30 s geschüttelt, um eine Einstellung des Löslichkeitsgleichgewichts von N<sub>2</sub>O zwischen der Probe und dem injizierten Headspace anzuregen. Danach wurden die Proben mit der Ausgleichsspritze abgestellt und für mindestens zwei Stunden stehen gelassen, um in dieser Zeit die Einstellung des Löslichkeitsgleichgewichts des Lachgases zwischen HS und Probe zu ermöglichen (siehe Henry-Gesetz). Nach zwei Stunden wurde die leere Glasspritze in das Probenfläschchen eingeführt und dem HS 9 mL Gas entnommen. Dabei wurde die Raumtemperatur (Gleichgewichtstemperatur) notiert. Das Gas wurde über einen Injektionsport in den Gaschromatographen (GC, Model 5890 Series II, Hewlett-Packard, California, USA) injiziert und von diesem mit einem angeschlossenen Elektroneneinfangdetektor (electron capture detector, ECD) gemessen.

Der Injektionsport, der an den GC angeschlossen ist, besteht aus einem Trockenrohr, welches mit Phosphorpentoxid gefüllt ist (SICAPENT®, E. Merck, Darmstadt, Deutschland) und einem Septum aus Gummi. Das Septum sorgt für einen luftdichten Verschluss des Injektionsports. Das Phosphorpentoxid dient der Entfernung von Feuchtigkeit. Durch die Entnahme des HS aus dem Probenfläschchen, in dem sich das Probenwasser befindet, wird neben dem Probengas und dem He auch immer etwas Wasserdampf entnommen, der sich ebenfalls im HS befindet. Der GC wird permanent von einem Trägergas durchströmt (Ar/CH<sub>4</sub>-Gemisch, Mischungsverhältnis 95:5, Flussrate ca. 30 mL/min), welches das injizierte Gas transportiert. Durch die Injektion der Probe gelangt ein Teil des injizierten Gases in die hinter die Trockenfalle geschaltete Sammelschleife (Volumen ca. 2 mL), welche nicht ständig vom Trägergas durchspült wird. Durch betätigen eines Gasschaltventils wird die Sammelschleife an die GC-

Säule angeschlossen und durch der Trägergasstrom durch die Sammelschleife geleitet. Dadurch gelangt die Probe auf die Säule, auf der die Verbindungen in der Probe aufgetrennt werden. Bei der Säule handelt es sich um eine 6',1/8"-Edelstahlsäule in welcher sich ein Molsieb (5 Ångström) befindet (W. R. Grace & Co.-Conn., Columbia, MY, USA). Die Betriebstemperatur im Inneren des GC liegt bei 190 °C. Das N<sub>2</sub>O wird nun mit Hilfe des ECD detektiert.

An jedem Messtag wurde vor der Messung der Proben eine Kalibrierung durch die Messung von Standardgasen durchgeführt. Diese wurde benötigt, um die aus den Probenmessungen erhaltenen Werte in den jeweiligen Stoffmengenanteil von N<sub>2</sub>O in den Gasproben umrechnen zu können. Dieser wurde wiederum zur Berechnung der Konzentrationen von N<sub>2</sub>O in der Meerwasserprobe benutzt. Der Stoffmengenanteil der verwendeten Standards wird in Tabelle 1 dargestellt.

**Tabelle 1:** Interne Standardgemische mit den jeweiligen Anteilen von N<sub>2</sub>O und CH<sub>4</sub>.

<b>Interne Standard ID</b>	14	5B
<b>Stoffmengenanteil N<sub>2</sub>O [ppb]</b>	355.775	1044.597
<b>Stoffmengenanteil CH<sub>4</sub> [ppb]</b>	2025.2973	110.4659

Vor jeder Kalibrierung (ebenso wie vor jeder Probenmessung) wurde zunächst eine Glasspritze mit 10 mL He gefüllt und anschließend der Injektionsport gespült, um eventuelle Rückstände vorheriger Messungen zu entfernen. Danach wurden mit einer weiteren Glasspritze 9 mL des zu messenden Standards in den Injektionsport injiziert. Um eine möglichst genaue Umrechnung der aus den Probenmessungen erhaltenen Werte mittels der Standardmessungen zu gewährleisten, wurden jeweils Triplikate von drei Standardverdünnungen gemessen. Hierzu wurden die beiden Standards 14 und 5B in reiner Form gemessen und zusätzlich Standard 14 in (mit He aus der Gasmaus) verdünnter Form, wobei die verwendete Standardmenge hier zwischen 1 mL und 4 mL lag. Zusätzlich wurde ein Triplikat von reinem Helium aus der Gasmaus gemessen. Die Verdünnungen der Standards wurden so ausgewählt, dass die höchsten und die niedrigsten Werte der Standardmessungen alle aus den Probenmessungen erhaltenen Werte einschlossen. Zur Verdünnung der Standardgase wurde die verwendete Glasspritze zuerst mit der ausgewählten Menge des Standardgases befüllt. Anschließend wurde sie mit reinem He (99.9999 %, AirLiquide, Düsseldorf, Deutschland) auf 9 mL aufgefüllt. Das He wurde aus einer Gasmaus (Volumen: ca. 600 mL) entnommen, die mehrfach mit He gespült wurde. Das He wurde mit einem Überdruck von ca. 1 - 2 bar in die Kammer geleitet. Nach jedem Befüllen wurde die Druckkammer mit einer Vakuumpumpe geleert. Vor der Entnahme des Heliums mit der Glasspritze wurde der Überdruck in der Kammer abgelassen und auf Umgebungsdruck gebracht indem das Septum des Entnahmeports mit einer Kanüle durchstoßen wurde. Nach mindestens zwei Minuten des Druckausgleichs wurde das He entnommen. Die Gasmaus wurde nach drei Entnahmen neu befüllt.

Die Auswertung der Messungen erfolgten mit Hilfe der Software ChromStar 6.3 (SCPA, Weyhe-Leeste, Germany).

### 3.3 Messung der CH<sub>4</sub>-Proben mit dem GC-FID:

Zur Bestimmung der CH<sub>4</sub>-Konzentrationen in der Probe wurde ein Purge-and-Trap-System (P&T-System) verwendet (siehe Abbildung 1). Die Probenfläschchen wurden im vollen Zustand vor der Messung gewogen und dabei die Raumtemperatur notiert. Nach der Messung wurden sie im leeren Zustand ebenfalls gewogen. Dies diente der Berechnung des Volumens der gepurgeten Probe, welches benötigt wurde, um die genaue Gaskonzentration berechnen zu können.

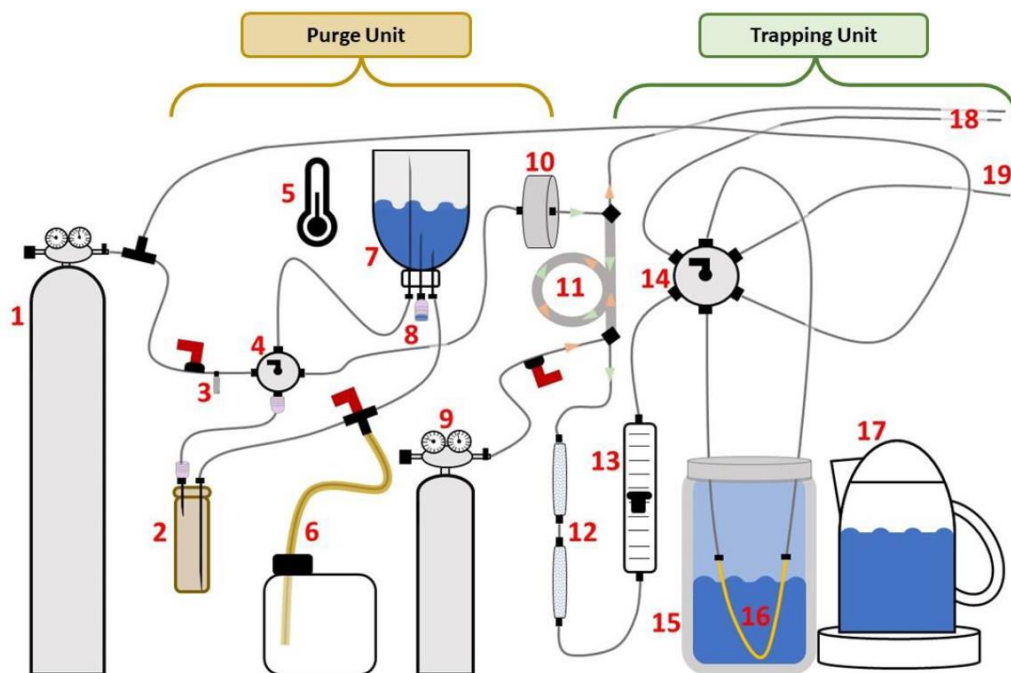


Figure 14: Schematic illustration of the PT system set up. 1 He gas bottle with pressure regulator; 2 sample vial; 3 needle valve; 4 four-port valve; 5 thermometer; 6 double-walled wastewater pipe and wastewater canister; 7 purge chamber; 8 Luer Lock injection port with check valve and Safeflow® infusion valve; 9 compressed air with pressure regulator; 10 liquid filter; 11: Nafion® counterflow drying tube; 12 two glass dry traps filled with P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; 13 flowmeter; 14 six-port valve; 15 Dewar tank filled with liquid nitrogen; 16 CH<sub>4</sub> trap filled with molecular sieve; 17 water boiler; 18 vent; 19 connection to GC-FID.

**Abbildung 1:** Schematische Darstellung des Purge-and-Trap-Systems (Gindorf, 2020).

Nach dem ersten Wiegen wurde die Probe an das P&T-System angeschlossen und ein Strom des Purge-Gases Helium durch das Probenfläschchen geleitet. Dieser spülte das Probenwasser in die Purge-Kammer, in der es aufgefangen wurde. Das Purge-Gas durchströmte das Probenwasser in der Purge-Kammer und bewirkte eine Entgasung der im Probenwasser gelösten Gase. Der Purge-Gas-Strom wurde von der Purge-Kammer durch einen Wasserfilter (Gelman Acro 50 45 µm PTFE Lot no 2591; Pall, Port Washington, New York, USA), eine Nafion-Leitung mit Druckluft als Gegenstrom zum Vortrocknen, zwei hintereinander geschaltete Trockenrohre mit Phosphorpentoxid und ein Flow-Meter (VAF-G2; Swagelok®, Solon, Ohio, USA) geleitet, mit dem der He-Fluss kontrolliert und auf 60-70 mL/min eingestellt wurde. Die Gase wurden dann durch ein metallenes Rohr (Falle) geleitet, welches eine, mit einem Trägermaterial ausgekleidete, Chromatographie-Säule enthielt. Dieses wird in einen nach oben offenen, mit flüssigem Stickstoff gefüllten Dewartank gehängt. Durch den Stickstoff wird die Falle



soweit abgekühlt, dass die aus der Probe entwichenen Gase im Inneren der Falle gefrieren, sich auf dem Trägermaterial in der Säule absetzen und gesammelt werden. Zu Beginn des Purge-Vorgangs wurde die Umgebungstemperatur notiert. Nach vier Minuten und 30 Sekunden wurde das Purgen durch das Abstellen des Heliumstroms beendet. Diese Zeitspanne reicht aus, damit das in der Probe enthaltene  $\text{CH}_4$  restlos ausgetrieben und in der Falle aufgefangen werden kann. Anschließend wird die Falle in einem heißen Wasserbad (ca.  $90\text{ }^\circ\text{C}$ ) stark erhitzt und durch das Umlegen des 6-Wege-Ventils („6-port-valve“, siehe Abbildung 1) an einen anderen He-Strom angeschlossen, der vorher direkt in den GC geleitet wurde und nun zuvor durch die Falle geleitet wird. Die plötzliche Erhitzung sorgt für eine Sublimierung der Gase, welche durch den He-Strom aus der Falle in den GC gespült und dort mit einem Flammenionisationsdetektor (FID) gemessen werden. Nach der Messung wurde das in der Purge-Kammer befindliche Probenwasser durch ein Abwasserrohr entsorgt und in einen Abwasserkanister geleitet. Hierzu wurde der 4-Wege-Ventils („4-port-valve“, siehe Abbildung 1) umgeschaltet, wodurch das Purge-Gas im Gegenstrom durch die Purge-Kammer geleitet und diese so gespült werden konnte, ohne dass die Kammer ausgebaut werden musste.

Zu Beginn jedes Messtages wurde eine Kalibrierung des Systems durchgeführt, wofür dieselben Standardgase wie für die Lachgasmessungen verwendet wurden. Der Stoffmengenanteil von Methan in den Gasen ist Tabelle 1 zu entnehmen. Zunächst wurde eine Seewasserprobe an das System angeschlossen und gemessen. Das Seewasser verblieb, anders als bei den Probenmessungen, während der Standardmessungen in der Purge-Kammer. Danach wurden mehrere Blindwerte (Blanks) gemessen, bei denen kein Standardgas hinzugefügt, sondern das System nur mit dem Trägergas gespült wurde. Nach ca. drei Blanks wurden zwei He-Blanks gemessen. Hierfür wurde eine Kunststoffspritze (Volumen: ca. 20 mL) mit 20 mL Helium (99.9999 %, AirLiquide, Düsseldorf, Deutschland) befüllt und dieses durch einen Luer-Lock-Injektionsport (mit Diaphragma aus Silikon, 30505-92, Cole Parmer, Vernon Hills, Illinois, USA; siehe Abbildung 1) in die Purge-Kammer injiziert. Nach jeder Gasinjektion wurden mit einer kleineren Kunststoffspritze (Volumen: ca. 3 mL) 3 mL He (99.9999 %, AirLiquide, Düsseldorf, Deutschland) in den Injektionsport gespritzt, um diesen zu spülen, da er ein geringes Totvolumen besitzt, welches nicht kontinuierlich gespült wird. Der Rest des Systems wird durch den Purge-Vorgang gespült. Nach der Messung der He-Blanks wurden die Duplikate von drei verschiedenen Stoffmengen gemessen. Hierzu wurden von Standard 14 die Volumina 20 mL und 10 mL und von Standard 5B das Volumen 20 mL gemessen (siehe Tabelle 2), indem die Kunststoffspritze mit 10 mL oder 20 mL der Standardgase befüllt wurde und diese durch den Injektionsport in das P&T-System eingebracht wurden. Die Kalibration erfolgte somit über die verwendete Stoffmenge, anders als bei dem HS-Verfahren, bei welchem die Kalibration über den Stoffmengenanteil im Standard erfolgte. Die Auswertung der Messwerte erfolgt bei den Methanmessungen wie bei den Lachgasmessungen mit der Software ChromStar 6.3.

**Tabelle 2:** Interne Standard ID der verwendeten Standardgase und die jeweils genutzten Standardvolumina.

Interne Standard ID	Standardvolumen [L]
14	0,02
14	0,01
5B	0,02

### 3.4 Berechnung der Spurengaskonzentration im Meerwasser:

#### 3.4.1 N<sub>2</sub>O:

Die Konzentration von N<sub>2</sub>O im Meerwasser wurde mit Hilfe der Kalibrierungsdaten aus den Messwerten der Proben errechnet. Hierzu wurde zunächst der Verdünnungsfaktor jeder Standardverdünnung errechnet:

$$F = \frac{x}{x + y}$$

Wobei:

F: Verdünnungsfaktor

x: Menge des verwendeten Standards [mL]

y: Menge des verwendeten Heliums [mL]

Anschließend wurde mit Hilfe des Verdünnungsfaktor und des Stoffmengenanteils der gemessenen Standardgase der Stoffmengenanteil jeder Standardgasmessung errechnet, um die Verdünnung in der Kalibrierung zu berücksichtigen:

$$X_{\text{Std}_{\text{verd.}}} = F * X_{\text{Std}}$$

Wobei:

X<sub>Std<sub>verd.</sub></sub>: Stoffmengenanteil des verdünnten Standards [ppb]

F: Verdünnungsfaktor

X<sub>Std</sub>: Stoffmengenanteil des unverdünnten Standards [ppb]

Die Kalibrierkurven für die Lachgasmessungen wurden an einen quadratischen Fit mit y-Achsenabschnitt = 0 angepasst, da der verwendete ECD durch einen quadratischen Fit genauere Ergebnisse produziert als durch einen linearen Fit. Errechnet wurden die Kalibrierkurven, in dem die

Peakflächen als Funktion des Stoffmengenanteils des verdünnten oder unverdünnten Standards behandelt wurden.

Die Kalibriergleichung lautet:

$$PA = ax_{N_2O}^2 + bx_{N_2O}$$

Wobei:

$PA$ : Peakfläche der Standardmessungen

$x_{N_2O}$ : Stoffmengenanteil von  $N_2O$  in der gemessenen Gasprobe [ppb]

$a, b$ : Kalibrationskoeffizienten

Es wurde darauf geachtet, dass sich für jede Kalibrierung ein Regressionskoeffizient  $R^2 > 0,98$  ergibt, um eine hohe Genauigkeit der Berechnung der Spurengaskonzentrationen mit Hilfe der Kalibrierung zu gewährleisten.

Zur Berechnung der Gesamtkonzentrationen von  $N_2O$  in den Proben wurden der Stoffmengenanteil von  $N_2O$  in der Gasphase (HS) und die Konzentration von  $N_2O$  in der Wasserphase (nach der HS-Injektion im Probenfläschchen verbleibende Probe) getrennt berechnet. Anschließend wurde mit Hilfe folgender Gleichung die Konzentration von  $N_2O$  in der Wasserphase vor der HS-Injektion (ursprüngliche Gaskonzentration im Meerwasser) bestimmt:

$$C_0 = \frac{n_{ges}}{V_W} = \frac{n_W + n_{HS}}{V_W} = C_W + \frac{n_{HS}}{V_W}$$

Wobei:

$C_0$ : Konzentration von  $N_2O$  in der Wasserphase vor der HS-Injektion [ $nmol L^{-1}$ ]

$n_{ges}$ : Stoffmenge von  $N_2O$  in der gesamten Probe [Mol]

$n_W$ : Stoffmenge von  $N_2O$  in der Wasserphase [Mol]

$n_{HS}$ : Stoffmenge von  $N_2O$  in der Gasphase [Mol]

$V_W$ : Volumen der Wasserphase [ $m^3$ ]

$C_W$ : Konzentration von  $N_2O$  in der Wasserphase [ $nmol L^{-1}$ ]

Die hierfür benötigte Stoffmenge von  $N_2O$  im HS ( $n_{HS}$ ) wurde mit Hilfe der allgemeinen Gasgleichung durch folgende Formel aus dem Stoffmengenanteil ( $x_{HS}$ ) berechnet:

$$n_{HS} = \frac{x_{HS} p_{atm} V_{HS}}{RT_{eq}}$$

Wobei:

$n_{\text{HS}}$ : Stoffmenge der Probensubstanz in der Gasphase [ $\text{nmol L}^{-1}$ ]

$x_{\text{HS}}$ : Stoffmengenanteil der Probensubstanz in der Gasphase [ppb]

$p_{\text{atm}}$ : Luftdruck während der Messung [Pa] (angenommen:  $p_{\text{atm}} = 101325 \text{ Pa}$ )

$V_{\text{HS}}$ : Volumen der Gasphase [ $\text{m}^3$ ]

$R$ : allgemeine Gaskonstante [ $\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ]

$T_{\text{eq}}$ : Gleichgewichtstemperatur [K]

Die ebenfalls benötigte Konzentration von  $\text{N}_2\text{O}$  in der Wasserphase wurde wie folgt berechnet (Weiss and Price, 1980):

$$C_{\text{W}} = e^{\left( A_1 + A_2 \left( \frac{100}{T_{\text{eq}}} \right) + A_3 \left( \ln \left( \frac{T_{\text{eq}}}{100} \right) \right) + A_4 \left( \frac{T_{\text{eq}}}{100} \right)^2 + S \left( B_1 + B_2 \left( \frac{T_{\text{eq}}}{100} \right) + B_3 \left( \frac{T_{\text{eq}}}{100} \right)^2 \right) \right)} * x_{\text{HS}} * p_{\text{atm}}$$

Wobei:

$C_{\text{W}}$ :  $\text{N}_2\text{O}$ -Konzentration in der Wasserphase [ $\text{nmol L}^{-1}$ ]

$T_{\text{eq}}$ : Gleichgewichtstemperatur [K]

$x_{\text{HS}}$ : Stoffmengenanteil von  $\text{N}_2\text{O}$  in der Gasphase [ppb]

$P_{\text{atm}}$ : Luftdruck [atm] ( $1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa}$ )

$S$ : Salinität

$A_1$ - $B_3$ : Löslichkeitskoeffizienten für  $\text{N}_2\text{O}$  (siehe Tabelle 3)

**Tabelle 3:** Löslichkeitskoeffizienten für  $\text{N}_2\text{O}$  (Weiss and Price, 1980).

$A_1$	$A_2$	$A_3$	$A_4$	$B_1$	$B_2$	$B_3$
-165.8806	222.8743	92.0792	-1.48425	-0.056235	0.031619	-0.0048472

Aus den berechneten Konzentrationen der Proben eines Triplikats wurden Mittelwerte gebildet, die für die Auswertung genutzt wurden. Hierbei wurde Werte ausgeschlossen, welche deutlich von den anderen abwichen und gleichzeitig einen erklärenden Vermerk in den Messprotokollen aufwiesen.

Die Standardabweichung der Messwerte von Zwei- oder Dreifachproben wurde mit folgender Formel nach David (1951) berechnet:

$$Stabw = \frac{\max(C_{0,1} \dots C_{0,n}) - \min(C_{0,1} \dots C_{0,n})}{F_n}$$

Wobei:

*Stabw*: Standardabweichung der verwendeten Triplikatsmesswerte [ $\text{nmol L}^{-1}$ ]

$C_{0,1} \dots C_{0,n}$ :  $C_0$  der individuellen Messungen [ $\text{nmol L}^{-1}$ ] ( $n = 2$  für Triplikate, bei denen ein Messwert nicht verwendet wurde)

$F_n$ : Skalierungskoeffizient (es gilt:  $F_n = 1.91$  für  $n = 3$ ;  $F_n = 1.52$  für  $n = 2$ )

### 3.4.2 CH<sub>4</sub>:

Die Berechnung der Konzentrationen von CH<sub>4</sub> in den Proben wurden ebenfalls die Kalibrierungen der jeweiligen Messtage genutzt. Für diese wurde zunächst die Stoffmenge der gemessenen Standardvolumina berechnet:

$$n_{\text{Std}} = \frac{V_{\text{Std}} * X_{\text{Std}} * p_{\text{atm}}}{R * T * 1000}$$

Wobei:

$n_{\text{Std}}$ : Stoffmenge des gemessenen Volumens des Standards [nmol]

$V_{\text{Std}}$ : Volumen des gemessenen Standards [L]

$X_{\text{Std}}$ : Stoffmengenanteil des gemessenen Standards [ppb]

$p_{\text{atm}}$ : Luftdruck während der Messung [Pa] (angenommen:  $p_{\text{atm}} = 101325$  Pa)

$R$ : allgemeine Gaskonstante [ $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ] (Wert: 8,3145)

$T$ : Temperatur [K]

Die Kalibrierungskurven für die Methanmessungen wurden an einen linearen Fit angepasst, da der verwendete FID über einen großen Konzentrationsbereich linear arbeitet und so mit einem linearen Fit bessere Ergebnisse erzielt werden als mit quadratischem Fit. Zur Erstellung der Kalibrierungskurven wurde die Peakfläche der Standardmessungen über der Stoffmenge aufgetragen.

Die Berechnung der Stoffmenge in den Proben erfolgte mit Hilfe der Kalibrierungskoeffizienten mit folgender Formel:

$$n_{\text{Probe}} = \frac{PA_{\text{Probe}} - PA_{\text{Blank}}}{b}$$

Wobei:

$n_{\text{Probe}}$ : Stoffmenge von CH<sub>4</sub> in der Probe [nmol]

$PA_{\text{Probe}}$ : Peakfläche der gemessenen Probe

$PA_{\text{Blank}}$ : durchschnittliche Peakfläche der gemessenen Blanks

$b$ : Steigung der Kalibrierungskurve [ $\text{nmol}^{-1}$ ]

Die Konzentration von  $\text{CH}_4$  in der Probe wurde berechnet, indem die berechnete Stoffmenge der Probe ( $n_{\text{Probe}}$ ) durch das Volumen des Probenwassers geteilt wurde:

$$C_{\text{Probe}} = \frac{n_{\text{Probe}}}{V_{\text{Probe}}}$$

Wobei:

$C_{\text{Probe}}$ : Konzentration von  $\text{CH}_4$  in der Probe [ $\text{nmol L}^{-1}$ ]

$n_{\text{Probe}}$ : Stoffmenge von  $\text{CH}_4$  in der Probe [ $\text{nmol}$ ]

$V_{\text{Probe}}$ : Volumen des Probenwassers [L]

Das hierfür benötigte Volumen wurde mit folgender Formel berechnet:

$$V = \rho * m * 10^{-6}$$

Wobei:

$V$ : Volumen des Probenwassers [L]

$\rho$ : berechnete Dichte des Probenwassers [ $\text{kg/m}^3$ ]

$m$ : gemessene Masse des Probenwassers [g]

Die Dichte des Probenwassers wurde mit Hilfe der MATLAB-Software und der Gibbs-SeaWater (GSW) Oceanographic Toolbox in Abhängigkeit von der mit der CTD-Sonde gemessenen Salinität und Temperatur des Meerwassers bestimmt.

Einige Methanproben wurden wie Lachgas mit der HS-Methode gemessen. Die Berechnung erfolgte auf die gleiche Weise wie die der  $\text{N}_2\text{O}$ -Proben. Allerdings wurde bei der Kalibration der lineare Fit verwendet, da dieser für Methan bessere Ergebnisse liefert, als der quadratische Fit. Daher lautet die Kalibrierungsgleichung:

$$PA = ax_{\text{CH}_4} + b$$

Wobei:

$PA$ : Peakfläche der  $\text{CH}_4$ -Messeung

$x_{\text{CH}_4}$ : Stoffmengenanteil von  $\text{CH}_4$  in der gemessenen Gasprobe [ppb]

$a, b$ : Kalibrationskoeffizienten

Außerdem wurde für die Berechnung der Methankonzentration in der Wasserphase die Löslichkeitsformel nach Wiesenburg and Guinasso (1979) verwendet:

$$C_W = e^{\left( A_1 + A_2 \left( \frac{100}{T_{eq}} \right) + A_3 \left( \ln \left( \frac{T_{eq}}{100} \right) \right) + A_4 \left( \frac{T_{eq}}{100} \right) + S \left( B_1 + B_2 \left( \frac{T_{eq}}{100} \right) + B_3 \left( \frac{T_{eq}}{100} \right)^2 \right) \right)} * x_{HS} * 10^{-9} * p_{atm}$$

Wobei:

$C_W$ : CH<sub>4</sub>-Konzentration in der Wasserphase [nmol L<sup>-1</sup>]

$T_{eq}$ : Gleichgewichtstemperatur [K]

$x_{HS}$ : Stoffmengenanteil von CH<sub>4</sub> in der Gasphase [ppb]

$P_{atm}$ : Luftdruck [atm] (1atm = 101325 Pa)

$S$ : Salinität

$A_1 - B_3$ : Löslichkeitskoeffizienten für CH<sub>4</sub> (siehe Tabelle 4)

**Tabelle 4:** Löslichkeitskoeffizienten für CH<sub>4</sub> (Wiesenburg and Guinasso, 1979).

$A_1$	$A_2$	$A_3$	$A_4$	$B_1$	$B_2$	$B_3$
-415.2807	596.8104	379.2599	-62.0757	-0.059160	0.032174	-0.0048198

### 3.5 Fehlerabschätzung

Es gibt viele potentielle Fehlerquellen, welche generell zu einer möglichen Ungenauigkeit der ermittelten Konzentrationen von CH<sub>4</sub> und N<sub>2</sub>O beigetragen haben könnten.

Als erstes birgt die Probenentnahme die Gefahr einer Kontamination der Proben mit Umgebungsluft, indem die Meerwasserproben beim Abfüllen in die Probenfläschchen nicht blasenfrei abgefüllt werden. Da die Unterschiede zwischen den Konzentrationen der im Wasser gelösten Gase und den Konzentrationen der Gase in der Atmosphäre sehr groß sind, würde eine starke Verfälschung der späteren Messwerte durch eine Kontamination mit der Umgebungsluft bei Abfüllen der Proben stattfinden.

Bei der Messung von N<sub>2</sub>O im Labor gibt es ebenfalls einige Möglichkeiten der Kontamination. Zunächst wird bei der HS-Erzeugung der Butyl-Gummistopfen mit zwei Nadeln durchstochen, wodurch Umgebungsluft in das Probenfläschchen gelangen könnte. Die gleiche Gefahr birgt die HS-Entnahme nach der Ausbildung des Lösungsgleichgewichts in den Probenfläschchen. Hierbei kann es außerdem zu einer versehentlichen Aufnahme von Probenwasser in die Spritze kommen. Gelangt das Probenwasser durch die Injektion in den GC, wird dessen Sensitivität bei der Messung beeinflusst. Als nächstes besteht bei der Herstellung der Standardverdünnungen die Möglichkeit einer ungenauen Verdünnung. Bei der Injektion in den GC kann eine undichte Trockenfalle ebenfalls zu einer

Kontamination durch Umgebungsluft führen. Die Messung am GC birgt die Gefahr einer falschen Schaltung des Gasschaltventils, wodurch fehlerhafte Peaks entstehen können.

Bei der Messung von CH<sub>4</sub> mit der HS-Methode gibt es die gleichen Fehlerquellen, wie bei der Messung von N<sub>2</sub>O. Die Messung von CH<sub>4</sub> mit dem Purge-and-Trap-System beinhaltet andere potentielle Fehlerquellen. Zunächst gibt es an allen Verbindungsstellen des Systems die Möglichkeit eines Lecks, wodurch Umgebungsluft in das System gezogen und zu Verunreinigungen führen kann. Dem wurde so gut wie möglich vorgebeugt, indem diese Stellen bei Verdacht sofort auf mögliche Lecks überprüft und ggf. abgedichtet wurden. Weiterhin ist eine Kontamination des Systems über den Luer-Lock-Injektionsport bei der Injektion von Standardgasen möglich. Außerdem kann wie bei der Messung von N<sub>2</sub>O bei Schalten des 4- bzw. 6-Wege-Ventils und beim Umhängen der Falle aus dem Dewartank in den Wasserkocher eine verspätete Schaltung zu einem fehlerhaften Messwert führen.

Bei der Messung beider Gase besteht die Möglichkeit, dass die gemessenen Konzentrationen so hoch oder so niedrig sind, dass sie außerhalb der Standardwerte aus der Kalibration liegen. Dies führt zu einer erhöhten Ungenauigkeit bei der Berechnung der Konzentrationen aus den Messwerten mit Hilfe der Kalibration. Für CH<sub>4</sub> wurde nach der Messung der ersten Probe eines Triplikats im Fall eines überhöhten Messwertes, der außerhalb der Kalibrationswerte lag, vor den Messungen der zweiten und dritten Probe desselben Triplikats ein Teil der Probe entfernt. Dies geschah durch die Injektion eines HS aus He, um die Probenmenge und damit den Messwert zu verringern und die Genauigkeit der Berechnung der Probenkonzentration zu erhöhen.

Neben den beschriebenen Fehlerquellen gibt es weiterhin immer die Möglichkeit einer Ungenauigkeit der Messungen durch fehlerhaftes Abschätzen der verwendeten Proben- und Standardmengen/-konzentrationen. Dieser Fehler wurde durch achtsames Arbeiten im Labor so gering wie möglich gehalten.

Aus den Messungen aller Methanproben ergab eine mittlere Gesamtkonzentration sowie Standardabweichung von  $44,42 \pm 76,28 \text{ nmol L}^{-1}$ . Für die Messungen aller Lachgasproben ergab sich eine mittlere Gesamtkonzentration sowie Standardabweichung von  $9,87 \pm 1,86 \text{ nmol L}^{-1}$ .



## 4. Ergebnisse und Diskussion

### 4.1 Alkor-543

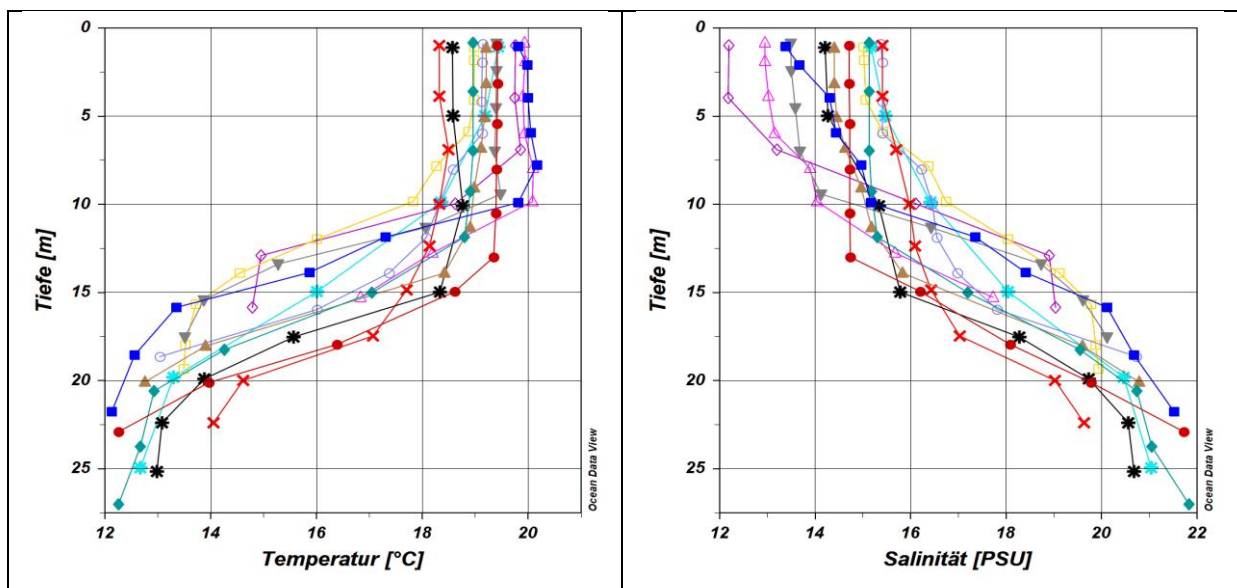
Die Proben dieser Ausfahrt wurden nicht alle in den gleichen Tiefen genommen. Dies liegt u.a. daran, dass die Wassertiefen der Stationen stark variierten. Somit unterscheiden sich die einzelnen Stationen in der Anzahl der entnommenen Proben (und somit der Anzahl der Messwerte für diese Stationen), in den Entnahmetiefen, sowie in den Tiefen, bis zu denen Proben entnommen wurden (Entnahmetiefen liegen zwischen 15,5 m und 27 m).

#### 4.1.1 Temperatur, Salinität, Dichte

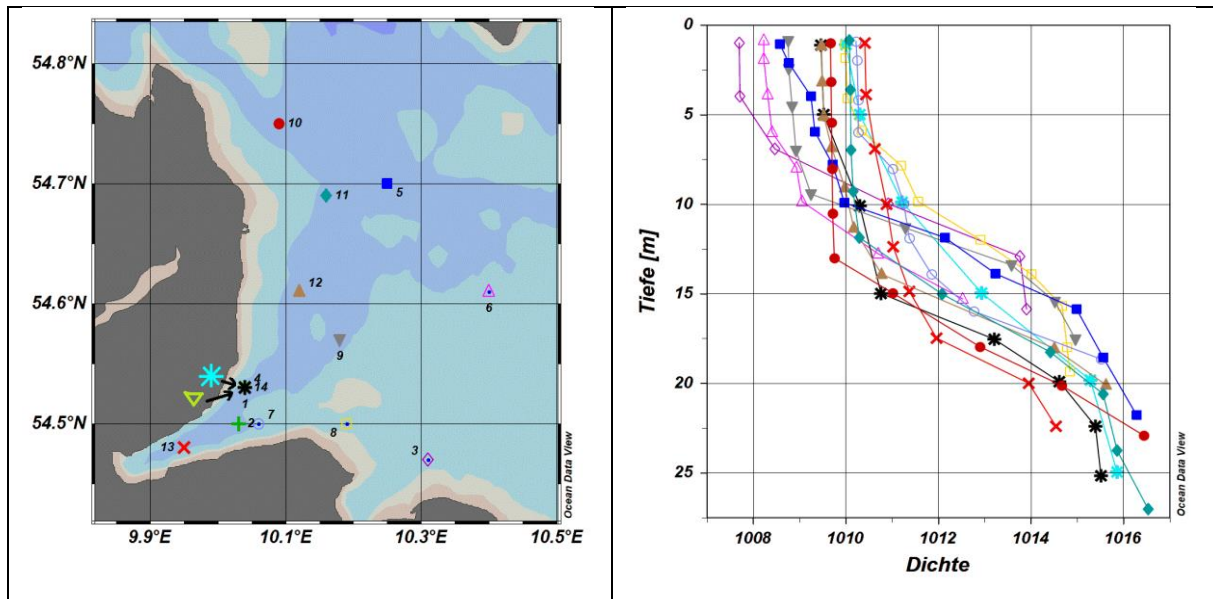
Die Wassertemperatur des Oberflächenwassers lag während der Ausfahrt Al-543 zwischen 18,3 °C und 19,9 °C (siehe Abbildung 2). Bis zu einer Tiefe von 10 m blieb die Temperatur relativ konstant. Ab einer Tiefe von ca. 10 m bis zu einer Tiefe von ca. 20 m nahm die Temperatur an allen Stationen stark ab. In einer Tiefe von 20 m bis 25 m lag die Wassertemperatur nur noch zwischen 12,1 °C und 14,1 °C. Die deutliche Abnahme der Temperatur ab einer Tiefe von 10 m wird auch anhand der mittleren Temperaturwerte für jede Wassertiefe deutlich (siehe Tabelle 5).

Die Salinität im Oberflächenwasser lag zwischen 12,2 und 15,4. Bis zu einer Tiefe von 5 m fand keine große Änderung der Salinitäten statt. Zwischen 5 m und 20 m Wassertiefe stieg die Salinität im Mittel stark an. Bei 10 m Wassertiefe lag sie zwischen 14,1 und 16,8 und bei 15 m Wassertiefe zwischen 15,8 und 19,6. Im Bereich zwischen 20 m und 25 m Wassertiefe lag die Salinität zwischen 19,0 und 21,7.

Die Stationen der Ausfahrt Al-543 wiesen im Oberflächenwasser Dichten zwischen  $1007,7 \text{ kg m}^{-3}$  und  $1010,4 \text{ kg m}^{-3}$  auf (Abbildung 2). Die stärkste Dichtezunahme erfolgte bei allen Stationen zwischen 10 m und 20 m Tiefe. Die Dichten im Tiefenwasser (20 m bis 25 m Tiefe) lagen zwischen  $1014,0 \text{ kg m}^{-3}$  und  $1016,4 \text{ kg m}^{-3}$ .



**Abbildung 2:** Verlauf der Temperatur und der Salinität mit der Wassertiefe der Stationen während der Ausfahrt Al-543.



**Abbildung 3:** links: Karte der Stationen der Ausfahrt AI-543; rechts: Verlauf der Dichte [ $\text{kg m}^{-3}$ ] mit der Wassertiefe [m] der Stationen.

Die beschriebenen Temperatur-, Salinitäts- und Dichtebedingungen, die während der Ausfahrt AI-543 in der Wassersäule vorlagen, sind für das Gebiet der westlichen Ostsee während des Sommers typisch (Lass and Matthäus, 1996; Orsi *et al.*, 1996). Die hohen Temperaturen im Oberflächenwasser sowie die niedrigen Temperaturen und hohen Salinitäten im Tiefenwasser führten hier zu der in der Ostsee häufig vorkommenden, sommerlichen, auf den Dichteunterschieden der verschiedenen Wassermassen basierenden Stratifizierung der Wassersäule (s.o.).

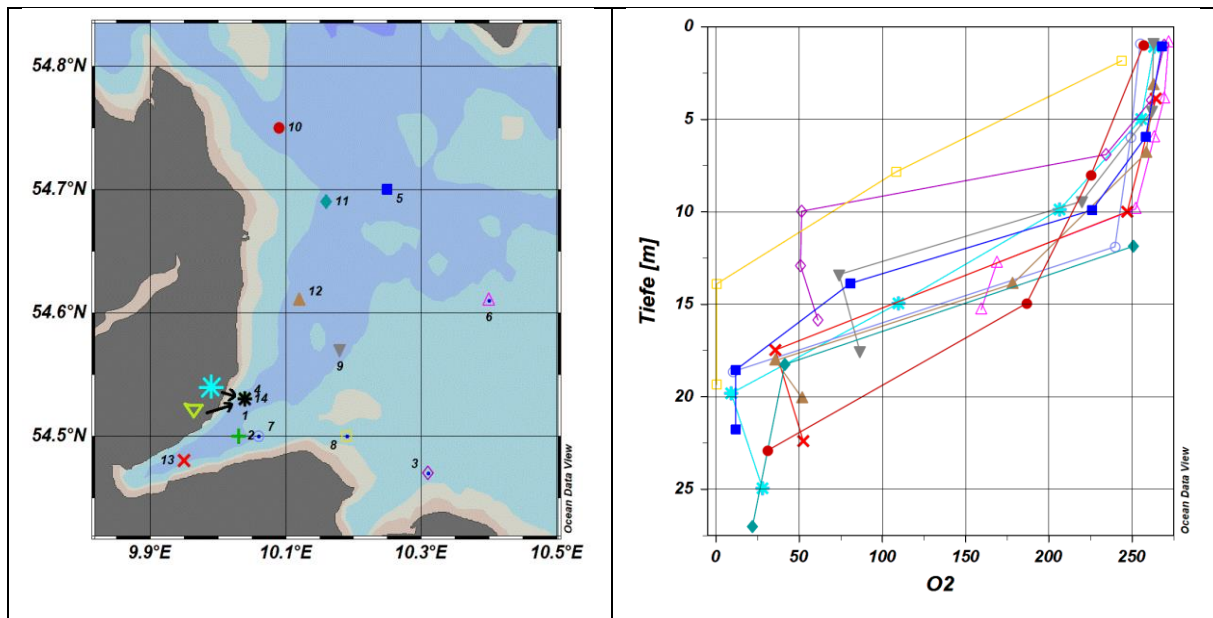
**Tabelle 5:** Mittlere Temperatur  $\bar{T}$  [ $^{\circ}\text{C}$ ], mittlere Salinität  $\bar{S}$ , mittlere Dichte  $\bar{\rho}$  [ $\text{kg m}^{-3}$ ] und mittlere Konzentration gelösten Sauerstoffs  $\bar{C}_{\text{O}_2}$  [ $\mu\text{mol L}^{-1}$ ] für jede Wassertiefe sowie die jeweils dazugehörige Standardabweichung.

Tiefe	$\bar{T}$	$\sigma_T$	$\bar{S}$	$\sigma_S$	$\bar{\rho}$	$\sigma_{\rho}$	$\bar{C}_{\text{O}_2}$	$\sigma_{\text{CO}_2}$
0	19,35	0,47	14,22	1,13	1009,31	0,93	264,03	6,45
5	19,15	0,34	14,50	0,69	1009,58	2,74	258,96	4,52
10	18,90	0,71	15,48	0,93	1010,39	0,84	196,83	83,13
15	16,92	1,62	17,29	1,32	1012,18	1,30	151,99	38,93
20	13,71	0,71	19,96	0,69	1014,83	0,65	30,66	30,29
20-25	12,73	0,73	21,08	0,83	1015,87	0,75	29,18	15,01

#### 4.1.2 O<sub>2</sub>

Die Verteilung von gelöstem O<sub>2</sub> über die Tiefe wird in Abbildung 4 dargestellt. Im Oberflächenwasser waren Sauerstoffkonzentrationen zwischen  $244,0 \mu\text{mol L}^{-1}$  und  $273,3 \mu\text{mol L}^{-1}$  vorhanden. Der Mittelwert beträgt  $264,0 \pm 6,5 \mu\text{mol L}^{-1}$  (siehe Tabelle 5). Die Sauerstoffkonzentration nahm an allen

Stationen mit der Tiefe ab. Die Abnahme war mit  $121,3 \mu\text{mol L}^{-1}$  am größten zwischen 15 m und 20 m Tiefe. Die niedrigste Sauerstoffkonzentration lag mit  $29,2 \pm 15,0 \mu\text{mol L}^{-1}$  zwischen 20 m und 25 m Tiefe vor. An den Stationen 3, 4, 5, 7, 10, 11, 12 und 13 lagen unterhalb von 15 m Wassertiefe mit  $\text{O}_2 > 63 \mu\text{mol L}^{-1}$  hypoxische Bedingungen vor (Definition nach Naqvi *et al.*, 2010). Nur an Station 8 wurden Sauerstoffkonzentrationen im suboxischen Bereich nachgewiesen. Sie betragen  $0,5 \mu\text{mol L}^{-1}$  bei einer Tiefe von 20 m bzw. 25 m. Die Abnahme des Sauerstoffgehalts im Tiefenwasser wurde vermutlich durch den Abbau organischen Materials hervorgerufen. Dieses besteht hauptsächlich aus Phyto- und Zooplankton, welches aus dem Oberflächenwasser herabsinkt und z.T. in der Wassersäule durch aerobe Abbauprozesse remineralisiert wird. Der hierbei verbrauchte Sauerstoff wird im Oberflächenwasser durch Gasaustausch zwischen Meerwasser und Atmosphäre teilweise ausgeglichen, jedoch verhindert die Schichtung der Wassersäule einen effektiven Transport von Sauerstoff in das Tiefenwasser. Dieses verarmt somit immer mehr an gelöstem  $\text{O}_2$  (Hansen, Giesenhagen and Behrends, 1999).

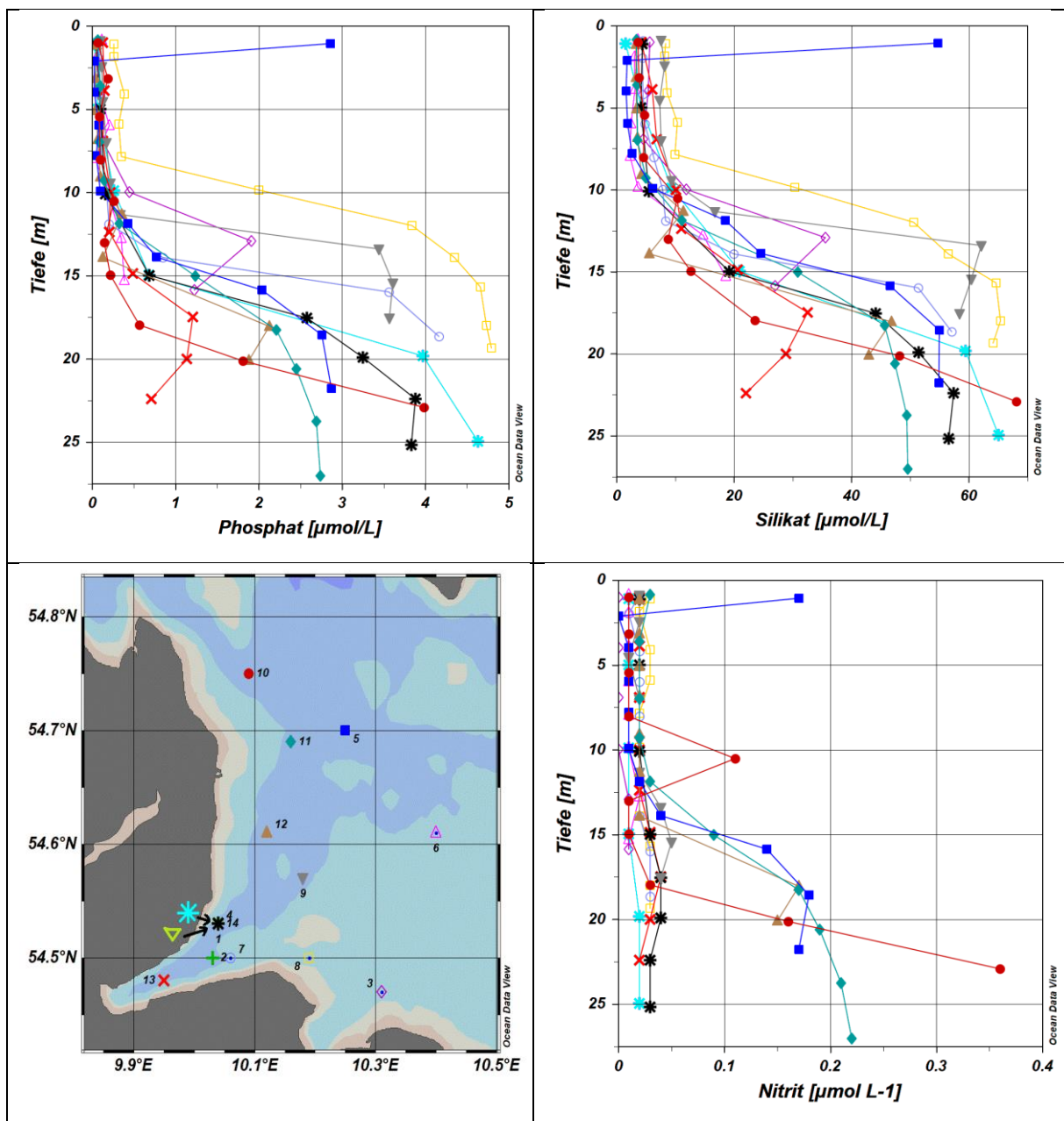


**Abbildung 4:** links: Karte der Stationen der Ausfahrt Al-543; rechts: Verlauf des gelösten Sauerstoffs [ $\mu\text{mol L}^{-1}$ ] mit der Wassertiefe [m] der Stationen.

#### 4.1.3 Nährstoffe

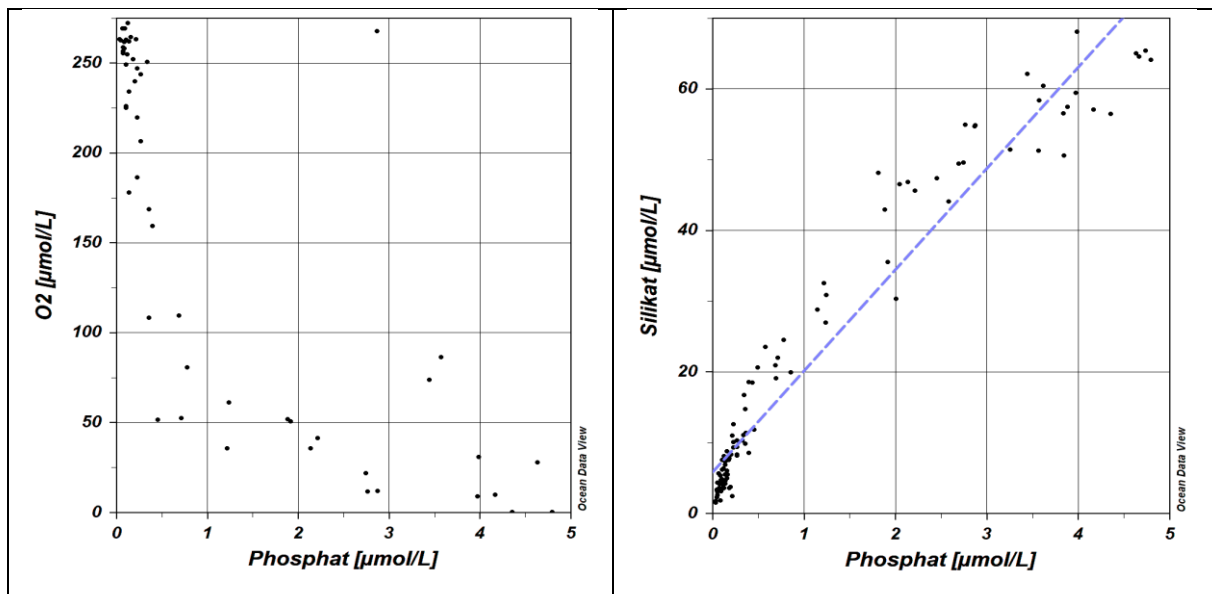
Abbildung 5 zeigt die Verteilung der Nährstoffe  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SiO}_4^{2-}$  und Nitrit ( $\text{NO}_2^-$ ) mit der Tiefe. Zwischen 0 m und 7,5 m Tiefe blieben die Konzentrationen relativ konstant auf einem für den jeweiligen Nährstoff niedrigen Niveau ( $\text{PO}_4^{3-}$ : ca.  $0 - 0,4 \mu\text{mol L}^{-1}$ ;  $\text{SiO}_4^{2-}$ : ca.  $1 - 16 \mu\text{mol L}^{-1}$ ;  $\text{NO}_2^-$ : ca.  $0 - 0,4 \mu\text{mol L}^{-1}$ ). Eine Ausnahme bildet Station 5, bei der im Oberflächenwasser eine stark erhöhte Konzentration von  $\text{PO}_4^{3-}$  mit  $2,9 \mu\text{mol L}^{-1}$  und von  $\text{SiO}_4^{2-}$  mit  $54,8 \mu\text{mol L}^{-1}$  vorlag. Die Mittelwerte für  $\text{PO}_4^{3-}$  lagen hier bei  $0,4 \pm 0,8 \mu\text{mol L}^{-1}$  (1 m Tiefe) und  $0,1 \pm 0,04 \mu\text{mol L}^{-1}$  (5 m Tiefe) und für  $\text{SiO}_4^{2-}$  bei  $9,7 \pm 15,1 \mu\text{mol L}^{-1}$  (1 m Tiefe) und  $4,8 \pm 1,5 \mu\text{mol L}^{-1}$  (5 m Tiefe), wie Tabelle 6 zu entnehmen ist. Ab einer Tiefe von

10 m begannen die Werte der Konzentrationen stark zu streuen, wobei für alle Stationen ein Anstieg beider Stoffe einsetzte. Die höchste mittlere Konzentration wurde für beide Stoffe in einer Tiefe zwischen 20 m und 25 m erreicht. Für  $\text{PO}_4^{3-}$  lag sie bei  $3,1 \pm 1,4 \mu\text{mol L}^{-1}$  und für  $\text{SiO}_4^{2-}$  bei  $52,7 \pm 16,5 \mu\text{mol L}^{-1}$ . Messungen von gelöstem  $\text{PO}_4^{3-}$  an der Zeitserienstation Boknis Eck in der Eckernförder Bucht ergaben für eine Tiefe von 25 m über den Zeitraum von 1957 bis 2013 eine jährliche mittlere Konzentration von  $0,95 \pm 0,72 \mu\text{mol L}^{-1}$ , die Monate September und Oktober nicht mit einberechnet. In diesen war die mittlere Konzentration im Tiefenwasser deutlich erhöht mit  $3,7 \pm 3,4 \mu\text{mol L}^{-1}$ , was der Konzentration während der Ausfahrt Al-543 im Tiefenwasser ähnelt.



**Abbildung 5:** gelöstes  $\text{PO}_4^{3-}$  [ $\mu\text{mol L}^{-1}$ ], gelöstes  $\text{SiO}_4^{2-}$  [ $\mu\text{mol L}^{-1}$ ] und gelöstes  $\text{NO}_2^-$  [ $\mu\text{mol L}^{-1}$ ] der Stationen mit der Tiefe in [m], unten links: Karte der Stationen der Ausfahrt Al-543.

Die beobachteten niedrigen  $\text{PO}_4^{3-}$ -/ $\text{SiO}_4^{2-}$ -Konzentrationen im Oberflächenwasser lassen sich durch den Verbrauch bei der Primärproduktion erklären. Da die vorhandene Schichtung der Wassermassen eine Mischung mit nährstoffreichem Bodenwasser verhinderte, reicherten sich diese weiter im Tiefenwasser an, während das Oberflächenwasser weiter an Nährstoffen verarmte. Die sich stark ähnelnden Verteilungen von  $\text{PO}_4^{3-}$  und  $\text{SiO}_4^{2-}$  deuten darauf hin, dass beide Stoffe zum Zeitpunkt der Probennahme durch die gleichen Prozesse in der Wassersäule verteilt wurden. Die Korrelation der beiden Stoffe wird in Abbildung 6 deutlich. Eine mögliche Quelle für  $\text{PO}_4^{3-}$  könnten sulfidoxidierende Bakterien wie *Beggiatoa* sein, welche im Sediment unter oxischen Bedingungen  $\text{PO}_4^{3-}$  speichern und unter hypoxischen Bedingungen innerhalb von Tagen bis Wochen in großen Mengen freisetzen können (Ingall and Jahnke, 1994; Dale *et al.*, 2013). Abbildung 6 zeigt außerdem eine Korrelation von gelöstem  $\text{O}_2$  und gelöstem  $\text{PO}_4^{3-}$  im Meerwasser. Es ist erkennbar, dass erhöhte Phosphatkonzentrationen besonders zusammen mit hypoxischen Bedingungen auftreten, was die These der Phosphatfreisetzung durch *Beggiatoa* im sauerstoffarmen Bodenwasser unterstützt. Jedoch könnten auch andere Prozesse für die Lösung von sedimentär gebundenem  $\text{PO}_4^{3-}$  oder die Freisetzung organischen Phosphats unter sauerstoffarmen Bedingungen eine Rolle spielen (Krom and Berner, 1981; Balzer *et al.*, 1983; Balzer, 1984; Dale *et al.*, 2013).



**Abbildung 6:** links: Sauerstoffkonzentration [ $\mu\text{mol L}^{-1}$ ] über der Phosphatkonzentration [ $\mu\text{mol L}^{-1}$ ] der Stationen der Ausfahrt A1543; rechts: Silikatkonzentration [ $\mu\text{mol L}^{-1}$ ] über der Phosphatkonzentration [ $\mu\text{mol L}^{-1}$ ].

Die Verteilung der Nitritkonzentrationen unterscheidet sich teilweise von den Verteilungen von  $\text{PO}_4^{3-}$  und  $\text{SiO}_4^{2-}$ . Die vier nördlichsten Stationen (Stationen 5, 10, 11, 12) weisen einen sehr ähnlichen Verlauf von  $\text{NO}_2^-$  mit der Tiefe auf wie für  $\text{PO}_4^{3-}$  und  $\text{SiO}_4^{2-}$ . An allen anderen Stationen gibt es jedoch keine bemerkenswerte Zu- oder Abnahme der Konzentrationen. Sie liegen in einem Bereich zwischen  $0,00 \mu\text{mol L}^{-1}$  und  $0,05 \mu\text{mol L}^{-1}$ . An Station 5 ist die Nitritkonzentration im Oberflächenwasser, ebenso

wie die  $\text{PO}_4^{3-}$ - und die Silikatkonzentration, stark erhöht gegenüber denen der anderen Stationen. Sie liegt bei  $0,17 \mu\text{mol L}^{-1}$ , wobei die mittlere Nitritkonzentration  $0,03 \pm 0,05 \mu\text{mol L}^{-1}$  beträgt.

Die große Ähnlichkeit der Nitritverteilung über die Wassersäule an den vier nördlichsten Stationen 5, 10, 11 und 12 mit den Verteilungen von  $\text{PO}_4^{3-}$  und  $\text{SiO}_4^{2-}$  weist darauf hin, dass  $\text{NO}_2^-$  durch die gleichen Prozesse in der Wassersäule verteilt wird. Allerdings deuten die niedrigen Nitritkonzentrationen in 15 m bis 25 m Tiefe an, dass das  $\text{NO}_2^-$  im Tiefenwasser oder den Sedimenten der anderen Stationen durch Prozesse abgebaut wird, welche die Konzentrationen von  $\text{PO}_4^{3-}$  und  $\text{SiO}_4^{2-}$  möglicherweise nicht direkt betreffen. Verantwortlich hierfür könnte ein Abbau von  $\text{NO}_2^-$  durch Denitrifikation oder die anaerobe Ammoniumoxidation sein (Thamdrup *et al.*, 2006; Jensen *et al.*, 2011; Voss *et al.*, 2011).

**Tabelle 6:** Mittlere Konzentration von gelöstem  $\text{PO}_4^{3-}$   $\bar{C}_P$  [ $\mu\text{mol L}^{-1}$ ], gelöstem  $\text{SiO}_4^{2-}$   $\bar{C}_{\text{Si}}$  [ $\mu\text{mol L}^{-1}$ ] und gelöstem  $\text{NO}_2^-$   $\bar{C}_{\text{NO}_2}$  [ $\mu\text{mol L}^{-1}$ ] für jede Wassertiefe sowie die jeweils dazugehörige Standardabweichung.

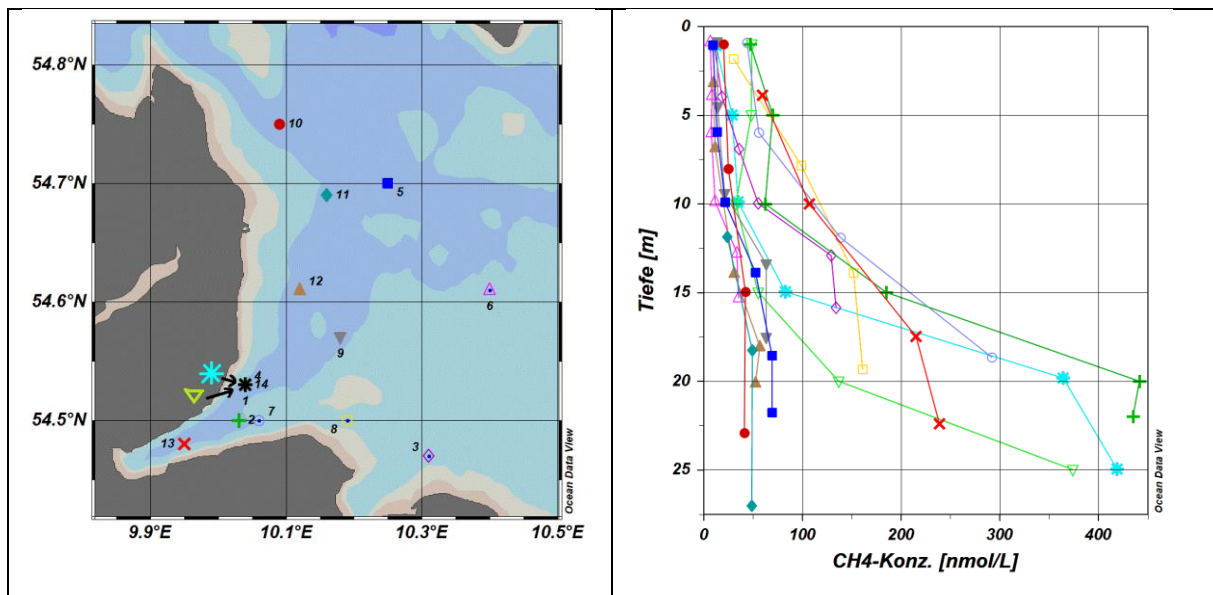
Tiefe	$\bar{C}_P$	$\sigma_P$	$\bar{C}_{\text{Si}}$	$\sigma_{\text{Si}}$	$\bar{C}_{\text{NO}_2}$	$\sigma_{\text{NO}_2}$
0	0,37	0,83	9,72	15,14	0,03	0,05
5	0,09	0,04	4,78	1,52	0,01	0,01
10	0,42	0,60	10,60	7,87	0,03	0,03
15	1,05	1,18	26,22	16,05	0,03	0,03
20	2,41	1,16	46,21	11,41	0,08	0,07
20-25	3,13	1,38	52,73	16,48	0,14	0,14

#### 4.1.4 $\text{CH}_4$

Die Verteilung von im Wasser gelöstem  $\text{CH}_4$  im untersuchten Gebiet unterlag starken Schwankungen (siehe Abbildung 7). Allen Stationen ist gemein, dass im Tiefenwasser höhere Konzentrationen vorlagen als im Oberflächenwasser. Die Konzentrationen lagen im Oberflächenwasser zwischen  $7,0 \text{ nmol L}^{-1}$  und  $48,9 \text{ nmol L}^{-1}$ . Die Werte für die jeweils tiefste Messung lagen zwischen  $35,5 \text{ nmol L}^{-1}$  und  $435,2 \text{ nmol L}^{-1}$ . Die größten Gradienten befanden sich bei allen Stationen zwischen den Tiefen 10 m und 20 m. Nur bei Station 1 lag der größte Gradient zwischen 20 m und 25 m Tiefe. Die Stationen lassen sich in zwei Gruppen unterteilen: die nördliche Gruppe und die südliche Gruppe. Bei der nördlichen Gruppe (Stationen 5, 6, 9, 10, 11, 12) fand ein relativ niedriger Anstieg der Methankonzentrationen mit der Tiefe statt (Zunahme um den Faktor 2,03 bis 7,15). Zur südlichen Gruppe gehören die Stationen 1, 2, 3, 4, 7, 8, 13 und 14, wobei für Station 14 keine Methan- und Lachgasdaten vorliegen, da keine Proben für diese Messungen entnommen wurden (im Folgenden sind mit der südlichen Gruppe die Stationen 1, 2, 3, 4, 7, 8 und 13 gemeint). In dieser Gruppe stiegen die Konzentrationen von Methan mit der Tiefe stark an (Zunahme um Faktor 3,99 bis 33,18). Dementsprechend waren die mittleren Methankonzentrationen der südlichen Gruppe in jeder Tiefe stark erhöht gegenüber denen der nördlichen Gruppe (siehe Tabelle 7). So lag bei den Stationen der nördlichen Gruppe im

Oberflächenwasser eine mittlere Konzentration von  $12,1 \pm 5,1 \text{ nmol L}^{-1}$  vor, während sie in der südlichen Gruppe bei  $36,2 \pm 19,0 \text{ nmol L}^{-1}$  lagen. Bei den mittleren Konzentrationen aller Proben, die über dem Grund genommen wurden, wiesen die beiden Gruppen den größten Unterschied zueinander auf. So lag die mittlere Methankonzentration der nördlichen Gruppe bei ca.  $55,1 \pm 11,3 \text{ nmol L}^{-1}$  und die der südlichen Gruppe bei ca.  $293,6 \pm 121,1 \text{ nmol L}^{-1}$ .

Die Sättigungen des Oberflächenwassers an  $\text{CH}_4$  (in Bezug auf das atmosphärische Gleichgewicht) lagen insgesamt zwischen 263 % und 1838 %. Die nördliche Gruppe wies Sättigungen zwischen 263 % und 894 % auf, wohingegen an den südlichen Stationen Sättigungen zwischen 386 % und 1838 % vorlagen.



**Abbildung 7:** links: Karte der Stationen der Ausfahrt Al-543; rechts: Methankonzentration [ $\text{nmol L}^{-1}$ ] der Stationen mit der Tiefe in [m].

Der große Unterschied zwischen den Methankonzentrationen im Oberflächenwasser und im Tiefenwasser lässt sich auch in anderen Teilen der Ostsee beobachten. Gülzow *et al.* (2013) beschrieben eine mit der Stratifizierung der Wassersäule verbundene Akkumulation gelösten Methans unterhalb der Pyknokline im Bornholmer Becken und im Golf von Finnland. Auch im westlichen und östlichen Gotlandbecken wurde eine Schichtung der Wassermassen mit einer permanenten Halokline festgestellt (Reissmann *et al.*, 2009), unter der hohe Konzentrationen von gelöstem  $\text{CH}_4$  vorlagen. Das  $\text{CH}_4$  gelangte dort durch Diffusion aus den Sedimenten in die Wassersäule und stieg bis zur Halokline auf, was aus den mit der Tiefe ansteigenden Methankonzentrationen des Tiefenwassers geschlossen wurde (Schmale *et al.*, 2010). Dies führte in den Monaten Juni und Juli zu Konzentrationen von bis zu  $1086 \text{ nmol L}^{-1}$  im westlichen und bis zu  $504 \text{ nmol L}^{-1}$  im östlichen Gotlandbecken, wobei die Konzentrationen im Oberflächenwasser nur bei  $5 \text{ nmol L}^{-1}$  bzw.  $3 \text{ nmol L}^{-1}$  lagen. Hierfür waren vermutlich oxidative Abbauprozesse durch Mikroben im suboxischen Teil der Wassersäule über der Grenzschicht der Wassermassen verantwortlich, welche im anoxischen Tiefenwasser verhindert wurden. Im Bereich des Bottnischen Meerbusens wurden im gleichen Zeitraum im Oberflächenwasser ebenfalls relativ niedrige

Methansättigungen gemessen, welche mit 106 – 116 % nahe des atmosphärischen Gleichgewichts lagen (Schmale *et al.*, 2010). Im Kattegat lagen währenddessen Sättigungen von 197 – 746 % im Oberflächenwasser vor. In der Beltsee betragen die Konzentrationen im Oberflächenwasser bis zu 6,71 nmol L<sup>-1</sup> und die Sättigungen 171 – 246 % (Schmale *et al.*, 2010). Für Boknis Eck wurden ebenfalls mikrobielle Prozesse im Tiefenwasser und in den Sedimenten als Quelle vermutet (Ma *et al.*, 2020). Hier war das Oberflächenwasser bei monatlichen Messungen im Zeitraum von 2006 bis 2017 durchgehend an CH<sub>4</sub> übersättigt (Bange *et al.*, 2011; Ma *et al.*, 2020). An diesem Standort konnten während eines Sturmereignisses im Herbst 2014 im Tiefenwasser sogar Methankonzentrationen von >800 nmol L<sup>-1</sup> nachgewiesen werden.

**Tabelle 7:** Mittlere Konzentrationen C [nmol L<sup>-1</sup>] mit Standardabweichung  $\sigma$  [nmol L<sup>-1</sup>] von CH<sub>4</sub> der nördlichen und südlichen Gruppe über die Tiefe [m] (Hierbei wurden nur die Werte der Stationen verwendet, deren Proben in der jeweiligen Tiefe  $\pm 0,5$  m entnommen wurden. Proben, deren Entnahmetiefe mehr als 0,5 m über oder unter den in der Tabelle angegebenen Tiefen entnommen wurden, wurden nicht bei den Berechnungen der mittleren Konzentrationen und Standardabweichungen verwendet.); „\*“ steht für die unterste Probe jeder Station, welche im Mittel 3,0  $\pm 0,6$  m über dem Grund genommen wurde.

Tiefe	C <sub>nördliche Gruppe</sub>	$\sigma$ <sub>nördliche Gruppe</sub>	C <sub>südliche Gruppe</sub>	$\sigma$ <sub>südliche Gruppe</sub>
0	12,14	5,11	36,20	19,01
5	-	-	49,0	20,48
10	18,26	5,86	54,67	31,84
15	39,07	5,05	107,86	68,30
20	-	-	314,33	158,45
*	55,10	11,34	293,61	121,10

Die während der Ausfahrt A1-543 gemessenen Konzentrationen sind als relativ hohe Konzentrationen einzuordnen, welche jedoch deutlich unter den bisher gemessenen Maximalkonzentrationen in der Ostsee lagen (s.o.). Das Oberflächenwasser im Untersuchungsgebiet war an allen Stationen stark an CH<sub>4</sub> übersättigt (in Bezug auf das atmosphärische Gleichgewicht), was gut zu den bisherigen Beobachtungen im Gebiet der Beltsee, aber auch im Bereich der Eckernförder Bucht passt (Bange *et al.*, 2011; Ma *et al.*, 2020). Somit war das Meerwasser zum Zeitpunkt der Ausfahrt eine Quelle für CH<sub>4</sub> in der Atmosphäre.

Durch den Abbau von OM verarmt das Tiefenwasser an gelöstem O<sub>2</sub> und bewirkt zusammen mit dem hohen Anteil von OM im Sediment einen kompletten Sauerstoffverbrauch in den obersten Millimetern des Sediments. Der generelle Anstieg der Methankonzentrationen mit der Wassertiefe ist vermutlich auf die mikrobiellen Abbauprozesse organischer Materie in den anoxischen Sedimenten zurückzuführen (Methanogenese), aus welchen das CH<sub>4</sub> freigesetzt wird (Whiticar, 2002; Bange *et al.*, 2009; Flury *et al.*, 2016; Maltby *et al.*, 2018).

Der große Unterschied zwischen den Konzentrationen im Tiefenwasser der Stationen der nördlichen und südlichen Gruppe könnte mehrere Ursachen haben. Ein direkter Zusammenhang mit der Verteilung



von gelöstem O<sub>2</sub> kann ausgeschlossen werden, da die Stationen beider Gruppen eine ähnliche Verteilung mit der Tiefe aufweisen. Ähnliche Vermutungen finden sich auch in der Literatur (Bange *et al.*, 2009, 2011; Ma *et al.*, 2020).

Ein Prozess, welcher zu einer erhöhten Freisetzung von CH<sub>4</sub> aus dem Sediment führen kann, ist der Aufstieg von Methanblasen im und aus dem Sediment. Dieser wird wahrscheinlich durch Schwankungen des atmosphärischen und des hydrostatischen Drucks (kurzfristige Änderungen des Meeresspiegels) auf die Sedimente ausgelöst (Wever *et al.*, 1998; Lohrberg *et al.*, 2020). Dies könnte allerdings nur zu dem beobachteten Unterschied zwischen den Methankonzentrationen der nördlichen und der südlichen Gruppe führen, wenn die Sedimente der nördlichen Gruppe deutlich weniger OM enthielten oder deutlich geringere Methanogeneseraten aufwiesen. Das Aufsteigen von Methanblasen im Sediment durch wetterbedingte Druckschwankungen würde in der Regel durch Sturmereignisse hervorgerufen werden, welche vermutlich das gesamte Gebiet betreffen würden. Somit müssten bei diesen Ereignissen an den Stationen der nördlichen Gruppe ähnliche Mengen von CH<sub>4</sub> aus den Sedimenten aufsteigen wie bei denen der südlichen Gruppe. Die stark voneinander abweichenden Methankonzentrationen der beiden Gruppen lassen sich also nicht mit einem sturminduzierten Aufsteigen von Methanblasen begründen.

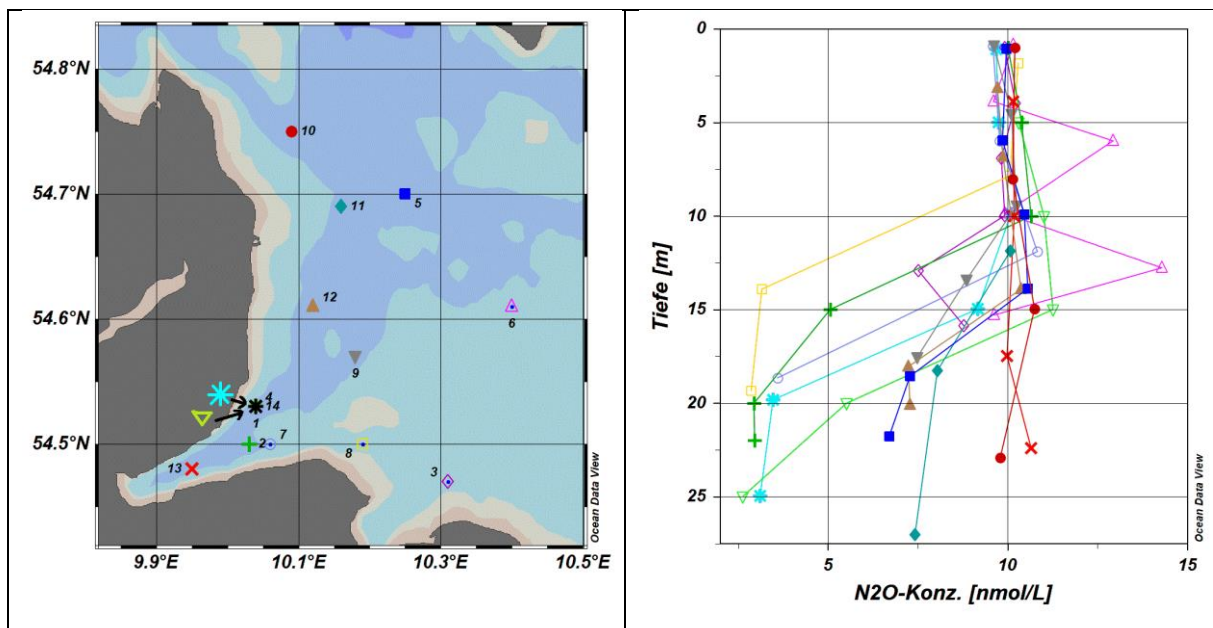
Eine andere Erklärung für die hohen Methankonzentrationen könnte in der und um die Eckernförder Bucht herum austretendes SGW sein. An manchen Pockmarks, die mit SGW in Zusammenhang stehen, wurden bereits stark schwankende Methankonzentrationen im Tiefenwasser gemessen (s.o.). Der von Bussmann *et al.* (1999) an einer Pockmark-Struktur gemessene Höchstwert von 441 nmol L<sup>-1</sup> wurde hier ebenfalls an Station 2 ermittelt (442 nmol L<sup>-1</sup>), wobei auch Station 7 (ebenfalls an einer Pockmark-Struktur gelegen) Werte von 292 nmol L<sup>-1</sup> aufwies. Die Stationen 1, 4 und 13, deren Werte stark erhöht sind, liegen ebenfalls im Gebiet der Eckernförder Bucht, für welche von Schlüter *et al.* (2004) erhöhte und mit Austritten von SGW verbundene <sup>222</sup>Rn-Werte gemessen wurden. Für die Stationen 3 und 8 liegen keine solchen Hinweise vor, daher können für ihre erhöhten Methankonzentrationen nur aufgrund ihrer Nähe zu den anderen Stationen der südlichen Gruppe die gleichen Gründe angenommen werden.

Ein weiterer Grund für die erhöhte Freisetzung von gelöstem CH<sub>4</sub> aus den Sedimenten im Bereich der Eckernförder Bucht ist laut Bange *et al.* (2011) eine erhöhte Sedimentation von organischer Materie, welche durch Phytoplanktonblüten ausgelöst wird. Dies wäre vor allem eine Erklärung der hohen Methanwerte bei Boknis Eck, da dort keine Pockmarks vorliegen.

#### 4.1.5 N<sub>2</sub>O

Die Verteilung von gelöstem N<sub>2</sub>O im Meerwasser ist in Abbildung 8 dargestellt. Die Konzentrationen im Tiefenwasser der verschiedenen Stationen unterschieden sich wesentlich stärker voneinander als die im Oberflächenwasser (0-5 m). Dort lagen die Werte der N<sub>2</sub>O-Konzentrationen aller Stationen zwischen

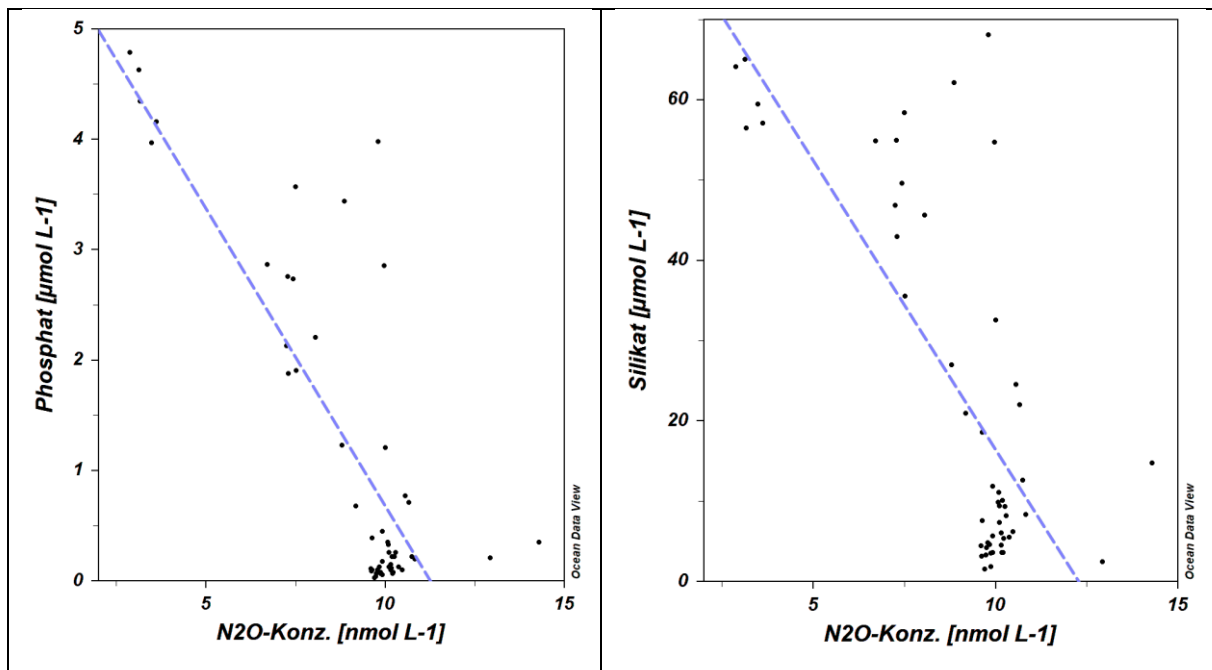
9,60 nmol L<sup>-1</sup> und 10,38 nmol L<sup>-1</sup> (mittlere Konzentration: 9,98 ±0,27 nmol L<sup>-1</sup>). Die Sättigungen des Oberflächenwassers an N<sub>2</sub>O (in Bezug auf das atmosphärische Gleichgewicht) lagen zwischen 112 % und 120 %. Die Konzentrationen der Proben, welche jeweils in der geringsten Entfernung zum Meeresboden genommen wurden (Entfernung zum Grund: 2,0 m - 3,71 m), lagen zwischen 2,96 nmol L<sup>-1</sup> und 10,66 nmol L<sup>-1</sup> (mittlere Konzentration: 6,38 ±2,86 nmol L<sup>-1</sup>). Auffallend ist, dass besonders an den Stationen niedrige N<sub>2</sub>O-Konzentrationen in der Tiefe vorlagen, an denen hohe Methankonzentrationen gemessen wurden (Stationen 1, 2, 4, 7, 8). Die Konzentrationen sanken hier auf Werte zwischen 2,63 nmol L<sup>-1</sup> und 3,60 nmol L<sup>-1</sup>. An den Stationen 3, 5, 9, 11 und 12 begannen die Werte der Konzentrationen ab einer Tiefe von ca. 10 m und 15 m abzunehmen, jedoch sanken die Werte hier nur auf mittlere Konzentrationen von 6,70 nmol L<sup>-1</sup> bis 7,51 nmol L<sup>-1</sup>. An den Stationen 10 und 13 gab es mit der Tiefe keine bemerkenswerte Veränderung der Konzentrationen. Die Station 6, welche von allen Stationen am weitesten von der Küste entfernt lag, wies eine sehr variable Konzentration von N<sub>2</sub>O mit der Tiefe auf. Die Werte schwankten hier zwischen 9,61 nmol L<sup>-1</sup> und 14,29 nmol L<sup>-1</sup>, wobei die Werte in den Tiefen 6 m und 12,8 m deutlich anstiegen, um danach wieder auf ca. 10 nmol L<sup>-1</sup> abzusinken.



**Abbildung 8:** links: Karte der Stationen der Ausfahrt Al-543; rechts: Lachgaskonzentration [nmol L<sup>-1</sup>] der Stationen mit der Tiefe in [m].

Das Oberflächenwasser aller Stationen wies eine leichte Übersättigung an N<sub>2</sub>O (in Bezug auf das atmosphärische Gleichgewicht) auf. Allerdings waren die Konzentrationen im Tiefenwasser teilweise sehr niedrig, was darauf hindeutet, dass es sowohl Produktions- als auch Abbauprozesse in der Wassersäule oder im Sediment geben muss, welche die Lachgasverteilung beeinflussen. Die erhöhten Sättigungen im Oberflächenwasser zeigen, dass dieses zum Zeitpunkt der Ausfahrt eine Quelle für atmosphärisches N<sub>2</sub>O war.

Während der Fahrt Al-516 (September 2018), welche ebenfalls im Gebiet der Kieler Bucht stattfand, wurden in sogenannten Underway-Proben (Entnahmetiefe ca. 2 m) Lachgaskonzentrationen von  $8,50 \text{ nmol L}^{-1}$  bis  $10,99 \text{ nmol L}^{-1}$  gemessen. Weitere Proben, die mit einem Schlauchboot aus einer Tiefe von 10 cm bis 100 cm entnommen wurden, wiesen Konzentrationen zwischen  $8,10 \text{ nmol L}^{-1}$  und  $11,13 \text{ nmol L}^{-1}$  auf. Die Sättigung des Oberflächenwassers mit  $\text{N}_2\text{O}$  (in Bezug auf das atmosphärische Gleichgewicht) lag zwischen 86 % und 121 %. Es lagen also sowohl leichte Übersättigungen als auch Untersättigungen vor. In den Proben der Ausfahrt Al-510 aus dem Juni 2018, die auf die gleiche Weise entnommen wurden, konnten Konzentrationen zwischen  $8,43 \text{ nmol L}^{-1}$  und  $11,82 \text{ nmol L}^{-1}$ , bei Sättigungen des Oberflächenwassers von 91 % bis 130 %, nachgewiesen werden (Zadow, 2020). Es lagen hier also ebenfalls leichte Über- und Untersättigungen des Oberflächenwassers vor. Bei der Ausfahrt Al-510 waren die Lachgaskonzentrationen in den tiefen Proben (Entnahmetiefe: 10,1 – 22,8 m) deutlich höher mit Werten zwischen  $9,60 \text{ nmol L}^{-1}$  und  $16,10 \text{ nmol L}^{-1}$ . Die Konzentrationen in den tiefen Proben der Ausfahrt Al-516 (Entnahmetiefe: 10,6 – 25,7 m) betragen zwischen  $5,61 \text{ nmol L}^{-1}$  und  $12,05 \text{ nmol L}^{-1}$ , wobei an 8 von 10 Stationen in der Tiefe Konzentrationen über  $8,8 \text{ nmol L}^{-1}$  gemessen wurden und nur an zwei Stationen Konzentrationen zwischen 5 und  $6 \text{ nmol L}^{-1}$  (Zadow, 2020).



**Abbildung 9:** links: Konzentration von  $\text{PO}_4^{3-}$  [ $\mu\text{mol L}^{-1}$ ] über Konzentration von  $\text{N}_2\text{O}$  [ $\mu\text{mol L}^{-1}$ ]; rechts: Konzentration von Silikat [ $\mu\text{mol L}^{-1}$ ] über Konzentration von Lachgas [ $\mu\text{mol L}^{-1}$ ].

Untersuchungen an der Zeitserienstation Boknis Eck ergaben für den Zeitraum von 2005 bis 2017 Schwankungen der  $\text{N}_2\text{O}$ -Konzentrationen über alle Tiefen zwischen  $1,2 \text{ nmol L}^{-1}$  und  $37,8 \text{ nmol L}^{-1}$  mit einer mittleren Konzentration von  $13,9 \pm 4,2 \text{ nmol L}^{-1}$ , wobei alle extrem niedrigen Konzentrationen von weniger als  $5 \text{ nmol L}^{-1}$  im Tiefenwasser unter hypoxischen oder anoxischen Bedingungen nachgewiesen

wurden (Ma *et al.*, 2019). Die durchschnittliche Sättigung lag bei  $111 \pm 30$  %. In anderen Gebieten wie der zentralen und der nördlichen Ostsee wurden im Sommerhalbjahr der Jahre 1977, 1979 und 1980 Sättigungen des Oberflächenwassers von 79 % – 148 % nachgewiesen, sowie 1994 und 1997 Sättigungen zwischen 91 % und 312 % in der südlichen Ostsee (Bange, 2006). Die hohen Übersättigungswerte wurden hier und bei anderen Messungen vor der Dänischen Küste mit Flusseinträgen von  $\text{N}_2\text{O}$  oder Nitrat ( $\text{NO}_3^-$ ) in Verbindung gebracht, welches möglicherweise bei einer erhöhten Denitrifikation zur Produktion von  $\text{N}_2\text{O}$  beitrug.

Anhand der bisherigen Forschung, lassen sich die während der Ausfahrt Al-543 gemessenen  $\text{N}_2\text{O}$ -Konzentrationen als für das Gebiet der Beltsee und der gesamten Ostsee relativ durchschnittliche Konzentrationen einordnen. Es lagen an allen Stationen leichte Übersättigungen im Oberflächenwasser vor, wodurch das Gebiet zum Zeitpunkt der Ausfahrt eine Quelle für  $\text{N}_2\text{O}$  in der Atmosphäre darstellte. Die niedrigen Konzentrationen im Tiefenwasser einiger Stationen sind möglicherweise auf eine erhöhte Freisetzung von an  $\text{N}_2\text{O}$  verarmtem Wasser zurückzuführen wie bei den Untersuchungen von Ma *et al.* (2019). Einen Hinweis hierauf könnten auch die in Abbildung 9 dargestellten negativen Korrelationen der Konzentrationen von  $\text{PO}_4^{3-}$  [ $\mu\text{mol L}^{-1}$ ] und  $\text{SiO}_4^{2-}$  [ $\mu\text{mol L}^{-1}$ ] mit der Konzentration von  $\text{N}_2\text{O}$  [ $\text{nmol L}^{-1}$ ] geben. Diese kann möglicherweise mit der bereits erwähnten erhöhten Freisetzung von Porenwasser aus den Sedimenten erklärt werden. Wegen anoxischer Bedingungen in den Sedimenten könnte die Freisetzung von  $\text{PO}_4^{3-}$  durch Mikroorganismen erhöht und ebenso das Porenwasser durch erhöhte Denitrifikation an  $\text{N}_2\text{O}$  verarmt gewesen sein. Außerdem könnte eine, durch die hypoxischen Bedingungen im Tiefenwasser hervorgerufene, erhöhte Durchspülung des Sediments aufgrund von hyperventilierender Makrofauna eine Rolle bei der erhöhten Porenwasserfreisetzung gespielt haben (Forster, Khalili and Kitlar, 2003).

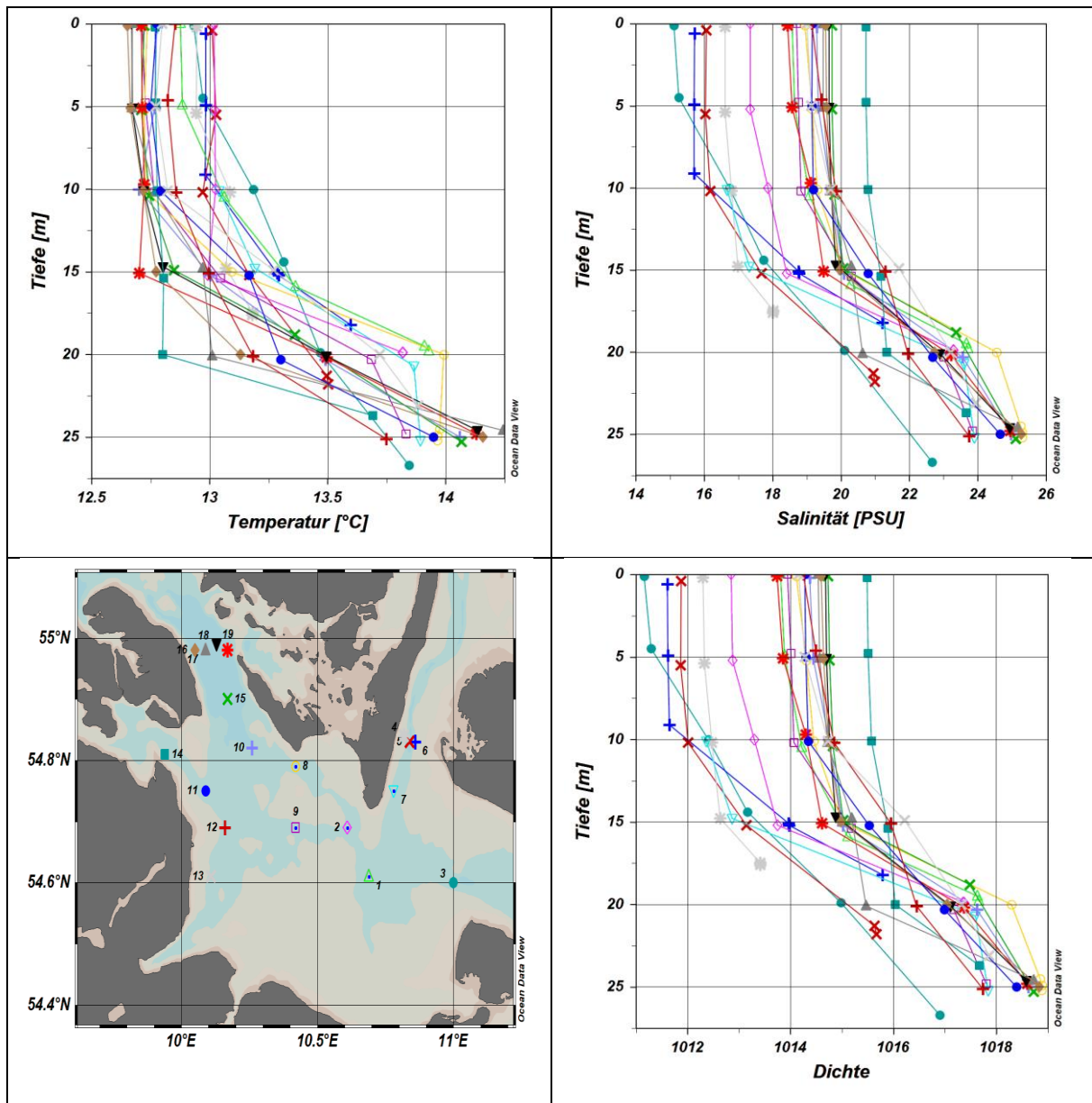
Aus den Untersuchungen der Verteilungen von Rn-/Ra-Isotopen, welche als Grundwassertracer dienen, ergaben sich für das Gebiet der Kieler Bucht während der Ausfahrt Al-543 jedoch keine eindeutigen Hinweise auf einen submarinen Zustrom von Grundwasser (Jan Scholten, Persönliche Kommunikation).

## **4.2 Littorina-19-14**

### **4.2.1 Temperatur, Salinität, Dichte**

Während der Ausfahrt Littorina-19-14 lagen in der Wassersäule andere Bedingungen als während der Ausfahrt Al-543 vor. Zunächst fällt auf, dass der Temperaturunterschied zwischen Oberflächen- und Tiefenwasser an allen Stationen deutlich geringer war (Abbildung 10). Über alle Tiefen lag die niedrigste Temperatur während der gesamten Ausfahrt bei  $12,7$  °C, während die Höchsttemperatur  $14,2$  °C betrug. Es ergab sich also ein Unterschied von maximal  $1,5$  °C. Die mittleren Temperaturen für jede Tiefe lassen sich Tabelle 8 entnehmen. Bis zu einer Tiefe von 15 m fand nur eine geringe Zunahme der Temperatur um  $0,3$  °C statt. Die größte Veränderung fand im Bereich zwischen 15 m und 25 m Tiefe

statt, in dem die durchschnittliche Wassertemperatur um ca.  $0,9\text{ }^{\circ}\text{C}$  von  $13,1\text{ }^{\circ}\text{C}$  auf  $14,0\text{ }^{\circ}\text{C}$  anstieg. Der größte Temperaturunterschied zwischen den Stationen lag in einer Tiefe von 20 m vor und betrug  $1,2\text{ }^{\circ}\text{C}$ .



**Abbildung 10:** Temperatur in  $^{\circ}\text{C}$  Salinität und Dichte  $[\text{kg m}^{-3}]$  der Stationen mit der Tiefe  $[\text{m}]$ , unten links: Karte der Stationen der Ausfahrt Littorina-19-14.

Die Verteilung der Salinität wies eine Zunahme mit der Tiefe auf. An der Wasseroberfläche lag die Salinität aller Stationen zwischen 15,1 und 20,7. Die mittlere Salinität lag hier bei  $18,4 \pm 1,5$  (Tabelle 8). Wie bei der Verteilung der Temperatur gab es bis zu einer Tiefe von ca. 15 m nur einen geringen Anstieg. Zwischen 15 m und 25 m Wassertiefe stieg die Salinität jedoch relativ stark an von einem Mittelwert von  $19,6 \pm 1,3$  auf einen Mittelwert von  $24,8 \pm 0,6$ .

Die Stationen der Ausfahrt Littorina-19-14 wiesen im Oberflächenwasser eine größere Variabilität der Dichte auf als im Tiefenwasser, wobei diese zwischen 15 m und 20 m Tiefe am meisten zunahm (um  $2,4\text{ kg m}^{-3}$ ).

Die Stationen lassen sich anhand der Salinitätsverteilung in zwei Gruppen einteilen, die auch geographisch nah beieinander liegen. Die eine Gruppe umfasst alle Stationen westlich von 10.5 °E (Stationen 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18 und 19) sowie Station 1. Die andere Gruppe liegt östlich von 10.5 °E und umfasst die Stationen 2, 3, 4, 5, 6 und 7.

Bei der westlichen Gruppe wies das Oberflächenwasser deutlich höhere Salinitäten auf. Sie lag zwischen 18,5 und 20,7. Das Oberflächenwasser der östlichen Gruppe wies hingegen Salinitäten zwischen 15,1 und 17,4 auf. Die Salinitäten beider Gruppen glichen sich jedoch mit der Tiefe immer weiter an. Diese Verteilung ähnelt stark der Verteilung der Dichte, anhand derer sich die Stationen ebenfalls in diese beiden Gruppen einteilen lassen. Die unterschiedliche Salinitätsverteilung der beiden Gruppen deutet darauf hin, dass das Oberflächenwasser der westlichen Gruppe anderen Bedingungen ausgesetzt war als das Oberflächenwasser der östlichen Gruppe, bzw. dass sie möglicherweise einen anderen Ursprung haben. Die Annäherung der Salinitäten zwischen 15 m und 25 m deutet darauf hin, dass die tieferen Wassermassen beider Gruppen ähnlichen Bedingungen unterlagen bzw. denselben Ursprung hatten.

**Tabelle 8:** Mittlere Temperatur  $\bar{T}$  [°C], mittlere Salinität  $\bar{S}$ , mittlere Dichte  $\bar{\rho}$  [kg m<sup>-3</sup>] und die mittlere O<sub>2</sub>-Sättigung [%] für jede Wassertiefe sowie die jeweils dazugehörige Standardabweichung.

Tiefe	$\bar{T}$	$\sigma_T$	$\bar{S}$	$\sigma_S$	$\bar{\rho}$	$\sigma_\rho$	$\bar{C}_{O_2}$	$\sigma_{CO_2}$
0	12,81	0,12	18,41	1,52	1013,70	1,18	101,62	1,76
5	12,81	0,12	18,46	1,53	1013,76	1,19	101,12	1,65
10	12,87	0,15	18,66	1,46	1013,92	1,14	99,18	2,44
15	13,06	0,19	19,56	1,33	1014,61	1,03	89,07	8,96
20	13,53	0,35	22,83	1,13	1017,05	0,83	47,01	23,09
25	14,01	0,14	24,80	0,58	1018,50	0,43	14,87	11,77

Beim Vergleich der Temperatur-, der Salinitäts- und der Dichteverteilung der Ausfahrt Littorina-19-14 mit denen der Ausfahrt Al-543 sind mehrere Beobachtungen bemerkenswert. Erstens war die Temperatur während Al-543 im Oberflächenwasser mit 19,4 °C um 6,5 °C wärmer. Weiterhin nahm die mittlere Temperatur während Al-543 ab einer Tiefe von 10 m stark ab (um ca. 6,2 °C), wogegen die mittlere Temperatur während Littorina-19-14 bis zu einer Tiefe von 15 m annähernd konstant war und zwischen 15 m und 25 m Tiefe minimal anstieg (um ca. 1,0 °C). Drittens lag die Salinität insgesamt während der Ausfahrt Littorina-19-14 deutlich höher als bei der Ausfahrt Al-543, was an den mittleren Salinitäten zu erkennen ist. Allerdings war die grundsätzliche Verteilung der Salinität bei beiden Ausfahrten ähnlich ausgeprägt mit deutlich geringeren Salinitäten im Oberflächenwasser als im Tiefenwasser. Diese stiegen bei Littorina-19-14 von 18,4 im Oberflächenwasser auf 24,8 in ca. 25 m Tiefe, während bei Al-543 in dem gleichen Intervall ein Anstieg von 14,2 auf 21,1 stattfand. Außerdem lagen die Salinitäten bei Littorina-19-14 im Oberflächenwasser weiter auseinander als in der Tiefe, während sie bei Al-543 nicht so weit streuten. Weiterhin zeigte die Dichteverteilung bei beiden

Ausfahrten eine große Ähnlichkeit mit der Salinitätsverteilung. So waren die Dichten im Oberflächenwasser bei Littorina-19-14 erhöht gegenüber denen von Al-543 (Littorina-19-14: östliche Gruppe:  $1011,2 - 1012,9 \text{ kg m}^{-3}$ , westliche Gruppe:  $1013,7 - 1015,5 \text{ kg m}^{-3}$ ; Al-543:  $1007,7 \text{ kg m}^{-3} - 1010,4 \text{ kg m}^{-3}$ ).

Bei beiden Ausfahrten lag zwischen 0 m und 5 m Wassertiefe keine bemerkenswerte Dichtezunahme vor. Diese erfolgte bei Al-543 zwischen 10 m und 20 m Tiefe, bei Littorina-19-14 zwischen 15 m und 20 m Tiefe, wobei die Zunahme bei Al-543 mit  $6,3 \text{ kg m}^{-3}$  im Vergleich zu  $4,7 \text{ kg m}^{-3}$  bei Littorina-19-14 deutlich größer war. Dies könnte bedeuten, dass sich bei der Ausfahrt im Oktober 2019 die MLD bereits abgesenkt hatte (s.o.), während sie bis zum August 2020 mit der Stratifizierung der Wassersäule wieder angestiegen war.

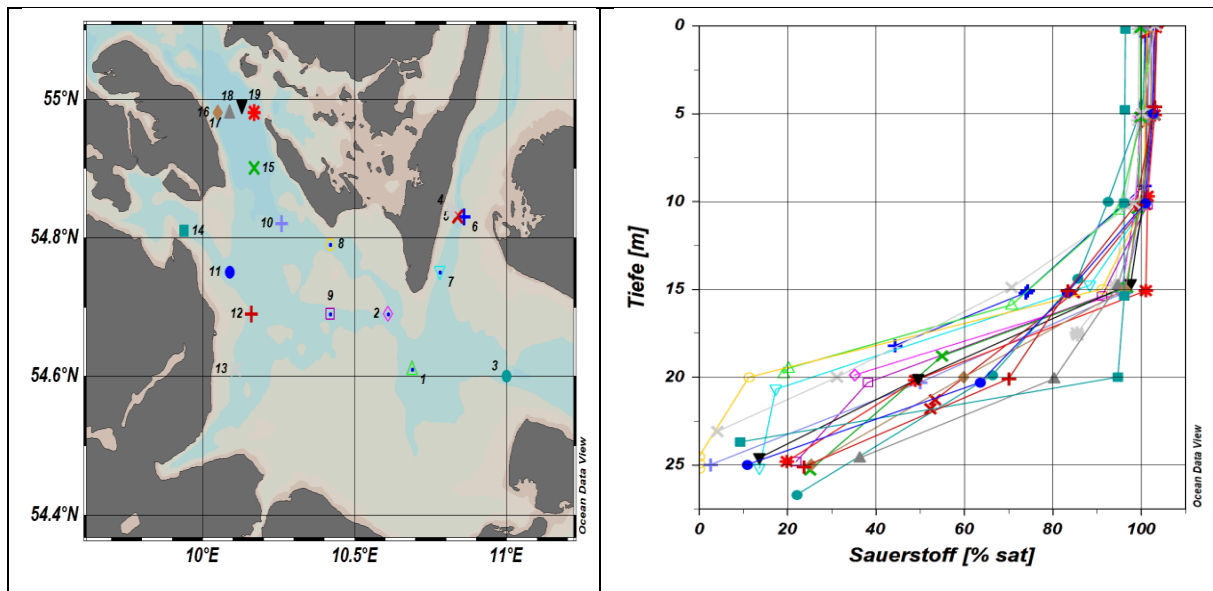
Die beschriebenen Unterschiede zwischen den Salinitäten, Temperaturen und Dichten der Wassermassen beider Ausfahrten weist auf eine starke Änderung der Wassermassen zwischen Oktober 2019 und August 2020 hin. Die geringe Temperaturänderung mit der Tiefe im Oktober 2019 deutet darauf hin, dass die Wassermassen bereits durch Sturmereignisse durchmischt wurden, wodurch sich die Temperaturen im Oberflächen- und im Tiefenwasser annäherten. Die deutlichen Unterschiede zwischen den Salinitäten im Oberflächenwasser der westlichen und östlichen Gruppe weisen jedoch darauf hin, dass die Quellen des Oberflächenwassers beider Gruppen verschiedenen Ursprungs sind. Möglicherweise wurden durch ein Sturmereignis zunächst die Wassermassen im gesamten Untersuchungsgebiet durchmischt, was zu einer Angleichung der Temperatur führte. Ausgelöst durch den Sturm könnte es zu einem Einstrom höhersalinen Nordseewassers als Tiefenwasser durch den Kleinen und den Großen Belt gekommen sein, was zu einer Erhöhung der Salinitäten im Tiefenwasser beider Gruppen geführt hätte. Ein häufig beobachtetes Ausströmen des Ostseewassers mit relativ niedriger Salinität auf dem Nordseewassereinstrom in die Ostsee mit höherer Salinität könnte zu der niedrigeren Salinität im Oberflächenwasser der östlichen Gruppe geführt haben. Es ist anzunehmen, dass die Strömung niedrigsalinen Oberflächenwassers ihren Ursprung weiter östlich in der Ostsee hat und von dort durch den Öresund und den Großen Belt in Richtung der Nordsee floss.

Im Vergleich dazu legen die Temperatur- und Salinitätsverteilung aus dem August 2020 nahe, dass das Tiefenwasser mit seiner hohen Salinität seinen Ursprung ebenfalls in der Nordsee hatte. Die niedrigsten Salinitäten liegen im Oberflächenwasser wie im Oktober 2019 an vier der fünf weiter östlich gelegenen Stationen. Dies könnte ebenfalls ein Hinweis darauf sein, dass der Ursprung von Oberflächenwasser mit niedrigerer Salinität in der Kieler Bucht weiter östlich in der Ostsee liegt.

#### **4.2.2 O<sub>2</sub>**

Die Verteilung der Sauerstoffsättigung des Wassers ist in Abbildung 11 dargestellt. An allen Stationen lagen in einer Tiefe von 0 m die höchsten Sauerstoffsättigungswerte vor. Die mittlere Sättigung lag hier

bei  $101,6 \pm 1,8 \%$  (siehe Tabelle 8). Bis zu einer Tiefe von 10 m nahmen die Sauerstoffsättigungen nur geringfügig ab (mittlere Sättigung bei 10 m:  $99,2 \pm 2,4 \%$ ). Bei einer Tiefe von 20 m lag bei einem mittleren Wert von  $47,0 \pm 23,1 \%$  die größte Streuung der Sättigungen vor. Bis 25 m Wassertiefe nahmen die Sauerstoffsättigungen auf einen mittleren Wert von  $14,9 \pm 11,8 \%$  ab. Die niedrigsten Sättigungen wurden mit 2,6 % bzw. 4,2 % an den Stationen 10 und 13 erreicht. Nur an Station 8 lag die Sättigung mit 0 % im anoxischen Bereich.



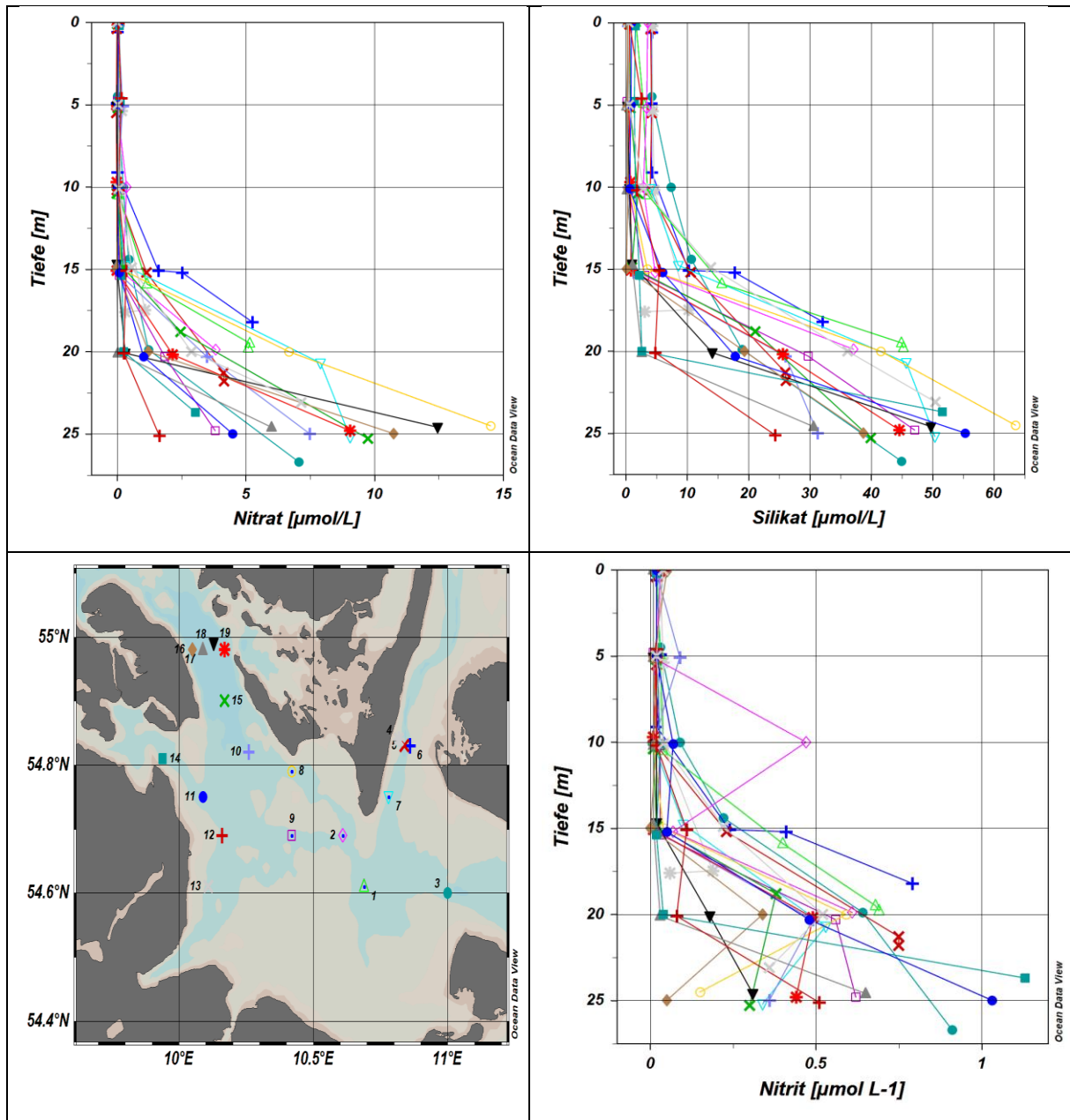
**Abbildung 11:** rechts: Sättigung von gelöstem O<sub>2</sub> [%] mit der Tiefe [m]; links: Karte der Stationen der Ausfahrt Littorina-19-14.

Die stark abnehmenden Sauerstoffsättigungen im Tiefenwasser zwischen 15 m und 25 m Tiefe im Vergleich zu den zwischen 90 % und über 100 % liegenden Sauerstoffsättigungen des Oberflächenwassers deuten darauf hin, dass eine hohe Primärproduktion im Oberflächenwasser verbunden mit einem anschließenden Absinken organischer Materie zu einer Sauerstoffverarmung des Tiefenwassers v.a. in 20 m bis 25 m Tiefe führte.

#### 4.2.3 Nährstoffe

Die Verteilung der Nährstoffe NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SiO<sub>4</sub><sup>2-</sup> und NO<sub>2</sub><sup>-</sup> ist in Abbildung 12 dargestellt. Das Oberflächenwasser aller Stationen ist bis in eine Tiefe von ca. 10 m an Nährstoffen verarmt. Eine Ausnahme bildet Station 2, an welcher in einer Tiefe von 10 m eine im Vergleich zu den anderen Stationen deutlich erhöhte Nitratkonzentration vorliegt. Im Tiefenwasser zwischen 15 m und 25 m nehmen die Konzentrationen von NO<sub>3</sub><sup>-</sup> und SiO<sub>4</sub><sup>2-</sup> an allen Stationen deutlich zu. Die Konzentrationen von NO<sub>2</sub><sup>-</sup> nehmen an allen Stationen bis auf Station 2 zwischen 10 m und 20 m zu. Bis in eine Tiefe von 25 m nehmen die Nitritkonzentrationen an einigen Stationen wieder deutlich ab, während sie an anderen Stationen stark ansteigen und ihr Maximum erreichen.





**Abbildung 12:** gelöstes  $\text{NO}_3^-$  [ $\mu\text{mol L}^{-1}$ ], gelöstes  $\text{SiO}_4^{2-}$  [ $\mu\text{mol L}^{-1}$ ] und gelöstes  $\text{NO}_2^-$  [ $\mu\text{mol L}^{-1}$ ] der Stationen mit der Tiefe [m], unten links: Karte der Stationen der Ausfahrt Littorina-19-14.

Die Verteilung von  $\text{SiO}_4^{2-}$  und  $\text{NO}_3^-$  in der Wassersäule spricht für die Theorie, dass im Oktober 2019 eine erhöhte Primärproduktion im Oberflächenwasser vorlag, durch welche dieses an Nährstoffen verarmte. Eine erhöhte Respiration im Tiefenwasser wäre eine mögliche Erklärung für die stark erhöhten Konzentrationen von  $\text{NO}_3^-$  und  $\text{SiO}_4^{2-}$  im Tiefenwasser. Die Verteilung von  $\text{NO}_2^-$  in der Wassersäule spricht teilweise ebenfalls für diese Theorie. Allerdings bedarf es für die Abnahme der Konzentrationen in 25 m Tiefe an einigen Stationen einer anderen Erklärung. Möglicherweise könnte hier ein Abbau von Nitrit im Tiefenwasser durch den Prozess der Denitrifikation verantwortlich sein.

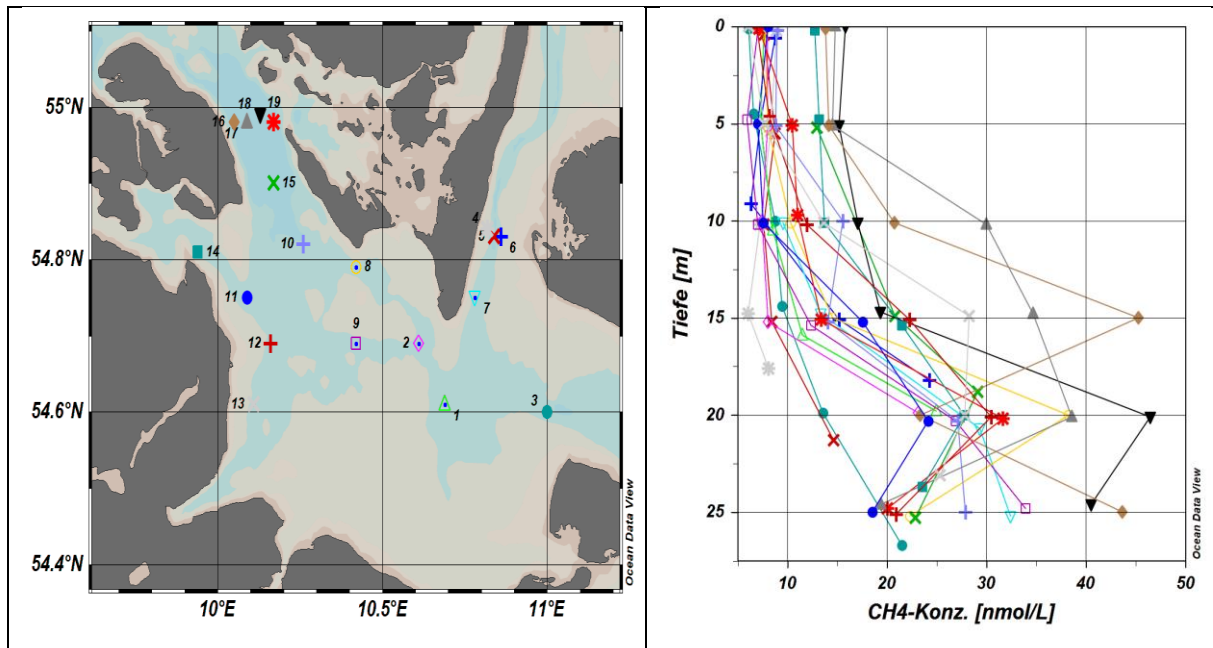
#### 4.2.4 CH<sub>4</sub>

Die Verteilung von CH<sub>4</sub> ist der Abbildung 13 zu entnehmen. Im Oberflächenwasser lagen die Konzentrationen zwischen 6,0 nmol L<sup>-1</sup> und 15,9 nmol L<sup>-1</sup>. Es erreichte Sättigungen mit CH<sub>4</sub> zwischen 191 % und 509 %. Die mittlere Methankonzentration aller Tiefen während der Ausfahrt betrug 16,8 ±10,0 nmol L<sup>-1</sup>. Bis auf Station 4 wiesen alle Stationen einen Anstieg der Methankonzentration mit der Tiefe auf. Dabei wurden die Höchstwerte in einer Tiefe zwischen ca. 15 m und 25 m erreicht. Insgesamt lagen die Konzentrationen in diesen Tiefen zwischen 6,1 nmol L<sup>-1</sup> und 46,4 nmol L<sup>-1</sup>.

An den Stationen 8, 11, 12, 14, 15, 17, 18 und 19 lag die höchste Methankonzentration in einer Tiefe von 20 m vor (24,1 - 38,6 nmol L<sup>-1</sup>), wobei der größte Gradient zwischen 15 m und 20 m Tiefe lag und die Konzentrationen bis in eine Tiefe von 25 m wieder abnahmen (18,5 - 22,9 nmol L<sup>-1</sup>). An Station 13 lag ebenfalls ein Anstieg mit der Tiefe vor, jedoch erreichte die Methankonzentration ihr Maximum von 28,2 nmol L<sup>-1</sup> hier in einer Tiefe von 15 m und nahm bereits ab einer Tiefe von 20 m und bis in eine Tiefe von 25 m wieder ab. An den Stationen 1, 2 und 6 stieg die Methankonzentration zwischen 15 m und 20 m Tiefe ebenfalls stark an (auf 23,1 - 25,0 nmol L<sup>-1</sup>). Es gab jedoch an diesen drei Stationen keine Messung in 25 m Tiefe. Die Wassertiefen betragen hier 24,7 m, 21,5 m und 20 m. Die Verteilung von CH<sub>4</sub> in der Wassersäule an diesen Stationen ähnelte bis zu ihrer jeweils tiefsten Probe (Tiefen: 19,8 m, 19,9 m und 18,2 m) der Konzentrationsverteilung der Stationen 8, 11, 12, 14, 15, 17, 18 und 19. Bei den Stationen 3, 5, 7, 9 und 10 erfolgte ein Anstieg der Konzentrationen mit der Tiefe auf 13,6 - 33,9 nmol L<sup>-1</sup> zwischen 20 m und 25 m.

Bei Station 4 ist bis zu einer Tiefe von 15 m eine leichte Abnahme der Methankonzentration von 8,9 nmol L<sup>-1</sup> auf 6,1 nmol L<sup>-1</sup> erkennbar. Danach stieg sie noch einmal an, erreichte in ihrer tiefsten Messtiefe mit einem Wert von 8,1 nmol L<sup>-1</sup> jedoch nicht mehr den Wert des Oberflächenwassers.

An Station 16 erfolgte bis in eine Tiefe von 15 m mit einem Maximalwert von 45,3 nmol L<sup>-1</sup> der größte Anstieg der Methankonzentrationen im Vergleich aller Stationen. In einer Tiefe von 20 m lag jedoch nur noch eine Konzentration von 23,3 nmol L<sup>-1</sup> vor. Anschließend stieg sie bis in eine Tiefe von 25 m wieder auf einen Wert von 43,7 nmol L<sup>-1</sup> an, womit an Station 16 auch in dieser Tiefe die höchste Methankonzentration aller Stationen dieser Ausfahrt vorlag.



**Abbildung 13:** links: Karte der Stationen der Ausfahrt Littorina-19-14; rechts: Konzentration von gelöstem CH<sub>4</sub> [nmol L<sup>-1</sup>] der Stationen mit der Tiefe [m].

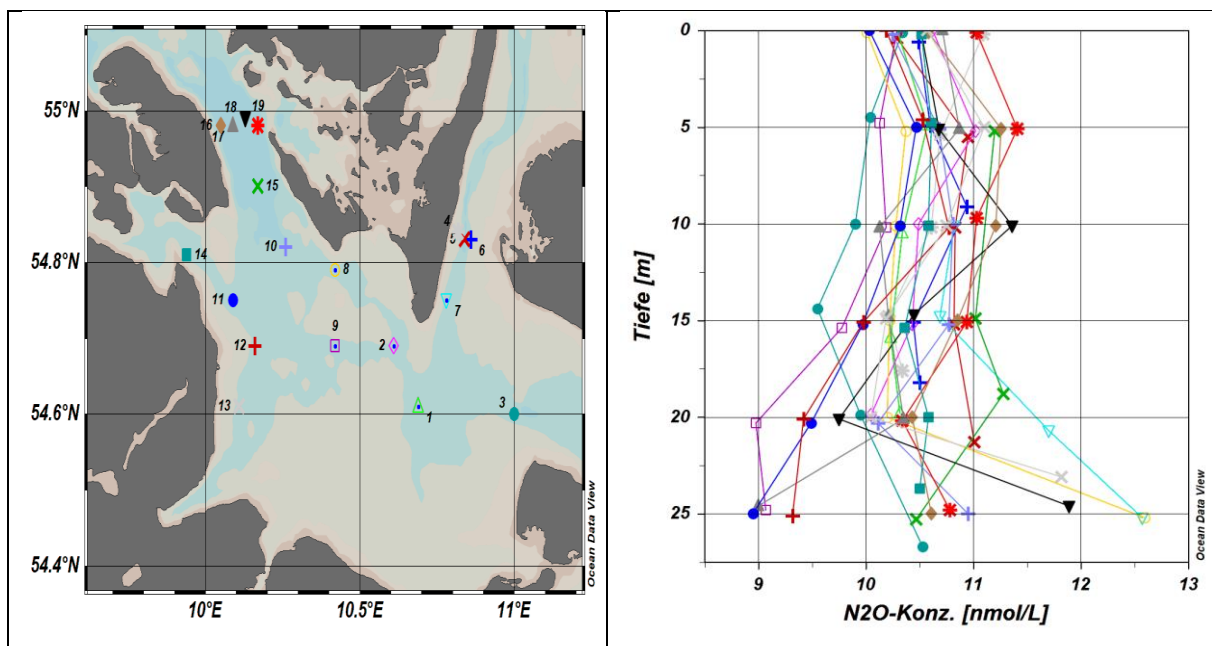
Die Sättigungen im Oberflächenwasser zeigen, dass an allen Stationen eine Übersättigung mit CH<sub>4</sub> in Bezug auf das atmosphärische Gleichgewicht vorlag. Somit war das Oberflächenwasser zum Zeitpunkt der Ausfahrt im Oktober 2019 eine Quelle für CH<sub>4</sub> in der Atmosphäre. Die Werte der Methankonzentrationen liegen insgesamt in dem Konzentrationsbereich, der auch in anderen Studien in der Ostsee und der Kieler Bucht beobachtet wurde (Schmale *et al.*, 2010; Ma *et al.*, 2020). Ein genereller Anstieg der Konzentrationen mit der Tiefe an allen Stationen bis auf Station 4 lässt außerdem auf die bereits beschriebene Produktion und Freisetzung von CH<sub>4</sub> in und aus den Sedimenten sowie einer Produktion von CH<sub>4</sub> in der Wassersäule durch verschiedene Prozesse schließen (Whiticar, 2002; Bange *et al.*, 2009, 2011; Maltby *et al.*, 2018; Ma *et al.*, 2020).

Die Verteilung von CH<sub>4</sub> in einer Tiefe von 25 m zeigt bei den im nordwestlichen Teil des Gebiets gelegenen Stationen 11, 12, 13, 14, 15, 17, 18 und 19 eine Verringerung der Konzentrationen im Vergleich zu den in 20 m Tiefe gemessenen Konzentrationen. Eine Erklärung hierfür könnte möglicherweise ein Zustrom von Tiefenwasser mit einer deutlich niedrigeren Konzentration von gelöstem CH<sub>4</sub> in Kombination mit einer verringerten Freisetzung von CH<sub>4</sub> aus den Sedimenten gewesen sein. Station 16 weist in den Tiefen von 20 m und 25 m eine genau entgegengesetzte Methanverteilung auf. Dies könnte an einem Zustrom von methanärmerem Tiefenwasser in 20 m Tiefe liegen. Es erscheint jedoch relativ unwahrscheinlich, da die anderen Wasserschichten und vermutlich auch die anderen Stationen im Alsenbelt ebenfalls einen solchen Einfluss anzeigen müssten. Es erscheint plausibler, dass die Proben aus den Tiefen 20 m und 25 m vertauscht wurden, da sich mit vertauschten Werten eine sehr ähnliche Verteilung an Station 16 wie bei den anderen nordwestlichen Stationen ergibt. Außerdem ist Station 16 von den anderen nordwestlichen Stationen geographisch umringt, die alle eine ähnliche Verteilung ausweisen. Dies spricht ebenfalls dafür, dass an Station 16 vermutlich eine ähnliche

Verteilung von  $\text{CH}_4$  mit der Tiefe vorlag. Dies ist eine spekulative Annahme, jedoch konnten keine Hinweise auf andere mögliche Erklärungen wie zum Beispiel den Einfluss einer Änderung des Tiefenreliefs auf die Methankonzentrationen gefunden werden.

#### 4.2.5 $\text{N}_2\text{O}$

Die Verteilung der Konzentrationen von gelöstem  $\text{N}_2\text{O}$  ist in Abbildung 14 dargestellt. Im Oberflächenwasser lagen die Werte aller Konzentrationen zwischen  $10,0 \text{ nmol L}^{-1}$  und  $11,1 \text{ nmol L}^{-1}$ . Die mittlere Konzentration betrug hier  $10,5 \pm 0,3 \text{ nmol L}^{-1}$ . In 5 m Tiefe betrug die mittlere Konzentration  $10,7 \pm 0,4 \text{ nmol L}^{-1}$ , in 10 m Tiefe lag sie bei  $10,6 \pm 0,4 \text{ nmol L}^{-1}$  und in 15 m Tiefe bei  $10,4 \pm 0,4 \text{ nmol L}^{-1}$ . Diese Verteilung veränderte sich somit kaum bis zu einer Tiefe von 15 m. In 20 m Tiefe nahm die mittlere Konzentration ab auf  $10,1 \pm 0,6 \text{ nmol L}^{-1}$ , wobei die Konzentrationen insgesamt zwischen  $9,0 \text{ nmol L}^{-1}$  und  $11,7 \text{ nmol L}^{-1}$  lagen. In einer Tiefe von 25 m lagen für die Stationen 9, 11, 12 und 17 relativ niedrige Werte zwischen  $9,0 \text{ nmol L}^{-1}$  und  $9,3 \text{ nmol L}^{-1}$  vor, während die Stationen 3, 10, 14, 15, 16 und 19 Konzentrationen von  $10,5 \text{ nmol L}^{-1}$  bis  $11,0 \text{ nmol L}^{-1}$  aufwiesen. An den Stationen 7, 8 und 18 lagen in dieser Tiefe die höchsten Konzentrationen vor mit  $11,9 \text{ nmol L}^{-1}$  bis  $12,6 \text{ nmol L}^{-1}$ . Der Mittelwert aller Stationen in dieser Tiefe betrug  $10,6 \pm 1,4 \text{ nmol L}^{-1}$ . Die Konzentrationen von gelöstem  $\text{N}_2\text{O}$  wiesen in der Tiefe also eine größere Variabilität auf als im Oberflächenwasser.



**Abbildung 14:** links: Karte der Stationen der Ausfahrt Littorina-19-14; rechts: Konzentrationen von gelöstem  $\text{N}_2\text{O}$  [ $\text{nmol L}^{-1}$ ] der Stationen mit der Tiefe [m].

Die Sättigungen aller Stationen im Oberflächenwasser lagen zwischen 92 % und 104 %. Damit wies das Oberflächenwasser teilweise sowohl eine leichte Übersättigung als auch eine leichte Untersättigung mit  $\text{N}_2\text{O}$  auf. Im Oktober 2019 war das Meerwasser an 16 der untersuchten 19 Stationen also eine leichte

Quelle für atmosphärisches  $\text{N}_2\text{O}$ . Insgesamt decken sich die gemessenen Konzentrationen mit den bisherigen Beobachtungen von  $\text{N}_2\text{O}$  im Bereich der Kieler Bucht (Ma *et al.*, 2019).

Die relativ niedrigen Konzentrationen von  $\text{N}_2\text{O}$  im Tiefenwasser an den Stationen 9, 11, 12 und 17 deutet darauf hin, dass in der Wassersäule durch einen oder mehrere Prozesse ein  $\text{N}_2\text{O}$ -Abbau stattfand. An den Stationen 7, 8, 13 und 18 lassen die im Tiefenwasser erhöhten  $\text{N}_2\text{O}$ -Konzentrationen eine erhöhte Produktion vermuten, welche möglicherweise von einer durch die niedrigen Sauerstoffsättigungen und hohen Nitratkonzentrationen begünstigten, erhöhten Nitrifikation bzw. Denitrifikation in der Wassersäule herrührte. Da diese Prozesse meist parallel in der Wassersäule oder im Sediment ablaufen, ist nicht endgültig zu klären, welcher Prozess hier für die erhöhten oder verringerten Konzentrationen von  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}_2^-$  oder  $\text{NO}_3^-$  verantwortlich war. Allerdings stellten Bulow *et al.* (2010) fest, dass es eine Korrelation erhöhter Denitrifikationsraten mit erhöhten Nitritkonzentrationen gibt. Da die Stationen 9, 11, 12 und 17 relativ hohe Nitritkonzentrationen aufweisen, könnte dies für eine erhöhte Denitrifikation in der Wassersäule sprechen. Die gleichzeitigen niedrigen  $\text{N}_2\text{O}$ -Konzentrationen könnten auf einen erhöhten Abbau von  $\text{N}_2\text{O}$  in der darunterliegenden Wassersäule und eine Vermischung mit diesem Wasser hindeuten. Es ist ebenfalls möglich, dass eine erhöhte Nitritproduktion in der Wassersäule stattfand, während die Raten der  $\text{N}_2\text{O}$ -Produktion durch Denitrifikation keine Erhöhung aufwiesen, da die Denitrifikation in mehreren Schritten abläuft und ein Abbau von  $\text{NO}_2^-$  zu  $\text{N}_2\text{O}$  durch die vorhandenen Bedingungen in der Wassersäule nicht begünstigt wurde (Bulow *et al.*, 2010). An den Stationen 7, 8, 13 und 18 überwogen vermutlich die  $\text{N}_2\text{O}$ -Produktionsprozesse in der Wassersäule die Abbauprozesse, was zu erhöhten Konzentrationen von  $\text{N}_2\text{O}$  führte. Der Lachgasabbau durch Denitrifikation wird wiederum gehemmt und eine  $\text{N}_2\text{O}$ -Produktion durch Nitrifikation begünstigt, solange in der Wassersäule hypoxische bis suboxische Bedingungen vorliegen (Löscher *et al.*, 2012; Ma *et al.*, 2019), was hier vermutlich der Fall war und eine  $\text{N}_2\text{O}$ -Akkumulation im Tiefenwasser erklären könnte.

Die Untersuchungen der Rn- und Ra-Isotopenverteilungen ergaben für das Gebiet der Kieler Bucht für den Oktober 2019 ebenso wie für den August 2020 keine eindeutigen Hinweise auf einen Zustrom submarinen Grundwassers (Jan Scholten, Persönliche Kommunikation). Weiterhin ließ die Verteilung der Spurengase in der Wassersäule während der Ausfahrt Littorina-19-14 anders als für die Ausfahrt AI-543 keine SGW-Austritte vermuten.

## 5. Fazit

Das Ziel dieser Arbeit war es, die Beantwortung der Frage nach dem Einfluss des submarinen Grundwassereintrags auf die Verteilung von  $\text{CH}_4$  und  $\text{N}_2\text{O}$  in der Beltsee voranzutreiben. Die zu diesem Zweck untersuchten Proben der Ausfahrten im Oktober 2019 und August 2020 lieferten ein heterogenes Verteilungsbild der beiden Gase in der Kieler Bucht. Gängige Tracer von SGW wie Isotope der Elemente Ra und Rn ergaben für den Untersuchungszeitraum keine eindeutigen Beweise für den Eintrag submarinen Grundwassers in diesem Gebiet. Dennoch ergaben sich aus dem Vergleich der Konzentrationsverteilungen mit den Literaturdaten Hinweise auf eine Erhöhung der Methankonzentration im Tiefenwasser an bereits bekannten Austrittsstellen submarinen Grundwassers (Pockmarks) im Bereich der Eckernförder Bucht. Hinweise auf einen Einfluss von SGW auf die Verteilung von  $\text{N}_2\text{O}$  in der Wassersäule konnten nicht gefunden werden. Allerdings wurde ein möglicher Zusammenhang von durch hypoxischen Stress hervorgerufene erhöhte Ventilation des Sediments durch Makrofauna, einem in den anoxischen Sedimenten stattfindenden Abbau von  $\text{N}_2\text{O}$  durch Denitrifikation und einer verringerten Konzentration von  $\text{N}_2\text{O}$  in der Wassersäule gefunden.

Die Ergebnisse dieser Arbeit weisen auf einen direkten Einfluss von SGW auf die Verteilung von  $\text{CH}_4$  in der Beltsee hin. Die damit verbunden Konzentrationen in der Wassersäule waren die höchsten während der Ausfahrten gemessenen, jedoch lagen sie deutlich unter den bisher gemessenen, durch sedimentäre Freisetzung verursachten Höchstkonzentrationen von  $\text{CH}_4$  in der Ostsee. Direkte Hinweise auf SGW-Austritte durch Tracer wie Ra- und Rn-Isotope konnten nicht gefunden werden. Es ist also anzunehmen, dass SGW einen Einfluss auf die Verteilung von  $\text{CH}_4$  in der Beltsee hat, es ist jedoch nicht genau feststellbar, in welchem Maße es die Methankonzentrationen im Meerwasser verändert.

Um den Einfluss von SGW auf die Methanverteilung in der Wassersäule quantifizieren zu können, wäre es hilfreich, eine kontinuierliche oder zumindest zeitlich höher aufgelöste Messung der Grundwasseraustritte an verschiedenen Pockmarks sowie eine zeitgleiche Beprobung von  $\text{CH}_4$  im Tiefenwasser und im Sediment an diesen Stationen durchzuführen. Eine höhere räumliche Auflösung der Tracer-Daten könnte außerdem einen Einblick in den Transport des freigesetzten Methans in der Wassersäule beispielsweise durch Tiefenwasserströmungen liefern. Weiterhin wäre eine Untersuchung der gelösten Mengen von  $\text{CH}_4$  und  $\text{N}_2\text{O}$  meteorischen Grundwassers am Eintrittsende der Aquifere, die für den SGW-Austritt an den Pockmarks verantwortlich sind, interessant, um die Produktion der Spurengase in den Aquiferen und deren Rolle als Emittenten von Treibhausgasen einschätzen zu können.

## Literaturverzeichnis:

Abegg, F. and Anderson, A. L. (1997) 'The acoustic turbid layer in muddy sediments of Eckernförde Bay, Western Baltic: Methane concentration, saturation and bubble characteristics', *Marine Geology*, 137(1–2), pp. 137–147. doi: 10.1016/S0025-3227(96)00084-9.

Balzer, W. *et al.* (1983) 'Redox-turnover at the sediment/water interface studied in a large bell jar system', *Oceanologica Acta*, 6(4), pp. 337–344.

Balzer, W. (1984) 'Organic matter degradation and biogenic element cycling in a nearshore sediment (Kiel Bight)', *Limnology and Oceanography*, 29(6), pp. 1231–1246. doi: 10.4319/lo.1984.29.6.1231.

Bange, H. W. *et al.* (1994) 'Methane in the Baltic and North Seas and a reassessment of the marine emissions of methane', *Global Biogeochemical Cycles*, 8(4), pp. 465–480.

Bange, H. W. (2006) 'Nitrous oxide and methane in European coastal waters', *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 70(3), pp. 361–374. doi: 10.1016/j.ecss.2006.05.042.

Bange, H. W. (2008) *Gaseous Nitrogen Compounds (NO, N<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>) in the Ocean, Nitrogen in the Marine Environment*. doi: 10.1016/B978-0-12-372522-6.00002-5.

Bange, H. W. *et al.* (2009) 'Dissolved methane during hypoxic events at the Boknis Eck time series station (Eckernförde Bay, SW Baltic Sea)', *Biogeosciences*, 7(4), pp. 1279–1284. doi: 10.5194/bg-7-1279-2010.

Bange, H. W. *et al.* (2011) 'Boknis Eck Time Series Station ( SW Baltic Sea ): Measurements from 1957 to 2010', *LOICZ-Affiliated Activities*, Inprint 20, pp. 16–22.

Bange, H. W. and Andreae, M. O. (1999) 'Nitrous oxide in the deep waters of the world's oceans', *Global Biogeochemical Cycles*, 13(4), pp. 1127–1135. doi: 10.1029/1999GB900082.

Bange, H. W., Rapsomanik, S. and Andreae, M. O. (1996) 'Nitrous oxide in coastal waters', *Global Biogeochemical Cycles*, 10(1), pp. 197–207. doi: 10.1029/95GB03834.

Borges, A. V. *et al.* (2016) 'Massive marine methane emissions from near-shore shallow coastal areas', *Scientific Reports 2016 6:1*, 6(1), pp. 1–8. doi: 10.1038/srep27908.

Bulow, S. E. *et al.* (2010) 'Denitrification exceeds anammox as a nitrogen loss pathway in the Arabian Sea oxygen minimum zone', *Deep-Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 57(3), pp. 384–393. doi: 10.1016/j.dsr.2009.10.014.

Burnett, W. C. *et al.* (2010) 'Use of automated radon measurements for rapid assessment of groundwater flow into Florida streams', *Journal of Hydrology*, 380(3–4), pp. 298–304. doi: 10.1016/j.jhydrol.2009.11.005.

- Bussmann, I. and Suess, E. (1998) 'Groundwater seepage in Eckernförde Bay (Western Baltic Sea): Effect on methane and salinity distribution of the water column', *Continental Shelf Research*, 18(14–15), pp. 1795–1806. doi: 10.1016/S0278-4343(98)00058-2.
- Dale, A. W. *et al.* (2011) 'Rates and regulation of nitrogen cycling in seasonally hypoxic sediments during winter (Boknis Eck, SW Baltic Sea): Sensitivity to environmental variables', *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 95(1), pp. 14–28. doi: 10.1016/j.ecss.2011.05.016.
- Dale, A. W. *et al.* (2013) 'Modeling benthic–pelagic nutrient exchange processes and porewater distributions in a seasonally hypoxic sediment: evidence for massive phosphate release by *Beggiatoa*?'', *Biogeosciences*, 10(2), pp. 629–651. doi: 10.5194/bg-10-629-2013.
- David, H. A. (1951) 'Further applications of range to the analysis of variance', *Biometrika*, 38(3/4), p. 409. doi: 10.2307/2332585.
- Feely, R. A., Doney, S. C. and Cooley, S. R. (2009) 'Ocean acidification', *Oceanography*, 22(4), pp. 36–47.
- Flury, S. *et al.* (2016) 'Controls on subsurface methane fluxes and shallow gas formation in Baltic Sea sediment (Aarhus Bay, Denmark)', *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 188, pp. 297–309. doi: 10.1016/j.gca.2016.05.037.
- Forster, S., Khalili, A. and Kitlar, J. (2003) 'Variation of nonlocal irrigation in a subtidal benthic community', *Journal of Marine Research*, 61(3), pp. 335–357. doi: 10.1357/002224003322201223.
- Gindorf, S. (2020) *Development of a Purge + Trap System for the Quantification of Methane Variability in the Baltic Sea*. Christian-Albrechts-Universität zu Kiel.
- Gülzow, W. *et al.* (2013) 'One year of continuous measurements constraining methane emissions from the Baltic Sea to the atmosphere using a ship of opportunity', *Biogeosciences*, 10(1), pp. 81–99. doi: 10.5194/bg-10-81-2013.
- Hänninen, J., Vuorinen, I. and Hjelt, P. (2000) 'Climatic factors in the Atlantic control the oceanographic and ecological changes in the Baltic Sea', *Limnology and Oceanography*, 45(3), pp. 703–710. doi: 10.4319/lo.2000.45.3.0703.
- Hansen, H. P., Giesenhausen, H. C. and Behrends, G. (1999) 'Seasonal and long-term control of bottom-water oxygen deficiency in a stratified shallow-water coastal system', *ICES Journal of Marine Science*, Supplement A(56), pp. 65–71. doi: 10.1006/JMSC.1999.0629.
- Hansen, J. *et al.* (2007) 'Climate change and trace gases', *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 365(1856), pp. 1925–1954. doi: 10.1098/RSTA.2007.2052.



- Hoffmann, J. J. L. *et al.* (2020) ‘Complex Eyed Pockmarks and Submarine Groundwater Discharge Revealed by Acoustic Data and Sediment Cores in Eckernförde Bay, SW Baltic Sea’, *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 21(4), pp. 1–18. doi: 10.1029/2019GC008825.
- Ingall, E. and Jahnke, R. (1994) ‘Evidence for enhanced phosphorus regeneration from marine sediments overlain by oxygen depleted waters’, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(11), pp. 2571–2575. doi: 10.1016/0016-7037(94)90033-7.
- IPCC (2013) *Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.
- Jensen, J. B. *et al.* (2002) ‘New geological aspects for freshwater seepage and formation in Eckernförde Bay, western Baltic’, *Continental Shelf Research*, 22(15), pp. 2159–2173. doi: 10.1016/S0278-4343(02)00076-6.
- Jensen, M. M. *et al.* (2011) ‘Intensive nitrogen loss over the Omani Shelf due to anammox coupled with dissimilatory nitrite reduction to ammonium’, *ISME Journal*, 5(10), pp. 1660–1670. doi: 10.1038/ismej.2011.44.
- Khalil, M. A. K. and Rasmussen, R. A. (1992) ‘The Global Sources of Nitrous Oxide’, *Journal of Geophysical Research*, 97(D13), pp. 14651–14660.
- Kirschke, S. *et al.* (2013) ‘Three decades of global methane sources and sinks’, *Nature Geoscience*, 6(10), pp. 813–823. doi: 10.1038/ngeo1955.
- Krom, M. D. and Berner, R. A. (1981) ‘The diagenesis of phosphorus in a nearshore marine sediment’, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 45(2), pp. 207–216. doi: 10.1016/0016-7037(81)90164-2.
- Lass, H. U. and Matthäus, W. (1996) ‘On the temporal wind variations forcing salt water inflows into the Baltic Sea’, *Tellus A*, 48, pp. 663–671.
- Ledley, T. S. *et al.* (1999) ‘Climate change and greenhouse gases’, *Eos*, 80(39). doi: 10.1029/99EO00325.
- Lohrberg, A. *et al.* (2020) ‘Discovery and quantification of a widespread methane ebullition event in a coastal inlet (Baltic Sea) using a novel sonar strategy’, *Scientific Reports*, 10(1), pp. 1–13. doi: 10.1038/s41598-020-60283-0.
- Löscher, C. R. *et al.* (2012) ‘Production of oceanic nitrous oxide by ammonia-oxidizing archaea’, *Biogeosciences*, 9(7), pp. 2419–2429. doi: 10.5194/bg-9-2419-2012.
- Low, R. (1997) ‘Radon as a natural groundwater tracer in the Chalk Aquifer, UK’, *Environment International*, 22(SUPPL. 1). doi: 10.1016/S0160-4120(96)00127-4.

- Ma, X. *et al.* (2019) 'A multi-year observation of nitrous oxide at the Boknis Eck Time Series Station in the Eckernförde Bay (southwestern Baltic Sea)', *Biogeosciences*, 16, pp. 4097–4111. doi: 10.5194/bg-16-4097-2019.
- Ma, X. *et al.* (2020) 'A decade of methane measurements at the Boknis Eck Time Series Station in Eckernförde Bay (southwestern Baltic Sea)', *Biogeosciences*, 17(13), pp. 3427–3438. doi: 10.5194/bg-17-3427-2020.
- Maltby, J. *et al.* (2018) 'Microbial methanogenesis in the sulfate-reducing zone of sediments in the Eckernförde Bay, SW Baltic Sea', *Biogeosciences*, 15(1), pp. 137–157. doi: 10.5194/bg-15-137-2018.
- Middelburg, J. J. *et al.* (2002) 'Methane distribution in European tidal estuaries', *Biogeochemistry*, 59(1–2), pp. 95–119. doi: 10.1023/A:1015515130419.
- Moore, W. S. (1996) 'Large groundwater inputs to coastal waters revealed by  $^{226}\text{Ra}$  enrichments', *Nature*, 380(6575), pp. 612–614. doi: 10.1038/380612a0.
- Naqvi, S. W. A. *et al.* (2010) 'Marine hypoxia/anoxia as a source of  $\text{CH}_4$  and  $\text{N}_2\text{O}$ ', *Biogeosciences*, 7(7), pp. 2159–2190. doi: 10.5194/bg-7-2159-2010.
- Orsi, T. H. *et al.* (1996) 'Environmental overview of Eckernförde Bay, northern Germany', *Geo-Marine Letters*, 16(3), pp. 140–147. doi: 10.1007/BF01204501.
- Reissmann, J. H. *et al.* (2009) 'Vertical mixing in the Baltic Sea and consequences for eutrophication - A review', *Progress in Oceanography*, 82(1), pp. 47–80. doi: 10.1016/j.pocean.2007.10.004.
- Rhee, T. S., Kettle, A. J. and Andreae, M. O. (2009) 'Methane and nitrous oxide emissions from the ocean: A reassessment using basin-wide observations in the Atlantic', *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 114(D12304). doi: 10.1029/2008JD011662.
- Saunio, M. *et al.* (2016) 'The growing role of methane in anthropogenic climate change', *Environmental Research Letters*, 11(12). doi: 10.1088/1748-9326/11/12/120207.
- Schlüter, M. *et al.* (2004) 'Spatial distribution and budget for submarine groundwater discharge in Eckernförde Bay (Western Baltic Sea)', *Limnol. Oceanogr*, 49(1), pp. 157–167.
- Schmale, O. *et al.* (2010) 'Distribution of methane in the water column of the Baltic Sea', *Geophysical Research Letters*, 37(12), pp. 1–5. doi: 10.1029/2010GL043115.
- Schubert, M. and Scholten, J. (2021) 'Natural radionuclides as aquatic tracers in the terrestrial and the coastal/marine environment', *Water (Switzerland)*, 13(5), pp. 2–5. doi: 10.3390/w13050742.
- Smetacek, V. *et al.* (1984) 'Seasonal stages characterizing the annual cycle of an inshore pelagic system', *Rapp. P.v. Reun. Cons. int. Explor. Mer*, 183, pp. 126–135.

- Smetacek, V. (1985) 'The annual cycle of protozooplankton in the Kiel Bight', *Estuaries and Coasts*, 8(2A), pp. 145–157. doi: 10.1007/BF00394657.
- Swarzenski, P. W. *et al.* (2007) 'Ra and Rn isotopes as natural tracers of submarine groundwater discharge in Tampa Bay, Florida', *Marine Chemistry*, 104(1–2), pp. 69–84. doi: 10.1016/j.marchem.2006.08.001.
- Syakila, A. and Kroeze, C. (2011) 'The global nitrous oxide budget revisited', *Greenhouse Gas Measurement and Management*, 1(1), pp. 17–26. doi: 10.3763/ghgmm.2010.0007.
- Thamdrup, B. *et al.* (2006) 'Anaerobic ammonium oxidation in the oxygen-deficient waters off northern Chile', *Limnology and Oceanography*, 51(5), pp. 2145–2156. doi: 10.4319/lo.2006.51.5.2145.
- Thießen, O. *et al.* (2006) 'Methane formation and distribution of acoustic turbidity in organic-rich surface sediments in the Arkona Basin, Baltic Sea', *Continental Shelf Research*, 26(19), pp. 2469–2483. doi: 10.1016/j.csr.2006.07.020.
- Treude, T. *et al.* (2005) 'Environmental control on anaerobic oxidation of methane in the gassy sediments of Eckernförde Bay (German Baltic)', *Limnol. Oceanogr.*, 50(6), pp. 1771–1786.
- Ulyanova, M. *et al.* (2012) 'Methane fluxes in the southeastern Baltic Sea', *Geo-Marine Letters*, 32(5–6), pp. 535–544. doi: 10.1007/s00367-012-0304-0.
- Voss, M. *et al.* (2011) 'Nitrogen processes in coastal and marine ecosystems', *The European Nitrogen Assessment*, pp. 147–176. doi: 10.1017/cbo9780511976988.011.
- Weiss, R. F. and Price, B. A. (1980) 'Nitrous oxide solubility in water and seawater', *Marine Chemistry*, 8, pp. 347–359. doi: [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(80\)90024-9](https://doi.org/10.1016/0304-4203(80)90024-9).
- Wever, T. F. *et al.* (1998) 'Shallow gas in the muddy sediments of Eckernförde Bay, Germany', *Continental Shelf Research*, 18(14–15), pp. 1715–1739. doi: 10.1016/S0278-4343(98)00055-7.
- Whiticar, M. J. (2002) 'Diagenetic relationships of methanogenesis, nutrients, acoustic turbidity, pockmarks and freshwater seepages in Eckernförde Bay', *Marine Geology*, 182(1–2), pp. 29–53. doi: 10.1016/S0025-3227(01)00227-4.
- Wiesenburg, D. A. and Guinasso, N. L. (1979) 'Equilibrium solubilities of methane, carbon monoxide, and hydrogen in water and sea water', *Journal of Chemical and Engineering Data*, 24(4), pp. 356–360. Available at: [http://www.sciencedirect.com/science?\\_ob=ArticleURL&\\_udi=B6THR-47T7WXB-H&\\_user=1007916&\\_coverDate=02/10/2003&\\_rdoc=1&\\_fmt=high&\\_orig=search&\\_sort=d&\\_docanchor=&view=c&\\_searchStrId=1354508996&\\_rerunOrigin=scholar.google&\\_acct=C000050229&\\_version=1&\\_urlVers.](http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6THR-47T7WXB-H&_user=1007916&_coverDate=02/10/2003&_rdoc=1&_fmt=high&_orig=search&_sort=d&_docanchor=&view=c&_searchStrId=1354508996&_rerunOrigin=scholar.google&_acct=C000050229&_version=1&_urlVers.)
- Zadow, F. (2020) *Die kleinskalige Variabilität von Lachgas in der Eckernförder Bucht ( westlich Ostsee*

). Christian-Albrechts-Universität zu Kiel.

# Anhang

**Tabelle 9:** Konzentrationen [nmol/L] von CH<sub>4</sub> und N<sub>2</sub>O der Ausfahrt Al-543 mit den dazugehörigen Standardabweichungen [nmol/L], Entnahmetiefen [m], Entnahmedaten, Koordinaten [DD] und Stationsnummern.

Station [#]	Latitude [DD]	Longitude [DD]	Datum	Tiefe [m]	Gelöstes CH <sub>4</sub> [nmol/L]	Standardabweichung von gelöstem CH <sub>4</sub> [nmol/L]	Gelöstes N <sub>2</sub> O [nmol/L]	Standardabweichung von gelöstem N <sub>2</sub> O [nmol/L]
1	54.53	10.04	23.08.2020	1.00	48.94	0.72	-	-
1	54.53	10.04	23.08.2020	5.00	48.17	3.31	10.30	0.26
1	54.53	10.04	23.08.2020	10.00	32.82	0.27	11.02	0.28
1	54.53	10.04	23.08.2020	15.00	55.42	2.22	11.26	0.18
1	54.53	10.04	23.08.2020	20.00	136.92	47.32	5.52	0.53
1	54.53	10.04	23.08.2020	25.00	374.21	113.85	2.63	0.15
2	54.50	10.03	23.08.2020	1.00	47.45	2.55	10.01	0.49
2	54.50	10.03	23.08.2020	5.00	69.88	0.82	10.39	0.33
2	54.50	10.03	23.08.2020	10.00	62.48	0.74	10.65	0.16
2	54.50	10.03	23.08.2020	15.00	185.10	11.91	5.07	0.30
2	54.50	10.03	23.08.2020	20.00	441.78	53.15	2.95	0.91
2	54.50	10.03	23.08.2020	22.00	435.23	11.18	2.96	0.22
3	54.47	10.31	24.08.2020	1.00	10.33	0.48	9.92	0.28
3	54.47	10.31	24.08.2020	3.97	18.69	2.59	10.21	0.07
3	54.47	10.31	24.08.2020	6.91	35.66	0.98	9.83	0.23
3	54.47	10.31	24.08.2020	9.97	55.30	0.53	9.92	0.16
3	54.47	10.31	24.08.2020	12.92	129.52	2.83	7.51	0.14
3	54.47	10.31	24.08.2020	15.88	134.49	10.90	8.78	0.40
4	54.53	10.04	24.08.2020	1.09	12.62	0.44	9.69	0.41
4	54.53	10.04	24.08.2020	5.00	28.95	2.17	9.75	0.33
4	54.53	10.04	24.08.2020	9.90	35.08	1.93	10.09	0.21
4	54.53	10.04	24.08.2020	14.98	83.07	5.11	9.17	0.43
4	54.53	10.04	24.08.2020	19.84	364.28	19.34	3.47	0.46
4	54.53	10.04	24.08.2020	24.97	418.77	8.68	3.11	0.75
5	54.70	10.25	25.08.2020	1.06	9.70	0.82	9.97	0.16
5	54.70	10.25	25.08.2020	5.97	13.89	1.37	9.86	0.55
5	54.70	10.25	25.08.2020	9.91	21.79	0.52	10.46	0.52
5	54.70	10.25	25.08.2020	13.89	52.63	4.10	10.56	0.91
5	54.70	10.25	25.08.2020	18.58	69.26	2.42	7.28	0.85
5	54.70	10.25	25.08.2020	21.79	69.35	0.38	6.70	0.52
6	54.61	10.40	25.08.2020	0.87	6.96	0.85	10.16	0.55
6	54.61	10.40	25.08.2020	3.89	8.20	1.02	9.61	0.05
6	54.61	10.40	25.08.2020	5.99	7.62	0.89	12.93	0.64
6	54.61	10.40	25.08.2020	9.85	11.49	0.14	9.92	0.18
6	54.61	10.40	25.08.2020	12.78	33.73	3.39	14.29	0.46
6	54.61	10.40	25.08.2020	15.29	35.50	5.09	9.62	0.34
7	54.50	10.06	26.08.2020	0.91	43.94	0.86	9.60	0.16
7	54.50	10.06	26.08.2020	5.99	55.81	0.31	9.78	0.25
7	54.50	10.06	26.08.2020	11.91	138.76	2.68	10.82	0.46
7	54.50	10.06	26.08.2020	18.66	292.21	8.12	3.60	0.48
8	54.50	10.19	26.08.2020	1.85	30.28	0.93	10.29	0.16
8	54.50	10.19	26.08.2020	7.85	99.31	6.02	10.06	0.24
8	54.50	10.19	26.08.2020	13.91	152.21	8.69	3.16	0.19
8	54.50	10.19	26.08.2020	19.35	161.46	3.57	2.87	0.57
9	54.57	10.18	26.08.2020	0.89	13.65	0.53	9.62	0.63
9	54.57	10.18	26.08.2020	4.54	14.31	0.20	10.10	0.05
9	54.57	10.18	26.08.2020	9.43	21.49	0.13	10.25	0.24
9	54.57	10.18	26.08.2020	13.40	63.58	6.43	8.86	0.24
9	54.57	10.18	26.08.2020	17.56	63.44	0.33	7.49	0.26
10	54.75	10.09	27.08.2020	1.01	20.23	0.36	10.20	0.07
10	54.75	10.09	27.08.2020	8.04	24.98	1.20	10.14	0.21
10	54.75	10.09	27.08.2020	14.98	42.64	0.80	10.74	0.17
10	54.75	10.09	27.08.2020	22.93	41.08	2.01	9.79	0.12
11	54.69	10.16	27.08.2020	11.86	23.81	1.31	10.08	0.19
11	54.69	10.16	27.08.2020	18.28	49.26	1.02	8.04	0.35
11	54.69	10.16	27.08.2020	27.03	48.79	1.32	7.43	0.21
12	54.61	10.12	27.08.2020	3.18	10.15	0.94	9.72	0.55
12	54.61	10.12	27.08.2020	6.84	11.87	0.23	9.87	0.25
12	54.61	10.12	27.08.2020	13.91	31.02	0.00	10.37	0.50
12	54.61	10.12	27.08.2020	18.05	57.17	0.82	7.24	0.21
12	54.61	10.12	27.08.2020	20.09	52.85	1.39	7.29	0.14
13	54.48	9.95	28.08.2020	3.90	59.85	1.12	10.15	0.46
13	54.48	9.95	28.08.2020	10.02	107.31	0.00	10.19	0.14
13	54.48	9.95	28.08.2020	17.50	215.09	11.45	9.99	0.43
13	54.48	9.95	28.08.2020	22.42	238.92	29.25	10.66	0.17

**Tabelle 10:** Konzentrationen [nmol/L] von CH<sub>4</sub> und N<sub>2</sub>O der Ausfahrt Littorina-19-14 mit den dazugehörigen Standardabweichungen [nmol/L], Entnahmetiefen [m], Entnahmedaten, Koordinaten [DD] und Stationsnummern.

Station [#]	Latitude [DD]	Longitude [DD]	Datum	Tiefe [m]	Gelöstes CH <sub>4</sub> [nmol/L]	Standardabweichung von gelöstem CH <sub>4</sub> [nmol/L]	Gelöstes N <sub>2</sub> O [nmol/L]	Standardabweichung von gelöstem N <sub>2</sub> O [nmol/L]
1	54.61	10.69	21.10.2019	0	7.66	0.87	10.29	0.23
1	54.61	10.69	21.10.2019	4.9	7.28	0.45	10.57	0.13
1	54.61	10.69	21.10.2019	10.5	8.52	0.87	10.34	0.18
1	54.61	10.69	21.10.2019	15.9	11.49	0.78	10.23	0.35
1	54.61	10.69	21.10.2019	19.8	24.96	1.70	10.32	0.06
2	54.69	10.61	21.10.2019	0	8.01	0.09	10.62	0.51
2	54.69	10.61	21.10.2019	5.2	8.02	0.65	11.02	0.20
2	54.69	10.61	21.10.2019	10	7.48	0.23	10.49	0.35
2	54.69	10.61	21.10.2019	15.2	8.07	0.90	10.43	0.17
2	54.69	10.61	21.10.2019	19.9	23.10	0.28	10.05	0.22
3	54.60	11.00	22.10.2019	0.1	6.09	0.25	10.34	0.10
3	54.60	11.00	22.10.2019	4.5	6.57	0.45	10.04	0.16
3	54.60	11.00	22.10.2019	10	8.74	0.23	9.90	0.35
3	54.60	11.00	22.10.2019	14.4	9.45	3.12	9.55	0.19
3	54.60	11.00	22.10.2019	19.9	13.57	0.39	9.95	0.77
3	54.60	11.00	22.10.2019	26.7	21.49	0.74	10.53	0.25
4	54.84	10.82	22.10.2019	0.2	8.91	1.85	11.09	1.62
4	54.84	10.82	22.10.2019	5.4	8.33	1.84	10.69	0.34
4	54.84	10.82	22.10.2019	10.2	7.22	2.12	10.61	0.18
4	54.84	10.82	22.10.2019	14.8	6.06	0.71	10.21	0.24
4	54.84	10.82	22.10.2019	17.6	8.08	0.84	10.34	0.34
5	54.83	10.84	22.10.2019	0.4	7.68	1.98	10.29	0.16
5	54.83	10.84	22.10.2019	5.5	8.77	0.71	10.95	0.16
5	54.83	10.84	22.10.2019	10.2	7.63	1.81	10.83	0.13
5	54.83	10.84	22.10.2019	15.2	8.41	1.86	10.82	0.17
5	54.83	10.84	22.10.2019	21.3	14.62	1.38	11.01	0.79
6	54.83	10.86	22.10.2019	0.6	8.75	1.65	10.49	0.38
6	54.83	10.86	22.10.2019	4.9	7.32	0.13	10.60	0.16
6	54.83	10.86	22.10.2019	9.1	6.32	1.69	10.94	0.08
6	54.83	10.86	22.10.2019	15.1	15.17	0.82	10.44	0.23
6	54.83	10.86	22.10.2019	18.2	24.24	3.42	10.50	0.05
7	54.75	10.78	22.10.2019	10.1	9.58	0.13	10.82	0.19
7	54.75	10.78	22.10.2019	14.8	13.35	0.84	10.69	0.10
7	54.75	10.78	22.10.2019	20.7	29.31	1.24	11.70	0.29
7	54.75	10.78	22.10.2019	25.2	32.42	1.29	12.57	0.32
8	54.79	10.42	23.10.2019	0.1	7.73	1.24	10.01	0.33
8	54.79	10.42	23.10.2019	5.2	8.04	1.40	10.37	0.11
8	54.79	10.42	23.10.2019	10.1	10.32	3.19	10.28	0.06
8	54.79	10.42	23.10.2019	15	14.55	0.31	10.22	0.35
8	54.79	10.42	23.10.2019	20	38.26	2.64	10.20	0.34
8	54.79	10.42	23.10.2019	25.2	22.31	3.84	12.59	0.22
9	54.69	10.42	23.10.2019	0	7.06	1.16	10.29	0.19
9	54.69	10.42	23.10.2019	4.8	5.96	0.05	10.13	0.45
9	54.69	10.42	23.10.2019	10.2	7.04	0.94	10.19	0.20
9	54.69	10.42	23.10.2019	15.4	12.39	1.15	9.78	0.27
9	54.69	10.42	23.10.2019	20.3	26.88	2.57	8.98	0.10
9	54.69	10.42	23.10.2019	24.8	33.92	0.35	9.07	0.13
10	54.82	10.26	23.10.2019	0.2	8.95	1.33	10.25	0.08
10	54.82	10.26	23.10.2019	5.1	8.82	0.79	10.68	0.67
10	54.82	10.26	23.10.2019	10	15.55	0.73	10.81	0.18
10	54.82	10.26	23.10.2019	15.2	14.06	1.26	10.77	0.40
10	54.82	10.26	23.10.2019	20.3	27.10	0.48	10.11	0.29
10	54.82	10.26	23.10.2019	25	27.87	0.56	10.95	0.18
11	54.75	10.09	23.10.2019	0	8.06	0.83	10.03	0.26
11	54.75	10.09	23.10.2019	5	7.01	0.17	10.47	0.10
11	54.75	10.09	23.10.2019	10.1	7.56	0.72	10.32	0.11
11	54.75	10.09	23.10.2019	15.2	17.58	0.45	9.97	0.24
11	54.75	10.09	23.10.2019	20.3	24.13	0.99	9.49	0.07
11	54.75	10.09	23.10.2019	25	18.51	1.53	8.95	0.22

**Tabelle 11:** Konzentrationen [nmol/L] von CH<sub>4</sub> und N<sub>2</sub>O der Ausfahrt Littorina-19-14 mit den dazugehörigen Standardabweichungen [nmol/L], Entnahmetiefen [m], Entnahmedaten, Koordinaten [DD] und Stationsnummern.

Station [#]	Latitude [DD]	Longitude [DD]	Datum	Tiefe [m]	Gelöstes CH <sub>4</sub> [nmol/L]	Standard-abweichung von gelöstem CH <sub>4</sub> [nmol/L]	Gelöstes N <sub>2</sub> O [nmol/L]	Standard-abweichung von gelöstem N <sub>2</sub> O [nmol/L]
12	54.69	10.16	23.10.2019	0	6.94	0.57	10.19	0.35
12	54.69	10.16	23.10.2019	4.6	8.17	0.27	10.53	0.31
12	54.69	10.16	23.10.2019	10.2	11.93	1.20	10.77	0.02
12	54.69	10.16	23.10.2019	15.1	22.24	0.18	9.98	0.35
12	54.69	10.16	23.10.2019	20.1	30.45	0.63	9.42	0.08
12	54.69	10.16	23.10.2019	25.1	20.89	0.31	9.32	0.07
13	54.61	10.11	23.10.2019	0	6.13	0.94	10.57	0.45
13	54.61	10.11	23.10.2019	5	7.69	0.41	11.10	0.36
13	54.61	10.11	23.10.2019	10.1	13.69	0.86	10.75	0.16
13	54.61	10.11	24.10.2019	14.9	28.24	1.26	10.19	0.23
13	54.61	10.11	24.10.2019	20	27.81	0.47	10.05	0.32
13	54.61	10.11	24.10.2019	23.1	25.33	0.09	11.82	0.31
14	54.81	9.94	24.10.2019	0.2	12.77	0.63	10.52	0.24
14	54.81	9.94	24.10.2019	4.8	13.17	0.21	10.61	0.17
14	54.81	9.94	24.10.2019	10.1	13.75	0.87	10.58	0.75
14	54.81	9.94	24.10.2019	15.4	21.51	0.80	10.36	0.36
14	54.81	9.94	24.10.2019	20	27.77	2.50	10.58	0.42
14	54.81	9.94	24.10.2019	23.7	23.58	1.42	10.50	0.33
15	54.90	10.17	24.10.2019	5.2	12.97	0.34	11.20	0.05
15	54.90	10.17	24.10.2019	14.9	20.80	0.24	11.02	0.25
15	54.90	10.17	24.10.2019	18.8	29.14	0.43	11.28	0.15
15	54.90	10.17	24.10.2019	25.3	22.87	1.03	10.47	0.91
16	54.98	10.05	24.10.2019	0.1	13.84	0.14	10.58	0.25
16	54.98	10.05	24.10.2019	5.1	14.13	0.45	11.26	1.36
16	54.98	10.05	24.10.2019	10.1	20.77	0.45	11.21	0.11
16	54.98	10.05	24.10.2019	15	45.27	1.49	10.85	0.17
16	54.98	10.05	24.10.2019	20	23.32	0.25	10.43	0.40
16	54.98	10.05	24.10.2019	25	43.67	1.64	10.61	0.09
17	54.98	10.09	24.10.2019	0	14.81	0.17	10.71	0.20
17	54.98	10.09	24.10.2019	5.1	14.51	0.15	10.87	0.14
17	54.98	10.09	24.10.2019	10.2	30.00	1.69	10.13	0.40
17	54.98	10.09	24.10.2019	14.8	34.68	1.03	10.21	0.12
17	54.98	10.09	24.10.2019	20.1	38.56	0.82	10.35	0.42
17	54.98	10.09	24.10.2019	24.6	19.37	0.21	9.00	0.09
18	54.99	10.13	24.10.2019	0	15.85	0.36	10.51	0.41
18	54.99	10.13	24.10.2019	5.1	15.16	0.60	10.68	0.31
18	54.99	10.13	24.10.2019	10.1	17.05	0.81	11.36	0.45
18	54.99	10.13	24.10.2019	14.7	19.33	0.27	10.45	0.70
18	54.99	10.13	24.10.2019	20.1	46.44	2.73	9.75	0.34
18	54.99	10.13	24.10.2019	24.6	40.54	1.73	11.89	0.41
19	54.98	10.17	24.10.2019	0.1	7.15	0.54	11.03	0.38
19	54.98	10.17	24.10.2019	5.1	10.50	3.03	11.41	0.13
19	54.98	10.17	24.10.2019	9.7	11.01	0.94	11.03	0.10
19	54.98	10.17	24.10.2019	15.1	13.39	1.09	10.94	0.50
19	54.98	10.17	24.10.2019	20.2	31.68	1.20	10.34	0.08
19	54.98	10.17	24.10.2019	24.8	20.02	0.84	10.78	0.31

## Erklärung

Hiermit erkläre ich, Steffen Marks, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und ohne fremde Hilfe angefertigt und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe. Die eingereichte schriftliche Fassung der Arbeit entspricht der auf dem elektronischen Speichermedium. (Name der Datei: Marks\_1018927\_MScGeow)

Weiterhin versichere ich, dass diese Arbeit noch nicht als Abschlussarbeit an anderer Stelle vorgelegen hat.

Kiel, den 16.11.2021