

doi: 10.3289/geomar-rep-083-1999

GREGOR REHDER

**QUELLEN UND SENKEN MARINEN METHANS
ZWISCHEN SCHELF UND OFFENEM OZEAN**

**REGIONALE VARIABILITÄT UND STEUERENDE PARAMETER
DER METHANVERTEILUNG
UND DER AUSTAUSCH MIT DER ATMOSPHÄRE**

GEOMAR
Forschungszentrum
für marine Geowissenschaften
der Christian-Albrechts-Universität
zu Kiel

KIEL 1999
GEOMAR REPORT 83

GEOMAR
Research Center
for Marine Geosciences
Christian Albrechts University
in Kiel

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel
zum Druck genehmigt am 18.12.1996

Redaktion der Serie: Gerhard Haass

Manging Editor: Gerhard Haass

GEOMAR REPORT
ISSN 0936 - 5788

GEOMAR REPORT
ISSN 0936 - 5788

GEOMAR
Forschungszentrum
für marine Geowissenschaften
Wischhofstr. 1-3
D - 24148 Kiel
Tel. (0431) 600-2555, 600-2505

GEOMAR
Research Center
for Marine Geosciences
Wischhofstr. 1-3
D - 24148 Kiel
Tel. (49) 431 / 600-2555, 600-2505

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	1
2.	Methan in der Atmosphäre und im marinen Milieu	3
2.1	Methan in der Atmosphäre.....	3
2.2	Methan im marinen Milieu.....	12
3.	Grundlagen.....	19
3.1	Löslichkeit	19
3.1.1	Die Löslichkeit von Gasen.....	19
3.1.2	Die Löslichkeit von Gasen in Meerwasser	19
3.1.3	Die Löslichkeit von Methan in Meerwasser.....	21
3.2	Gasaustausch an der Phasengrenze Luft-Wasser ("Air-Sea Exchange").....	22
3.2.1	Grundlagen des Gasaustausches	22
3.2.2	Parametrisierung des Gasaustausches.....	25
3.2.3	Modelle und empirische Gleichungen zur Bestimmung der Transfergeschwindigkeit	28
4.	Methoden	35
4.1	Die Bestimmung der Methankonzentration in diskreten Proben	35
4.1.1	Headspace-Analytik	35
4.1.2	Vakuumentgasungstechnik.....	38
4.1.3	Vergleich der Methoden zur Bestimmung der Methankonzentration in Seewasser	43
4.2	Bestimmung von Methan und pCO ₂ im Oberflächenwasser	43
4.2.1	Übersicht des analytischen Gesamtaufbaus	44
4.2.2	Grundlagen der Equilibrationstechnik	46
4.2.3	Komponenten des Systems	47
4.2.3.1	Austauschkammer.....	47

4.2.3.2	Automatisierte Probennahme	49
4.2.3.3	Detektionssystem.....	51
4.2.3.4	Steuerung durch den Integrator und Ablauf der Messung.....	52
4.2.3.5	Datenerfassung unter Windows	53
4.2.4	Leistungsfähigkeit des Systems	54
5.	Methan in der Nordsee: Verteilung in der Wassersäule und Austausch mit der Atmosphäre	58
5.1	Hydrographie	58
5.2	Quellen marinen Methans in der Nordsee	60
5.3	Untersuchungsgebiet und Probennahme	61
5.4	Meßverfahren und Modellanwendung	61
5.4.1	Meßverfahren	61
5.4.2	Modellanwendung	63
5.5	Ergebnisse	64
5.6	Diskussion	73
5.6.1	Der Methaneintrag in die Nordsee durch die Elbe	73
5.6.2	Ein Querschnitt der Methanverteilung entlang 58°N und die Berechnung des Methantransportes durch diese Fläche	75
5.6.2.1	Methanverteilung entlang 58°N	75
5.6.2.2	Berechnung des Methantransportes durch den vertikalen Schnitt	77
5.6.3	Anthropogen verursachter Gasaustritt mit direktem Methaneintrag in die Atmosphäre	80
5.6.4	Der Austausch von Methan mit der Atmosphäre	84
5.7	Zusammenfassung	87
6.	Methan im östlichen Nordatlantik und am westeuropäischen Kontinentalrand	88
6.1	Untersuchungsgebiet und Probennahme	88
6.2	Sättigungszustand des Oberflächenwassers und Austausch mit der Atmosphäre	89
6.2.1	Frühere Untersuchungen	89
6.2.2	Datenaufbereitung und Fehlerbetrachtung	90
6.2.3	Sättigungszustand	92

6.2.4	Austausch mit der Atmosphäre	100
6.2.5	Diskussion	104
6.3	Vertikale Verteilung von Methan am westeuropäischen Kontinentalrand (Goban Spur)	106
6.3.1	Hydrographie des östlichen Nordatlantiks	106
6.3.2	Ein Querschnitt der Methanverteilung entlang der Goban Spur - Eintrag aus dem Sediment am passiven Kontinentalrand?	108
6.3.3	Das Tiefenverteilungsmuster der Methankonzentration	110
6.3.3.1	Frühere Untersuchungen	111
6.3.3.2	Das Methanprofil westlich Goban Spur	113
6.3.3.3	Korrelation mit den Wassermassen	113
6.3.3.4	Ein Vergleich mit bekannten "Transient Tracern"	116
6.3.3.5	Sättigung, atmosphärische Geschichte und scheinbarer Methanverbrauch	116
6.3.3.6	Ausblick	121
6.4	Zusammenfassung	121
7.	Methan im Nordwestpazifik: Kuroshio Randstrom, Ostchinesisches Meer und Südchinesisches Meer	123
7.1	Untersuchungsgebiet und Probennahme	123
7.2	Oberflächenzirkulation.....	125
7.3	Frühere Untersuchungen	126
7.4	Sättigungszustand	128
7.4.1	Datenaufbereitung und Fehlerbetrachtung	128
7.4.2	Ergebnisse	128
7.4.2.1	Die Messungen des gesamten Fahrtverlaufs	128
7.4.2.2	Östlich Honshus: Übergangsbereich von Oyashio zu Kuroshio	131
7.4.2.3	Das Südchinesische Meer westlich Borneos - hohe Methanübersättigung durch Entgasung aus dem Sediment	136
7.5	Austausch mit der Atmosphäre	139
7.6	Zusammenfassung	142
8	Zusammenfassung und Ausblick.....	143
	Literaturverzeichnis	146

Anhang

1.	Flußratenberechnung	A 1
2.	Gaschromatographischer Aufbau für die Methanbestimmung diskreter Proben	A 1
3.	Komponenten und Materialien des Systems zur kontinuierlichen CH ₄ - und pCO ₂ -Messung	A 2
4.	Programm des Integrators zur Steuerung der Meßroutine des Systems zur kontinuierlichen CH ₄ - und pCO ₂ -Messung	A 4
5.	Auszug aus einem Datensatz, abgespeichert mit dem Datenspeicherungsprogramm GEOMAR.exe, Version 2.0	A 5
6a.	Stationsdaten der ALKOR 66/2 Expedition	A 6
6b.	Oberflächenmessungen der ALKOR 66/2 Expedition	A 8
7a.	Stationspositionen der METEOR 27/1 Expedition	A 13
7b.	Stationsdaten der METEOR 27/1 Expedition	A 14
8a.	Stationsdaten der BELGICA 95/6-Expedition	A 15
8b.	Oberflächenmessungen der BELGICA 95/6-Expedition	A 16
9.	Oberflächenmessungen der POSEIDON 211 Expedition	A 17
10.	Oberflächenmessungen der SONNE 97-3 Expedition	A 18

Abstract

This thesis focuses on the distribution of methane in different marine environments. Special emphasis is placed on the distinct situations on the shelf, at the shelf edge and the open ocean. Sources and sinks of methane as well as the air-sea fluxes in these regions were investigated, and some of the key processes controlling the methane distribution are discussed.

The areas of investigation are the eastern North Atlantic, the European shelf edge west of Ireland (Goban Spur) and the North Sea, all of which compose an ocean-margin-shelf-complex. In addition, the western Pacific boundary (Kuroshio current) and South China Sea were surveyed, and these results are compared to the northeastern Atlantic environment.

In order to determine methane fluxes related to air-sea exchange, an automated system for the underway measurement of the methane partial pressure in surface seawater and the overlying atmosphere was developed. The system determines the partial pressure of CO₂ at the same time. Seawater measurements are performed by recirculation of air through a continuous flow of seawater and subsequent investigation of the equilibrated gas phase. Analysis of the methane and CO₂ content of ambient or equilibrated air is based on gas chromatography, using a Ni-catalyst for the reduction of CO₂ to methane and a flame ionisation detector. Seawater measurements are performed every 20 min. The reproducibility for methane and pCO₂ is 1.3% and 0.26%, respectively. Air values for methane are in excellent agreement with data from the NOAA-CMDL flask network.

Surface waters of the eastern North Atlantic and the Gulf of Biscaye were found to be very near to equilibrium with the methane partial pressure of ambient air. This agrees with a recent reevaluation of the open ocean source for methane based on Pacific measurements, which suggests that open ocean emissions of methane are mainly restricted to the low latitudes. However, methane partial pressures had not been previously reported in higher latitudes of the North Atlantic.

The methane distribution in the North Sea is highly variable. Freshwater supply, direct or via exchange with the Baltic Sea, and seepage from the sediment are shown to be the main sources for marine methane in this area. The advective transport of methane into and out of the North Sea due to the water circulation was calculated from the observed distribution in May 1994 and a circulation model. A comparison of the net horizontal flux with the estimated air-sea exchange shows that for the North Sea, the loss to the atmosphere is the dominant sink for marine methane. Results suggest that about 25% of the North Sea's methane emissions to the atmosphere came from an area covering less than 2% of the sea's surface and were caused by gas release from an abandoned drilling site. The annual flux of methane from the North Sea is calculated to be about $3 \cdot 10^9$ mol yr⁻¹, about a factor of 4 higher than previously estimated.

The vertical distribution of methane in the eastern North Atlantic shows obvious similarity with the pattern of several transient tracers. In addition to microbial oxidation, the increase of methane in the atmosphere in the last 150 years appears to play a key role in the methane distribution of younger water masses of the deep ocean. There is a distinct correspondence between methane concentrations and watermasses identified from temperature and salinity characteristics. Taking into account the increase of atmospheric methane over the last century, the estimated microbial consumption turns out to be significantly lower than neglecting this effect.

The methane concentration of the surface waters east of Honshu (Japan) is shown to be controlled by the confluence and mixing of the Oyashio and the Kuroshio western boundary currents as well as by the Tsugaru-Warm-Current, which transports methane-rich water, oversaturated by more than a factor of two, from the Sea of Japan to the Pacific. Surface water temperature and salinity are used to discuss the key processes controlling the methane distribution in this area.

In the South China Sea, very high surface water CH₄-concentrations, clearly linked to known sites of natural gas seeps, were observed near the coast of Brunei. The detection of similar patches of high CH₄ oversaturations in large areas off the northwestern coast of Borneo suggests that seepage is a common phenomenon all along the the northwestern coasts of Eastern Malaysia.

1. Einleitung

Methan gehört zu den Treibhausgasen, die das Strahlungsbudget der Erde nachhaltig beeinflussen. Der Methangehalt in der Atmosphäre hat sich seit Beginn des industriellen Zeitalters mehr als verdoppelt, und so nimmt es nicht wunder, daß der globale Kreislauf des Methans, vorrangig in den letzten 10 Jahren, zunehmend wissenschaftliches Interesse fand. Der Anteil des marinen Bereichs an der Quellstärke für atmosphärisches Methan wird nach den letzten Abschätzungen mit $< 3 \%$ beziffert, allerdings mit enormer Variabilität in den unterschiedlichen marinen Milieus. Diese große Variabilität der Methanverteilung zu dokumentieren, den Beitrag dieses Spurengases zum Kohlenstoffkreislauf abzuschätzen und die Wechselwirkung zwischen dem marinen Bereich und der Atmosphäre zu quantifizieren, sind vorrangige Ziele dieser Arbeit.

Eine jüngst veröffentlichte Studie [Bates et al., 1996] kommt zu einer gegenüber früheren Arbeiten um eine Größenordnung geringeren Abschätzung der Methanemission der offenen Ozeane an die Atmosphäre. Dies ist hauptsächlich bedingt durch eine starke Abhängigkeit der Methanabgabe von der geographischen Breite. Die Datengrundlage der Untersuchung ist auf den Pazifik beschränkt, und eine Übertragung auf den Atlantik bzw. die von den Autoren vorgestellte Hochrechnung auf das Weltmeer erfordert eine Überprüfung und Präzisierung.

In den letzten Jahren wurde immer klarer, daß der Großteil der marinen Methanemission aus den Schelf- und Ästuargebieten erfolgt [Bange et al., 1994a]. Aufgrund der hohen saisonalen und lokalen Variabilität in diesen Regionen der Meere ist es unverzichtbar, den zur Verfügung stehenden Datensatz von Methankonzentrationen im Schelfbereich zu vergrößern, um zu einer sichereren Abschätzung der marinen Methanemission zu gelangen. Ist die Schelfkante geeignet zur Unterscheidung methanarmer (Ozean) und methanreicher (Schelf) Gebiete? Können sehr hohe Emissionsraten aus kleinflächigen Seegebieten Einfluß auf das Gesamtbudget der marinen Methanemission haben? Das Verständnis der Prozesse, die zu den extrem erhöhten Methankonzentrationen in Bereichen der Schelf- und Randmeere führen, ist der Schlüssel zur Vorhersage der marinen Regionen mit besonders hohen Emissionsraten und damit zur kumulativen Berechnung mariner Emissionsraten überhaupt.

Eine Sonderstellung kommt den aktiven und passiven Kontinentalrändern, den Gebieten zwischen Schelf und offenem Ozean, zu. Studien im Verlauf der letzten 10 Jahre [Linke et al., 1994] [Suess et al., 1985] zeigen, daß an aktiven Kontinentalrändern das Entweichen methanhaltiger Fluide bei der Plattenkollision ein Vorgang weltweiten Ausmaßes ist. Methan wird ebenfalls in großen Mengen lokal an passiven Kontinentalrändern freigesetzt. Hierbei

stehen die Entgasung von Kohlenwasserstofflagerstätten sowie die Destabilisierung von Methanhydraten im Vordergrund [Lammers et al., 1995a]. Die hohen Akkumulationsraten von organischem Kohlenstoff in anoxischen Sedimenten ermöglichen zudem am Kontinentalrand eine verstärkte Bildung von Methan durch biogen-fermentative Prozesse.

Die in dieser Arbeit vorgestellten Untersuchungen der Methanverteilung im Nordostatlantik, am westeuropäischen Kontinentalrand (Goban Spur) und in der Nordsee ermöglichen die Betrachtung eines zusammenhängenden Ozean-Schelfkante-Schelf-Bereichs. Die gegenübergestellte Studie des Kuroshios als Randstromsystem im Westpazifik sowie des Südchinesischen Meeres erlauben die Untersuchung der Wechselwirkungen zwischen Schelf und Ozean in Hinblick auf die Vermischung von unterschiedlichen Wassermassen sowie des Eintrags von geogenem Methan aus Lagerstätten. Hierdurch wird ein breites Spektrum spezieller mariner Milieus und ihre deutlich unterschiedlichen Rollen im Methankreislauf dokumentiert.

Der Anstieg des atmosphärischen Methangehalts in den letzten 150 Jahren wirft die Frage auf, ob und in welchem Umfang diese Entwicklung zu einer Veränderung der Methanverteilung im Ozean geführt hat. Die zeitlichen Entwicklungen der Verteilungsmuster von Tritium, Radiokohlenstoff und den Fluorchlorkohlenwasserstoffen im Ozean sind wichtige Hilfsparameter zu einem verbesserten Verständnis der Zirkulation des Ozeans und der Aufnahme von Kohlendioxid, beides Schlüsselgrößen im Rahmen von "Global Change". Kann eine solche kurzfristige Veränderung trotz des biologischen Abbaus im Meerwasser nachgewiesen und so detailliert verstanden werden, daß Methan als neuer "transient tracer" Anwendung finden kann? Zu dieser hochinteressanten Fragestellung soll die vorgelegte Arbeit einen wichtigen Grundstock legen.

Die hier vorgestellten Fragestellungen sind sicherlich bei weitem nicht alle, die in Bezug auf den marinen Methankreislauf offen sind. Es sind lediglich diejenigen, die im Rahmen dieser Arbeit aufgegriffen wurden und diese motivierten. Die Tatsache, daß einige dieser Fragen sich erst durch jüngst veröffentlichte Studien auftraten, andere hingegen im Verlauf der letzten 3 Jahre zumindest teilweise beantwortet werden konnten, zeigt, wie sehr unser Bild von Methan im Bereich der Meere noch im Wandel ist.

2. Methan in der Atmosphäre und im marinen Milieu

Methan gehört aufgrund seiner Absorptionsbande im infraroten Bereich zu den Treibhausgasen. Wegen seiner chemischen Reaktivität in der Troposphäre beeinflusst es zudem die Kreisläufe anderer Spurengase und hat somit einen zusätzlichen, indirekten Einfluß auf den Strahlungshaushalt der Erde.

In den letzten 150 Jahren hat sich der Molenbruch des Methans in der Atmosphäre mehr als verdoppelt. Über 60 % der weltweiten Methanemissionen werden heute durch menschliche Aktivitäten verursacht, insbesondere durch Viehzucht, Reisanbau, Kohle- und Erdgasförderung. Methan ist nach Kohlendioxid der zweitwichtigste Vertreter der am sogenannten "anthropogenen Treibhauseffekt" beteiligten Gase. Sein Gesamtbeitrag zur Änderung der Strahlungsbilanz entspricht etwa 12 - 15 % der durch Kohlendioxid verursachten. Die Hauptsenke atmosphärischen Methans ist die photochemische Oxidation in der Troposphäre.

Die Meere sind am Eintrag von Methan in die Atmosphäre nur mit 3 % beteiligt. Etwa 75 % dieses Eintrags findet aus den Schelfgebieten statt. Im Oberflächenwasser kann es zu einer Methanproduktion kommen, die nach neuesten Untersuchungen im Verdauungstrakt von Zooplankton und in deren Exkrementen lokalisiert ist und zu einer leichten Übersättigung des Oberflächenwassers führt. Deutlich erhöhte Methankonzentrationen findet man in anoxischen Gewässern, in Flußwasser und in Meeresgebieten mit seichter Wasserbedeckung, in denen Methaneintrag aus dem Sediment eine wichtige Rolle spielt. Dieses bedingt die besondere Stellung der Schelf- und Randmeere.

In der Tiefsee sind erhöhte Methankonzentrationen vor allem an hydrothermalen Spreizungszonen sowie an aktiven Kontinentalrändern infolge von tektonischer Entwässerung an Akkretionskeilen lokalisiert worden. Eine weitere mögliche Quelle marinen Methans ist die Freisetzung bei der Destabilisierung von Methanhydraten, welche die größten Methanlagerstätten der Erde darstellen.

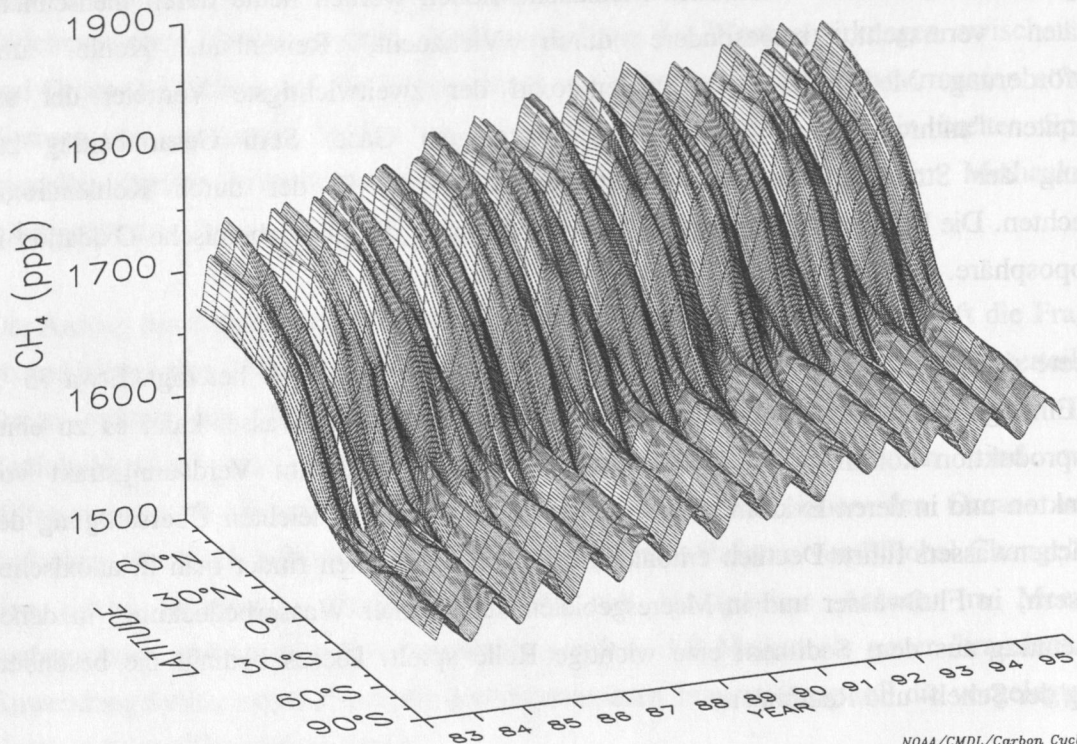
2.1 Methan in der Atmosphäre

Die rezente Methanverteilung in der Atmosphäre

Der rezente atmosphärische Molenbruch des Methans beträgt im globalen Jahresmittel z. Zt. 1720 ppbV [Dlugokencky et al., 1994a]. Es existiert ein interhemisphärischer Gradient, der von Pol zu Pol etwa 140 ppbV beträgt. Er ist durch die deutlich größeren Methanquellen auf der

Nordhalbkugel (75 %) in Verbindung mit einer troposphärischen Mischungszeit von etwa einem Jahr und einer atmosphärischen Lebensdauer des Methans von 10 Jahren bedingt.

Aufgrund fehlender Quellen und guter atmosphärischer Durchmischung ist das Jahresmittel des troposphärischen Methangehalts der Südhalbkugel zwischen 30°S und 90°S breitenunabhängig. Beginnend von 30°S nimmt der Jahresmittelwert nach Norden hin zu.



NOAA/CMDL/Carbon Cycle Group
August 6, 1996

Abb. 2.1: Geglättete zonal gemittelte Darstellung der globalen Verteilung von Methan in der marinen Grenzschicht (marine boundary layer). Der Gitterabstand ist 10° Breite und 14 Tage [nach Dlugokencky et al., 1994a; Dlugokencky, 1996 pers. Mitteilung].

Der Jahresgang in den mittleren bis hohen südlichen Breiten ist aufgrund der fehlenden Quellen fast ausschließlich durch die Saisonalität der photochemischen Abbaureaktion mit Hydroxylradikalen bestimmt und zeigt einen nahezu sinusförmigen Verlauf mit Minimum im südlichen Sommer, Maximum im Winter und einer Amplitude von ca. 30 ppbV. Die tropische Region ist durch ein kompliziertes Wechselspiel der Saisonalität von Methanquellen (Reisanbau, Viehzucht, Feuchtgebiete, Verbrennung von Biomasse), photochemischer Senke und troposphärischem Luftmassentransport (Verschiebung der innertropischen Konvergenz) gekennzeichnet. Aufgrund der geringeren Variabilität der Sonneneinstrahlung und des größeren

Einflusses des interhemisphärischen Luftaustausches ist die Amplitude der jahreszeitlichen Schwankungen hier am geringsten [Prinn et al., 1992]. Die mittleren bis hohen nördlichen Breiten sind ebenfalls durch saisonale Schwankungen von Produktion, Verbrauch und Transport gekennzeichnet. Hieraus resultieren Amplituden des Jahresgangs, die um einen Faktor zwei höher sind als die der Südhalbkugel und die durch die Variabilität des großskaligen Luftransports auch von Jahr zu Jahr signifikante Unterschiede aufweisen können. Abb. 2.1 zeigt den Verlauf des troposphärischen Methangehalts in Abhängigkeit von Zeit und geographischer Breite. Der überlagerte, generelle Anstieg der globalen atmosphärischen Methankonzentration ist Gegenstand des nächsten Abschnitts.

Die zeitliche Geschichte des atmosphärischen Methangehalts

Die Entdeckung des Methans als Bestandteil der Atmosphäre geht auf Migeotte [1948] zurück. Obwohl die Entwicklung des Methangehalts in der Atmosphäre erst seit 1978 durch direkte Messungen an Luftproben verfolgt wird, ist ihre zeitliche Geschichte in der Vergangenheit vor allem durch Untersuchungen an Eiskernen auf unterschiedlichen Zeitskalen gut dokumentiert.

In den letzten 160000 Jahren wies der Methangehalt der Atmosphäre, wie aus unabhängigen Untersuchungen von antarktischen und grönländischen Eiskernen belegt, eine starke Beeinflussung durch die Glazial- und Interglazialphasen auf. 1988 wurde erstmals bekannt [Stauffer et al., 1988] [Raynaud et al., 1988], daß während des letzten und vorletzten Glazial-Interglazial-Übergangs die Methankonzentration der Atmosphäre jeweils von 350 ppbV auf 650 ppbV zugenommen hat. Die Daten der Vostok-Eiskernbohrung ermöglichten erstmals die Erfassung des gesamten klimatischen Zyklus [Chappellaz et al., 1990] (Abb. 2.2). Deutliche Anstiege des atmosphärischen Mischungsverhältnisses kennzeichnen die beiden letzten Glazial-Interglazial-Übergänge. Ebenso ist die Wiederabnahme der Methankonzentration beim Übergang zur letzten Eiszeit vor etwa 120000 Jahren belegt. Im Gegensatz zu CO₂ zeigt die Entwicklung des Methans auch bei diesem Übergang keine nennenswerte Phasenverschiebung zur Temperaturgeschichte [Raynaud et al., 1992], was durch die überwiegend terrestrischen Quellen des Methans bedingt ist. Der gesamte Zeitabschnitt des letzten Glazials weist eine Korrelation von Temperatur und Methangehalt mit vier Maxima im Verlaufe der zeitlichen Entwicklung auf. Die Temperaturabhängigkeit des atmosphärischen Methangehalts scheint im Wesentlichen mit der Ausdehnung und Oberflächentemperatur natürlicher Feuchtgebiete in Verbindung zu stehen.

Während des Holozäns kam es zu Schwankungen der Methankonzentration, die, bis auf die Kaltperiode um 8200 a BP, nicht mit dem aus Eiskernen abgeleiteten Temperaturverlauf in Verbindung zu bringen sind [Blunier et al., 1995].

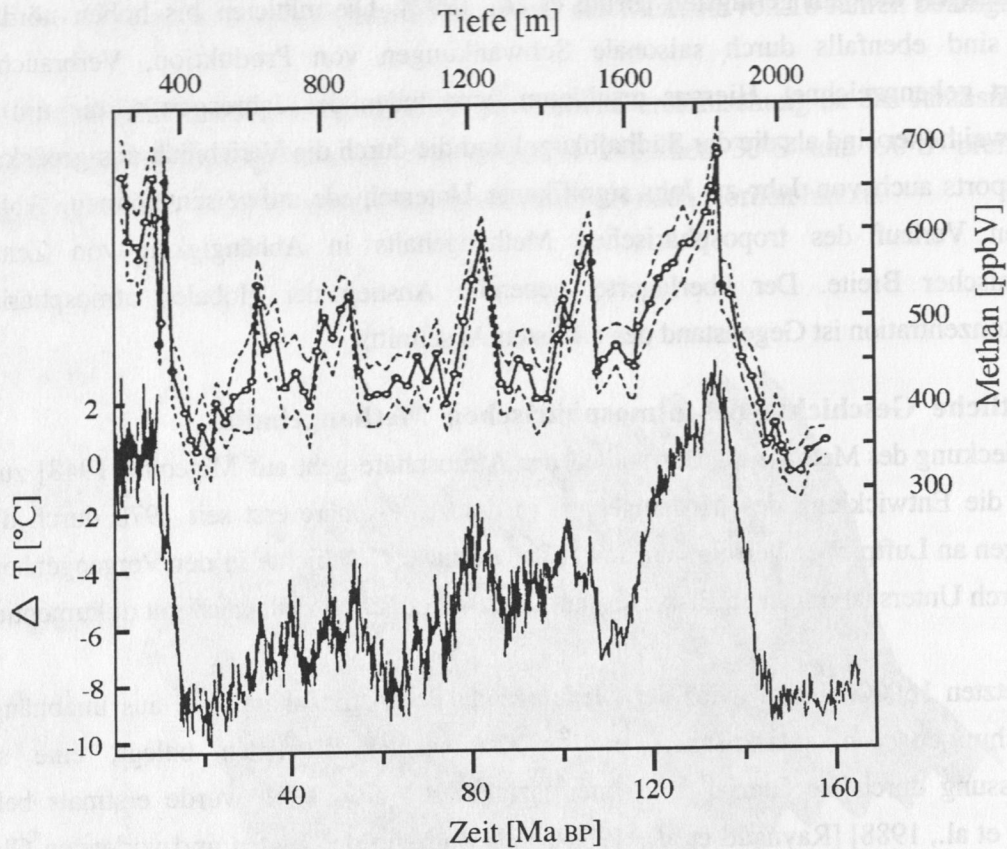


Abb. 2.2: Methangehalt und Temperaturverlauf der letzten 160000 Jahre als Ergebnis der Untersuchung des Vostok-Eiskernes [nach Chappellaz et al., 1990]. Dargestellt sind die Methankonzentration des im Eis eingeschlossenen Gases (obere Kurve) mit dem von den Autoren angegebenen Vertrauensintervall (gestrichelte Linien, 2σ) sowie die aus Isotopenuntersuchungen abgeleitete Temperatur als Abweichung von der rezenten mittleren Temperatur (-55.5°C).

Hingegen zeigt sich eine Koinzidenz zwischen niedrigen Methankonzentrationen und Perioden großer Trockenheit in den niederen und gemäßigten Breiten. Das atmosphärische Mischungsverhältnis im frühen Holozän (11.5 - 8.5 ka BP) lag um einen Mittelwert von 725 ppbV, nahm nach dem Kälteeinbruch 8200 a BP im weiteren Verlauf des Holozäns bis etwa 5000 a BP ab, und erreichte mit 600 ppbV sein Minimum. Seit dem mittleren Holozän ist ein leichter Anstieg des Methangehalts der Atmosphäre zu beobachten. Er betrug vorindustriell unter 800 ppmV.

Aufgrund der starken Änderung der atmosphärischen Zusammensetzung in den letzten Jahrhunderten kommt dieser Zeitspanne ein besonderes wissenschaftliches Interesse zu, so daß eine Vielzahl von Untersuchungen hierzu existieren [Rasmussen & Khalil, 1984] [Blake & Rowland, 1988] [Nakazawa et al., 1993] [Blunier et al., 1993] [Etheridge et al., 1992]. Seit

1978 erfolgen regelmäßige Messungen des atmosphärischen Methangehalts an einer Vielzahl von Stationen rund um den Erdball [Blake & Rowland, 1988] [Dlugokencky et al., 1994a]. Der aufgrund der Beweglichkeit von Gasen bis zur Firmgrenze schwer zugängliche Zeitbereich der Jahrzehnte davor wurde durch Neuauswertung solarer Spektren [Rinsland et al., 1985] sowie durch Analyse an hochakkumulierenden Eiskernen [Etheridge et al., 1992] [Dibb et al., 1993] aufgeklärt (Abb. 2.3). Übereinstimmend wurde von allen Gruppen ein vorindustrieller Methangehalt von 700 - 750 ppbV ermittelt, der interhemisphärische Gradient lag zwischen 50 ± 20 ppbV [Nakazawa et al., 1993] und 70 ± 30 ppbV [Rasmussen & Khalil, 1984]. Blunier und Mitarbeiter [1993] weisen auf eine mögliche Korrelation von Methangehalt und Bevölkerungsdichte in China seit Beginn des Jahrtausends hin und werfen damit die Frage auf, ob die Beeinflussung des atmosphärischen Methangehalts durch menschliche Aktivitäten über die Zeitspanne der Industrialisierung hinausgeht.

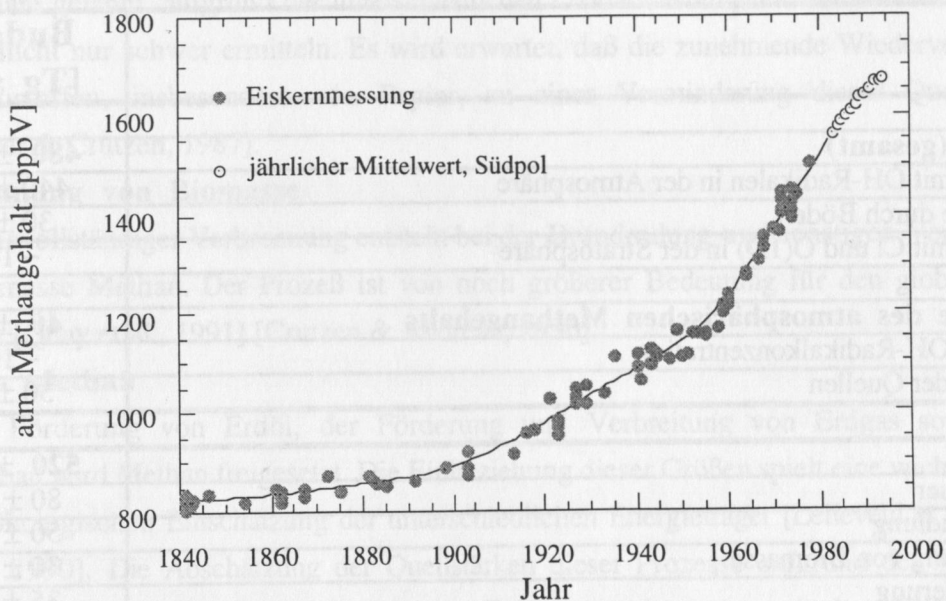


Abb. 2.3: Entwicklung des atmosphärischen Methangehalts der letzten 150 Jahre über der Antarktis [nach Etheridge et al., 1992], erweitert um Jahresmittelwerte der CMDL-Station South Pole 1983-1994 [aus Dlugokencky et al., 1994a; Dlugokencky, 1996, pers. Mitteilung].

Der drastische Anstieg der Methankonzentration fällt in den Bereich der letzten 150 Jahre und damit mit der Zeitspanne der Industrialisierung zusammen. Für den Zeitraum ab etwa 1960 beträgt der jährliche Zuwachs etwa 10 ppbV; 11.1 ppbV für die Zeitspanne von 1983 bis 1992, wobei für die 80er Jahre der Trend einer leichten Abnahme der Akkumulationsrate beobachtbar ist [Steele et al., 1992]. Ein starker Rückgang der atmosphärischen Akkumulationsrate auf der Nordhalbkugel ist für das Jahr 1992 beschrieben worden [Dlugokencky et al., 1994ab] und wurde zunächst mit einer verbesserten Qualität des Erdgasnetzes in den ehemaligen

Sowjetstaaten in Verbindung gebracht. Allerdings ist die Ursache und Signifikanz dieser Beobachtung in der Folgezeit in Frage gestellt worden [Hogan & Harriss, 1994] [Dlugokencky et al., 1994c] [Rudolph, 1994] [Bekki et al., 1994].

Quellen und Senken

Die Hauptsenke atmosphärischen Methans ist die Reaktion mit OH-Radikalen, die etwa 90 % der Gesamtsenke ausmacht. Dieser Prozeß kann aus der recht genauen Kenntnis der Abbauraten von Trichlorethan (CH_3CCl_3) durch die Reaktion mit OH-Radikalen und dem Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten dieser beiden Reaktionen sehr genau abgeschätzt werden [Prinn, 1992] [Vaghjiani & Ravishankara, 1991] [Butler et al., 1991]. Von geringerer Bedeutung sind die Abbaureaktionen in der Stratosphäre sowie die Emission an Böden, wo sehr hohe Methanbildungs- und Abbauraten sich weitgehend kompensieren.

Prozeß	Budget [Tg a ⁻¹]
Senken (gesamt)	480 ± 75
Reaktion mit OH-Radikalen in der Atmosphäre	440 ± 50
Aufnahme durch Böden	30 ± 25
Reaktion mit Cl und O(1D) in der Stratosphäre	~ 10
Zunahme des atmosphärischen Methangehalts	40 ± 5
Sinkende OH-Radikalkonzentration	~ 10
Zunahme der Quellen	30 ± 5
Quellen	520 ± 80
Wiederkäuer	80 ± 20
Müllbehandlung	50 ± 25
Verbrennung von Biomasse	30 ± 15
Kohleförderung	35 ± 10
Gas- u Olförderung, Venting u. Transport	70 ± 40
Meere	10 ± 5
Süßwasser	~ 5
Termiten	~ 10
Methanhydratdestabilisierung	~ 5
Natürliche Feuchtgebiete (Sümpfe, Tundras, etc.)	130 ± 70
Reisfelder	~ 95

Tab. 2.1: Methansenken und Quellen mit ihren Unsicherheiten; für einige Quellen kann ein Unsicherheitsbereich nicht angegeben werden. Wegen der großen Unsicherheit bezüglich des Reisanbaus ist hier der Budgetausgleich als Größe angesetzt worden [nach Lelieveld et al., 1993].

Die Abschätzung der Gesamtquellstärke ergibt sich aus der Kenntnis der Größe der Senken sowie der in den 80er Jahren beobachteten jährlichen Zuwachsrate. Die Bestimmung der

einzelnen Beiträge zur Quellfunktion ist mit sehr viel größeren relativen Fehlern behaftet und für einige Quellen noch spekulativ. Eine Übersicht der wichtigsten Quellen und Senken ist in Tabelle 2.1 gegeben.

Wiederkäuer

Große Mengen von Methan werden im Verdauungstrakt von Wiederkäuern erzeugt. Die Produktion ist abhängig von der Art der Fütterung. Die Quellstärke ist im letzten Jahrhundert direkt mit der Bevölkerungsentwicklung korreliert [Crutzen et al., 1986] [Lerner et al., 1988].

Müllbehandlung

Bodenbedeckte Deponien führen zu anaeroben Bedingungen, wodurch ein fermentativer Abbau der organischen Substanz zu Methan unterstützt wird. Während die Methanproduktion hier recht genau zu berechnen ist, läßt sich der Anteil des produzierten Methans, der in die Atmosphäre gelangt, aufgrund der unterschiedlichen Oxidationsfähigkeit der darüberliegenden Bodenschicht nur schwer ermitteln. Es wird erwartet, daß die zunehmende Wiederverwertung von Rohstoffen, insbesondere von Papier, zu einer Verminderung dieser Quelle führt [Bingemer & Crutzen, 1987].

Verbrennung von Biomasse

Infolge unvollständiger Verbrennung entsteht bei der Brandrodung und sonstigen Verbrennung von Biomasse Methan. Der Prozeß ist von noch größerer Bedeutung für den globalen CO₂-Haushalt [Quay et al., 1991] [Crutzen & Andreae, 1990].

Fossiles Methan

Bei der Förderung von Erdöl, der Förderung und Verbreitung von Erdgas sowie beim Kohleabbau wird Methan freigesetzt. Die Einbeziehung dieser Größen spielt eine wichtige Rolle bei der ökologischen Einschätzung der unterschiedlichen Energieträger [Lelieveld et al., 1993] [Rodhe, 1990]. Die Abschätzung der Quellstärken dieser Prozesse aufgrund der ¹⁴C-Bilanz liegen höher als die durch Extrapolation von Felduntersuchungen ermittelten Werte. Dieses führt zu erhöhten Bemühungen bei der Suche nach einer weiteren Quelle fossilen Methans und stützt die Theorie des Zerfalls von Methanhydraten (=> Kap. 2.2).

Natürliche Feuchtgebiete

In Feuchtgebieten bildet sich Methan unter anaeroben Bedingungen, vor allem durch Acetat-Fermentation und CO₂-Reduktion. Die Methanproduktion nimmt mit der Temperatur zu. Folglich finden die höchsten Methanemissionen aus Feuchtgebieten in den niederen und mittleren Breiten statt [Wahlen, 1993].

Reisfelder

Die Bildung in Reisfeldern erfolgt unter den gleichen Bedingungen wie in natürlichen Feuchtgebieten. Die Emissionsraten unterscheiden sich sehr stark in Abhängigkeit von der

lokalen Anbaumethode, der Düngung sowie dem gerade untersuchten Wachstumsstadium der Reispflanzen [Matthews et al., 1991].

Eine deutlich höhere Gesamtquellstärke ($640 \pm 50 \text{ Tg a}^{-1}$) ist vor kurzer Zeit von Crutzen [1995] publiziert worden. Sie folgt aus der Korrektur der atmosphärischen Lebenszeit von Trichlorethan unter Einbeziehung des Verlustes von Trichlorethan an die Ozeane sowie einer Korrektur von 17 % wegen eines Kalibrationsfehlers in den Experimenten von Prinn und Mitarbeitern [1995].

Anforderungen an ausgeglichene Bilanzen geben zusätzliche Informationen über einzelne Emissionsgruppen. Der Gehalt an ^{14}C in atmosphärischem Methan legt den Anteil fossiler Quellen auf etwa 16 % fest. Hierzu zählen sowohl natürliche als auch durch menschliche Aktivitäten bedingte Quellen fossilen Methans. Das Verhältnis der stabilen Kohlenstoffisotope grenzt den sonst nur mit sehr großer Unsicherheit abschätzbaren [Levine et al., 1990] Beitrag der Emissionen durch die Verbrennung von Biomasse ein [Quay et al., 1991].

Aus dem atmosphärischen Mischungsverhältnis der vorindustriellen Zeit (700 - 750 ppbV) ergibt sich unter Berücksichtigung der damals etwas höheren OH-Radikalkonzentration und der Abschätzung der Trockenlegung von Feuchtgebieten im letzten Jahrhundert die rezente natürliche, nicht auf menschliche Aktivitäten zurückzuführende Methanquellstärke zu $260 \pm 30 \text{ Tg a}^{-1}$ [Crutzen, 1995]. Bei der von dem Autor entwickelten Gesamtbilanz stellt dies etwa 40 % der heutigen Gesamtquellstärke dar.

Die Bedeutung von Methan für das Klima und die Chemie der Atmosphäre

Die steigende Methankonzentration der Atmosphäre trägt aufgrund der CH_4 -Absorptionsbande bei $7.66 \mu\text{m}$ im Bereich des "atmosphärischen Fensters" direkt zur globalen Erwärmung bei. Darüber hinaus ist Methan als häufigste reaktive Spezies der Troposphäre für deren Chemie von entscheidender Bedeutung [Lelieveld & Crutzen, 1992]. So sind die Kreisläufe von Hydroxylradikal, Ozon, Stickoxiden und Kohlenmonoxid mit dem Methanhaushalt gekoppelt (Abb. 2.4).

Hydroxylradikale werden in der Troposphäre im Wesentlichen durch photochemische Dissoziation von Ozon gebildet. Bei der initialen Oxidation von Methan zu CH_3O_2 werden Hydroxylradikale verbraucht, bei den Folgereaktionen des Abbaus bis zum CO_2 werden u.a. HO_2 -Radikale produziert, die je nach Gehalt an Stickoxiden auf unterschiedlichen Wegen abgebaut werden. In NO_x -reichen Gebieten ($\text{C}_{\text{NO}_x} > 15\text{-}20 \text{ pptV}$) werden mehr Hydroxylradikale regeneriert, und es kommt zu einer Rückbildung von Ozon. In NO_x -armen Gebieten werden weniger Hydroxylradikale produziert [Lelieveld et al., 1993].

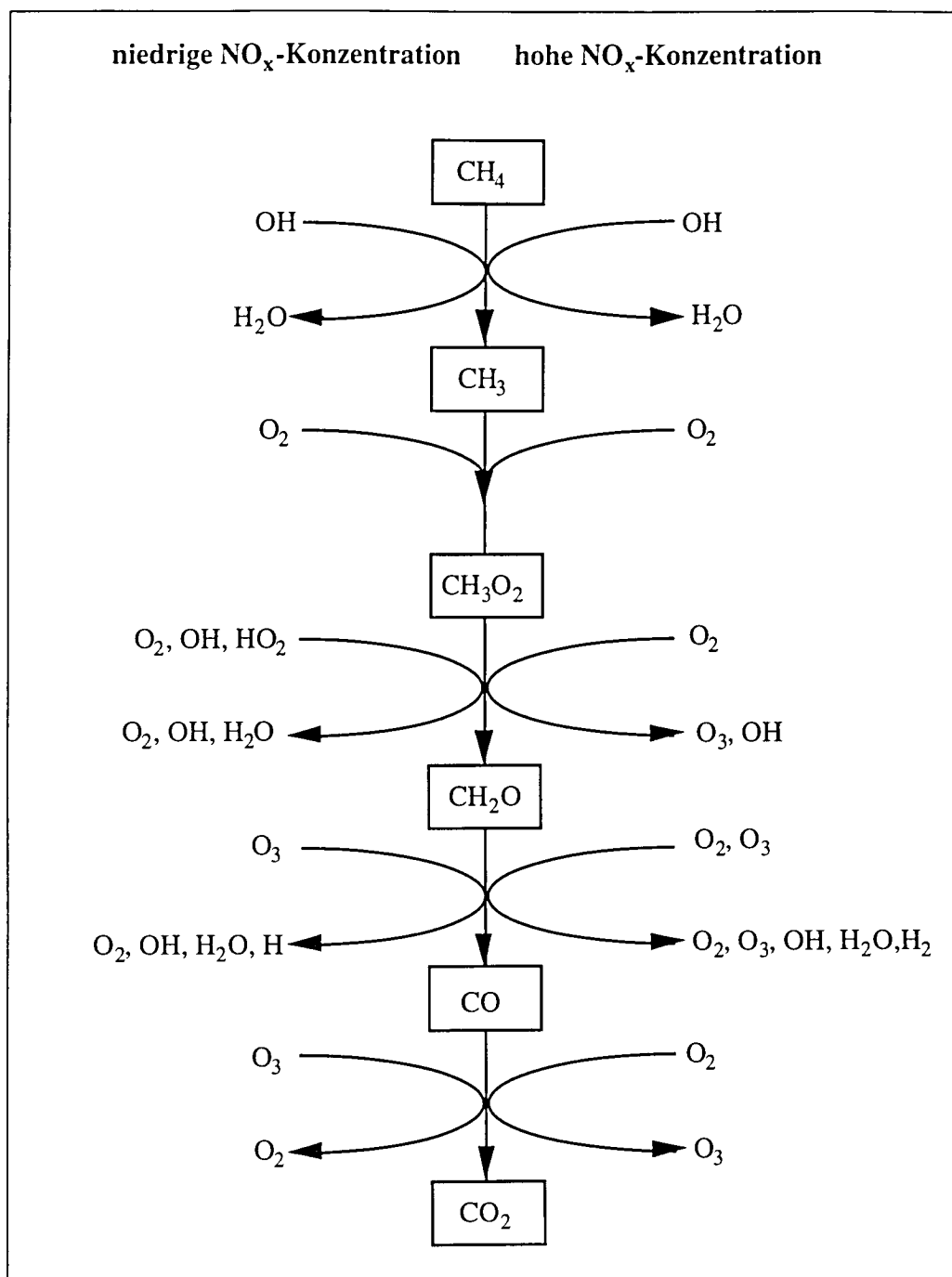


Abb. 2.4: Schema der Reaktionswege der Methanoxidation in der Troposphäre bei geringem ($\leq 15\text{-}20$ pptV) und hohem (> 20 pptV) NO_x -Gehalt [nach Ehhalt, 1985].

Aufgrund der uneinheitlichen Verteilung von Stickoxiden sind beide Reaktionswege in der Troposphärenchemie realisiert, wobei Bilanzierungsrechnungen [Crutzen & Zimmermann, 1991] darauf hindeuten, daß letztlich der Anstieg der Methankonzentration zu einer Abnahme der Hydroxylradikalkonzentration führt. Durch die Verminderung des Reaktionspartners der

Hauptabbaureaktion führt dieses zu einer Selbstverstärkung der steigenden troposphärischen Methankonzentrationen. Die Abnahme der globalen stratosphärischen Ozonschicht führt allerdings zu einer Zunahme der Strahlungsdichte ultravioletten Lichts in der Troposphäre und damit zu einer erhöhten Produktion von Hydroxylradikalen [Bekki et al., 1994], die diesem Trend entgegenwirkt.

Etwa 30 % des atmosphärischen Kohlenmonoxidgehalts ist auf die Oxidation von Methan zurückzuführen [Wahlen, 1993]. Darüber hinaus stellt der photochemische Abbau von Methan in der Stratosphäre die Hauptquelle stratosphärischen Wasserdampfes dar [Lashof & Ahuja, 1990].

Über den Anteil der in der chemischen Reaktivität des Methans begründeten, indirekten Klimaeffekte gibt es unterschiedliche Berechnungen [Lelieveld et al., 1993] [Lashof & Ahuja, 1990] [Rodhe, 1990]. Die im Vergleich zu den anderen "Treibhausgasen" kurze Lebenszeit des atmosphärischen Methans führt dazu, daß der relative Beitrag von Methan an einer potentiellen Erderwärmung um so geringer wird, je größer der betrachtete Zeitraum gewählt ist. In jedem Falle kommt der Änderung des atmosphärischen Methanmolenbruchs nach Kohlendioxid die zweitgrößte Bedeutung für ein verändertes Strahlungsbudget der Erde zu. Für die 80er Jahre ist der Anteil des Methans am zusätzlich induzierten Treibhauseffekt auf etwa 12 - 15 % abgeschätzt worden [Houghton et al., 1990] [Rodhe, 1990] [Lashof & Ahuja, 1990].

Besonderes politisches und ökologisches Interesse kommt dem Methan aufgrund der unter den "Treibhausgasen" einzigartigen Situation zu, daß eine nur 10%ige Senkung der anthropogenen Emissionen zu einer Stabilisierung des Methangehalts führen würde [Lelieveld et al., 1993]. Die relativ kurze Lebensdauer von 10 Jahren würde eine solche Stabilisation schon nach wenigen Jahren ermöglichen. Methan ist zudem eine energiereiche und als Brennstoff verwendbare Verbindung. Die Verringerung der CH₄-Emissionen, z. B. bei Erdgasleitungen, aber auch durch Nutzung von Grubengas (Kohleförderung), Deponiegas und bei der Massentierhaltung, kann daher unter Wahrung ökologischer wie auch ökonomischer Gesichtspunkte stattfinden [Rodhe, 1990] [Rotmans, 1992].

2.2 **Methan im marinen Milieu**

Die marine Quelle atmosphärischen Methans

Der marine Bereich ist eine Quelle für atmosphärisches Methan. Sein Beitrag zur Gesamtquellstärke ist allerdings gering [Ehhalt, 1985] [Cicerone & Oremland, 1988]. Nach den letzten globalen Abschätzungen ist die jährliche Emissionsrate aus offenem Ozean, Schelf und

Ästuaren $10 - 18 \text{ Tg a}^{-1}$ [Bange et al., 1994a] [Lambert & Schmidt, 1993]. Nach Bange und Mitarbeitern sind etwa 75 % der marinen Methanemissionen auf den Bereich der Schelf- und Ästuargebiete beschränkt. Das Oberflächenwasser des offenen Ozeans ist in der Regel leicht gegenüber der Atmosphäre übersättigt oder steht mit ihr im Gleichgewicht [Lamontagne et al., 1973 & 1974] [Conrad & Seiler, 1988] [Bates et al., 1993] [Tilbrook & Karl, 1995]. Nach einer kürzlich veröffentlichten Studie [Bates et al., 1996] erfolgen über 80 % der Emissionen des offenen Ozeans im Bereich zwischen 30°N und 30°S . Durch Extrapolation des ausschließlich im Pazifik gewonnenen Datensatzes auf das Weltmeer wird die Quellstärke des offenen Ozeans auf 0.4 Tg a^{-1} geschätzt. Dieser Wert ist eine Größenordnung kleiner als die Abschätzungen nach Bange und Mitarbeitern oder Lambert & Schmidt.

Da der Methangehalt des Ozeans so nahe an der Gleichgewichtskonzentration mit dem atmosphärischen Partialdruck liegt, wurde von einigen Autoren angenommen, daß der Ozean in naher Zukunft im Zuge des steigenden atmosphärischen Molenbruchs eine Senke für atmosphärisches Methan werden könnte [Cicerone & Oremland, 1988] [Lambert & Schmidt, 1993]. Dieses widerspricht allerdings dem grundlegenden Verständnis, daß die Konzentration des Oberflächenwassers durch den Austausch mit der Atmosphäre und eine geringfügige Methanproduktion in der oberen Wassersäule gesteuert wird. Das Ergebnis einer Modellierung [Bange et al., 1994a] wie auch Messungen im Abstand einiger Jahre in gleichen Seegebieten [Bates et al., 1996] (\Rightarrow Kap. 6.2) widerlegen diese These. Die Oberflächenkonzentration des Ozeans steigt mit der Zunahme des atmosphärischen Methangehalts an, wobei die leichte Übersättigung erhalten bleibt.

Unter Berücksichtigung der Arbeit von Bates und Mitarbeitern [1996] kommt den Schelf- und Ästuargebieten ein noch entscheidenderer Anteil an der marinen Quelle für atmosphärisches Methan zu. Der Methangehalt des Oberflächenwassers in diesen Gebieten ist allerdings von einer großen räumlichen wie auch saisonalen Variabilität gekennzeichnet [Bange et al., 1994a] [Jones & Amador, 1993] [Cynar & Yayanos, 1992] [Lammers et al., 1995b] (\Rightarrow Kap. 5). Für etwa 50 % des Schelfbereichs existieren überhaupt keine Daten, so daß von Bange und Mitarbeitern ein flächengewichteter Mittelwert der schon vorhandenen Messungen für diese Bereiche angenommen werden mußte. Eine größere Datenbasis ist zu einer exakteren Beschreibung der Methanemissionen aus diesen Bereichen erforderlich.

Produktion in der oberen Wassersäule

Die obere Wassersäule des offenen Ozeans ist in der Regel bezüglich der Atmosphäre leicht übersättigt. In vielen Fällen befindet sich ein Maximum der Methankonzentration im obersten Bereich der Pyknokline ("subsurface maximum"), in welchem die Methankonzentration um

einen Faktor 2 höher sein kann als an der Oberfläche [Lamontagne et al., 1973] [Scranton & Brewer, 1977] [Burke et al., 1983]. In einigen Seegebieten wurden noch deutlich höhere Methankonzentrationen im Bereich der Pyknokline beobachtet [Owens et al., 1991]. Tiefenwasser ist in der Regel deutlich an Methan verarmt [Lamontagne et al., 1973] [Brooks & Sackett, 1973] [Scranton & Brewer, 1978] (=> Kap. 6). Es muß folglich eine in-situ-Produktion im Bereich der oberen Wassersäule stattfinden. Die Methanogenese ist ein streng anaerober Prozeß, weswegen die Produktion in der sauerstoffgesättigten oberen Wassersäule als "oceanic methane paradox" bezeichnet wurde [Kiene, 1991]. Die Existenz anaerober Mikrohabitate wurde postuliert [Scranton & Brewer, 1977]. Der Verdauungstrakt und die Ausscheidungen von Zooplankton wurde schon früh als mögliche Orte der Methanproduktion erkannt [Scranton & Brewer, 1977] [Traganza et al., 1979] [Burke et al., 1983]. Versuche, die Methanübersättigung mit biogeochemischen Parametern wie Nährstoffen oder Chlorophyll zu korrelieren, schlugen fehl [Burke et al., 1983].

In kürzlich veröffentlichten Studien wurde nachgewiesen, daß Methan aus Zooplankton sowie deren Ausscheidungen freigesetzt wird [Marty, 1993] [De Angelis & Lee, 1994]. Die Freisetzung aus herabsinkenden Partikeln [Karl & Tilbrook, 1994] [Tilbrook & Karl, 1995] wird von den Autoren ebenso auf diese Bestandteile zurückgeführt. Die freigesetzte Methanmenge ist von der Art des Zooplanktons abhängig [De Angelis & Lee, 1994]. Die aus Partikeln freigesetzte Methanmenge nimmt mit der Wassertiefe ab [Karl & Tilbrook, 1994], und unterhalb 500 m konnte von den Autoren keine Bildung von Methan nachgewiesen werden. Das "subsurface maximum" fällt nach dieser Studie nicht mit dem Bereich der größten Methanproduktion zusammen. Das in der durchmischten Schicht produzierte Methan kann jedoch wegen des Austauschs mit der Atmosphäre schlechter akkumulieren.

Einträge durch Flußwasser

Das Wasser in Flüssen und Ästuargebieten ist durch hohe Methangehalte gekennzeichnet, die die Gleichgewichtskonzentration mit der Atmosphäre in der Regel um Größenordnungen übersteigen (Tab. 2.2). Allerdings sind die den Methangehalt steuernden Faktoren vielfältig und schlecht untersucht. Hierzu gehören der Salzgehalt, das Einzugsgebiet, die Beschaffenheit des Sediments, die Strömungsgeschwindigkeit, Verunreinigungen durch industrielle und kommunale Abwässer, Abgabe an die Atmosphäre und mikrobielle Oxidation. De Angelis und Lilley [1987] stellten in einigen der von ihnen untersuchten Flüsse eine generelle Zunahme der Methankonzentration stromabwärts fest, was sie auf die Zunahme des Einzugsgebietes zurückführten. Sie stellten keinen Zusammenhang zwischen der Belastung durch Schadstoffe, Industrie- und Landwirtschaftsverunreinigungen und dem Methangehalt in unterschiedlichen Flüssen im US-Staat Oregon fest. Hingegen konnten Butler und Mitarbeiter [1987] einen klaren

Zusammenhang zwischen dem Eintrag von Abwässern aus Kläranlagen und der Methankonzentration in Yaquina Bay nachweisen. De Wilde & Duyzer [1995] zeigten in einer Untersuchung der Westerschelde, daß der Methangehalt keine einheitliche Korrelation mit dem Salzgehalt oder der Entfernung vom Mündungsgebiet aufweist. Emission in die Atmosphäre scheint gegenüber mikrobieller Oxidation der dominante Abbauweg für das Methan aus Flußeinträgen zu sein [Butler et al., 1987] [Scranton & McShane, 1991] [Ward et al., 1989].

Region	Sättigung (%)	Studie
Lake Nitinat	1900	Lamontagne et al., 1973
Chesapeake Bay	1100-1700	Swinnerton et al., 1969
Saanich Inlet	1300	Lilley et al., 1982 Bullister et al., 1982
"	1200	Ward et al., 1989
Alsea Bay	300-29000	De Angelis & Lilley, 1987
Salmon Bay	5200-12400	"
Yaquina Bay	300 -11600	"
"	100-5500	Ward et al., 1989
Pettaquamscutt	8000-11000	De Angelis & Scranton, 1993
Schelde	1500-35000	De Wilde & Duyzer, 1995

Tab. 2.2 Methansättigung in Ästuargebieten [nach Bange et al., 1994a; erweitert]

Seepage

Das Entweichen von Methan und methanhaltigen Fluiden aus dem Sediment ("seepage") ist ein Phänomen, das insbesondere in Ästuaren und Schelfgebieten weit verbreitet ist [Hovland & Judd, 1988]. Zwei Mechanismen solcher Methanquellen sind unterscheidbar: biogenes Methan wird durch mikrobielle Produktion im Sediment unterhalb der Sulfatreduktionszone gebildet. Die untere Grenze der biogenen Methanproduktion ist im Wesentlichen durch die maximale Tiefe limitiert, in der methanogene Bakterien existieren können, und kann bis zu über 1000 m betragen [Hedberg, 1980], während die Obergrenze nur wenige cm unterhalb der Wasser-Sediment-Grenzschicht liegen kann, was den Austausch mit der Wassersäule fördert. Thermogenes Methan entsteht durch das "Cracken" von Verbindungen organischen Ursprungs oder höherer Kohlenwasserstoffe bei erhöhten Temperaturen (=> größere Tiefen). Das aufgrund einer dieser beiden Mechanismen produzierte Methan kann wegen seines Auftriebs oder in gelöster Form durch aufwärtsgerichteten Fluidtransport in die Nähe der Sedimentoberfläche gelangen und in flachen, porösen Sedimentschichten akkumulieren ("shallow gas"). Wo für das Gas ein Weg zur Sedimentoberfläche existiert, ohne das es vollständig oxidiert wird, kann es zum Austritt aus dem Sediment ("seepage") kommen. Gashaltige Sedimente und Bodenstrukturen, die auf rezenten oder ehemaligen Gas- oder Fluidaustritt schließen lassen ("pockmarks"), sind in großen Bereichen der Schelfgebiete der Erde gefunden worden [Hovland & Judd, 1988] [Hovland et al., 1993]. Auf der Basis von Öl-

und Gasvorkommen und unter der Annahme einer log-normalen Verteilung der Flußraten von Seeps im Schelfbereich schätzen Hovland und Mitarbeiter [1993] einen jährlichen Fluß von Methan durch Seepage im Schelfbereich, der zwischen 8 und 65 Tg a⁻¹ liegt.

Tektonisch induzierte Fluidfreisetzung

Tektonisch induzierter Austritt methanhaltiger Fluide in der Tiefsee tritt in Bereichen aktiver Hydrothermalgebiete, wie Spreizungszonen oder Intraplattenvulkanen, sowie an Subduktionszonen auf. Methan ist Bestandteil der durch hydrothermale Zirkulation freigesetzten Fluide [Welhan & Craig, 1979]. Obwohl Methan wegen des mikrobiellen oxidativen Verbrauchs kein konservativer Tracer ist, ist die Kartierung der Methankonzentration ein viel verwendeter Tracer der Ausbreitung hydrothermaler Fluide ("plumes") und kann wertvolle Hinweise zur Lokalisierung von derzeit aktivem Fluidaustrittsstellen geben. Das Methan in den heißen Fluiden ozeanischer Spreizungszonen kann unterschiedliche Bildungsgeschichten haben. Hierzu gehören Entgasung aus dem oberen Mantel, thermogene Methanogenese aus organischen Bestandteilen rezirkulierender Porenwässer aus dem Sediment, Reaktion zwischen Wasser und mafischen bis ultramafischen Gesteinen ("Serpentinisierung") unter katalytischer Reduktion von anorganischem Kohlenstoff in Anwesenheit von H₂, sowie die Wechselwirkung mit dem jungen basaltischen Gestein [Charlou et al., 1991] [Charlou & Donval, 1993] [Bougault et al., 1993].

Das Entweichen methanhaltiger Fluide erfolgt auch aus den Akkretionskeilen an konvergenten Plattenrändern [Suess et al., 1985] [Kulm et al., 1986] [Moore & Vrolijk, 1992]. Im Zuge der Kompaktion akkretierter Sedimente kommt es zu einer Verringerung des Porenraumes. Hierdurch wird der Transport der aus dem komprimierten Sediment stammenden Porenwässer angetrieben. Ein zusätzlicher Beitrag erfolgt durch die Freisetzung des Kristallwassers hydratisierter Minerale in größeren Tiefen. Die Fluide werden sowohl durch den diffusen Fluß, gesteuert durch den Druckgradienten und die Permeabilität des Sedimentes, wie auch fokussiert entlang von Falten und Störungen, aus dem Akkretionskeil gepreßt [Linke et al., 1994]. Aufgrund seiner Herkunft aus dem ozeanischen Sediment ist das Methan in diesen Fluiden biogener Prägung. Das so freigesetzte Methan gelangt sicher nicht unmittelbar in die Atmosphäre, obwohl neueste Befunde zeigen [Suess et al., 1996], daß "CH₄-plumes" mit Konzentrationen > 3000 nmol l⁻¹ bis 500 m unter die Meeresoberfläche aufsteigen.

Das fokussierte Entweichen methanhaltiger Fluide kann Lebensgrundlage für einzigartige biologische Vergesellschaftungen sein. Basierend auf der Nutzung reduzierter Verbindungen kann die sehr hohe Primärproduktion von chemolithotrophen Bakterien, sei es in Form von Bakterienmatten oder durch Endosymbiose mit höheren Organismen, Grundlage für die lokale

Ausbildung kompletter Lebensgemeinschaften (Bakterien, Bivalven, Muscheln, Krebse, Fische) sein. Besonders die biologischen Vergesellschaftungen um tektonisch bedingte Fluidaustrittsstellen der Tiefsee, in sonst nur schwach bevölkerten Regionen des Ozeans, waren eine spektakuläre Entdeckung. Mehr als 300 neue Arten wurden seit der Entdeckung hydrothermaler Systeme im Jahre 1977 identifiziert, von denen viele in für gewöhnliche Lebewesen letalen Bedingungen gedeihen. Eine umfassende Beschreibung dieser Lebensgemeinschaften findet sich bei Lutz und Kennish [1993]. An den Fluidaustrittsstellen an Subduktionszonen, wo die Fluide oftmals keine erhöhten H_2S -Konzentrationen enthalten, ist Methan der wichtigste Energielieferant dieser biologisch hochproduktiven Bereiche des Meeresbodens [Suess et al., 1985] [Paull et al., 1984]. Eine Quantifizierung der Ausstromraten bei der tektonisch bedingten Fluidfreisetzung, sowohl an Spreizungszonen wie auch an aktiven Plattenrändern, ist eine vorrangige Fragestellung zur besseren Bilanzierung des marinen Kohlenstoffkreislaufs sowie einer Vielzahl anderer bedeutender geochemischer Kreisläufe.

Methanhydrate

Methanhydrate sind feste Käfigverbindungen (Clathrate), in denen Methan in hoher Dichte in ein Gitter aus Wassermolekülen eingelagert ist [Sloan, 1990] [Kvenvolden, 1988a & 1993]. Sie sind unter Normalbedingungen nicht stabil. Ihre Bildung erfordert neben der Anwesenheit von Methan in einer Konzentration, die die Löslichkeit im Porenwasser übersteigt, hohe Drücke und niedrige Temperaturen. Das Stabilitätsfeld ist daher nach oben durch die Abnahme des Druckes, nach unten durch die Zunahme der Temperatur aufgrund des geothermischen Gradienten begrenzt. Die Anwesenheit anderer Gase mit niedrigen Molekulargewichten, die anstelle des Methans in die Käfigstruktur eingelagert werden können (CO_2 , H_2S , C_2H_6 , C_3H_8) vergrößern den Stabilitätsbereich von Methanhydraten, wohingegen die Anwesenheit von Ionen die Phasengrenze in Richtung des Systems "Wasser + CH_4 -Gas" verschiebt. An Land sind Methanhydrate nur in Permafrostgebieten stabil. Der Großteil der Hydratvorkommen liegt im Bereich entlang der Kontinentalränder, wo die Sedimentationsrate und der Gehalt an organischem Kohlenstoff für die erforderliche Methanbildung ausreicht. Es wird geschätzt, daß der Anteil an organischem Kohlenstoff im Sediment mehr als 0.5 bis 1 Gewichtsprozent betragen muß [MacDonald, 1990] [Kvenvolden, 1984].

Obwohl die Abschätzungen der in Form von Hydraten gespeicherten Methanmenge um drei Größenordnungen variieren, wird in den neueren Studien meist eine CH_4 -Menge zwischen 10000 und 25000 Gt Kohlenstoff berechnet [Kvenvolden, 1988b] [MacDonald, 1990] [Harvey & Huang, 1995] [Gornitz & Fung, 1994]. Hiernach ist in Form von Methanhydraten mehr organischer Kohlenstoff gebunden als in den gesamten Lagerstätten herkömmlicher fossiler Brennstoffe. Bis zu $164 \text{ m}^3 \text{ CH}_4$ (STP) können in 1 m^3 Methanhydrat eingelagert sein. Die

Destabilisierung bei Drücken unterhalb 1700 atm ist daher mit einer Volumenzunahme verbunden. Die hierdurch entstehende Instabilität im Sediment wird als mögliche Ursache von Hangrutschungen angesehen [Popenoe et al., 1993] [Schmuck & Paull, 1993].

Es sind zwei Modelle der Bildung von CH₄-Hydraten vorgestellt worden. Das eine Modell führt die Methanbildung auf die mikrobielle Produktion in situ im Stabilitätsbereich der Methanhydrate zurück ("in situ formation") [Kvenvolden & Barnard, 1983]. Hyndman & Davis [1992] erklären die Bildung von Hydraten hingegen durch advektiven Transport von unterhalb des Stabilitätsfeldes gebildetem Methan infolge von tektonischer Entwässerung (aktive Kontinentalränder) oder Sedimentkompaktion in Gebieten mit hohen Sedimentationsraten ("pore fluid expulsion model"). Methanhydrate, die unter den Stabilitätsbereich absinken und deren freiwerdendes Gas, das, falls es die Sättigungskonzentration überschreitet, wegen seines Auftriebs wieder in die Stabilitätszone gelangt, können so "recycled" werden [Paull et al., 1994]. Das "pore fluid expulsion model" ist sowohl mit Methan biogener wie auch thermogener Herkunft vereinbar. Es wird angenommen, daß beide Prozesse eine Rolle spielen [Kvenvolden, 1993] [Gornitz & Fung, 1994] [Paull et al., 1994].

Welcher der Bildungsmechanismen dominiert, hat beachtliche Auswirkung auf eine mögliche Destabilisierung von Methanhydraten als Folge einer globalen Erderwärmung. Bei einer Bildung nach dem "pore fluid expulsion model" ist der Großteil der Methanhydrate an der unteren Grenze des Stabilitätsfeldes konzentriert und würde daher selbst bei sehr starker globaler Erwärmung nicht freigesetzt [Gornitz & Fung, 1994] [Harvey & Huang, 1995]. Der möglichen Rückkopplung zwischen globaler Erderwärmung und Hydratdestabilisierung, bei der das Treibhausgas Methan freigesetzt wird, wird besondere Beachtung geschenkt. Nach Harvey & Huang [1995] ist die Destabilisierung von Methanhydraten im Zeitraum von 500 Jahren nach einer Temperaturerhöhung unwahrscheinlich. Längerfristig berechnen sie den maximalen Anteil zusätzlicher Erderwärmung (worst case scenario) durch die Freisetzung von Methan aus Hydraten zu 10 bis 25 %, weisen aber darauf hin, daß bei diesen Randbedingungen mit oder ohne Hydratdestabilisierung drastische Folgen für die Erdbevölkerung zu erwarten wären. Der Großteil der Methanhydrate bleibt auch bei Temperaturerhöhungen von mehr als 4°C stabil [Harvey & Huang, 1995] [Kvenvolden, 1988a]. In einigen Bereichen ist allerdings die Destabilisierung von Methanhydraten, deren Stabilitätsbereich sich bis zur Sediment-Wasser-Grenzfläche erstreckt, durch eine Änderung der Bodenwasserströmung und einer damit verbundenen Zunahme der Temperatur, auf sehr kurzen Zeitskalen möglich [Lammers et al., 1995a].

3. Grundlagen

3.1 Löslichkeit

3.1.1 Die Löslichkeit von Gasen

Henry fand bereits 1803, daß sich ein Gas proportional zu seinem Druck in einer Flüssigkeit löst.

$$C_i^* = \beta_i \cdot p_i \qquad p_i = H_i \cdot C_i^* \qquad (\text{Gl. 3.1ab})$$

C_i^* = Gleichgewichtskonzentration des Gases in der Lösung [dimensionslos]

β_i = Löslichkeitskonstante (Bunsenkoeffizient) des Gases i [atm⁻¹]

p_i = Partialdruck des Gases i über der Lösung [atm]

H_i = Henrykonstante (= β_i^{-1}) [atm]

Der Bunsenkoeffizient ist definiert als das Volumen des Gases unter Standardbedingungen, das sich pro Volumeneinheit der Flüssigkeit bei einem Partialdruck von 1 atm in der Flüssigkeit löst, und hat in dieser Form keine Einheit. Bei der Verwendung einer Beziehung zwischen der Konzentration in der Flüssigkeit [l/l] und dem Partialdruck in der Gasphase muß der Löslichkeitskonstanten die Einheit atm⁻¹ zugeschrieben werden, ohne daß der Zahlenwert sich ändert. Obwohl das Henry'sche Gesetz nur den Grenzfall niedriger Konzentrationen beziehungsweise niedriger Drücke betrachtet, ist es für inerte Gase oft bis zu Drücken von 50 bar erfüllt [Wedler, 1987]. Für sich ideal verhaltende Gase ist der Partialdruck eines Gases in der Gasmischung dem Molenbruch des Gases proportional

$$p_i = P_t \cdot x_i \qquad (\text{Gl. 3.2})$$

P_t = Gesamtgasdruck über der Lösung [atm]

x_i = Molenbruch des Gases i in der Gasphase [dimensionslos]

und somit

$$C_i^* = \beta_i \cdot P_t \cdot x_i \qquad (\text{Gl. 3.3})$$

3.1.2 Die Löslichkeit von Gasen in Meerwasser

Die Löslichkeitskonstante in Meerwasser ist eine von Temperatur und Salinität abhängige Größe. Weiss [1970] zeigte, daß die Temperaturabhängigkeit von β für schwach und mäßig lösliche Gase gemäß der integrierten van't-Hoff-Gleichung und die Salinitätsabhängigkeit gemäß der empirischen Setchénow-Relation in einer Gleichung der Form

$$\ln(\beta_i) = A_1 + A_2 (100 T^{-1}) + A_3 \ln\left(\frac{T}{100}\right) + S \cdot \left[B_1 + B_2 \left(\frac{T}{100}\right) + B_3 \left(\frac{T}{100}\right)^2 \right] \quad (\text{Gl. 3.4})$$

T = Temperatur [K]
 S = Salzgehalt [%o]

beschreibbar sind.

In vielen Fällen wird aus analytischen Gründen der Molenbruch des Gases im getrockneten Gasgemisch untersucht. In diesem Fall ist der gemessene Molenbruch größer als der reale, da dem Gasgemisch eine Komponente (Wasserdampf) entzogen wird sich daher der Molenbruch der anderen Komponenten vergrößert.

$$C_i^* = \beta_i \cdot P_t \cdot x_{i(f)} = \beta_i \cdot \left(P_t - \frac{h}{100} P_{vp} \right) \cdot x_{i(t)} \quad (\text{Gl. 3.5})$$

$x_{i(f)}$ Molenbruch von i in der feuchten Gasphase [dimensionslos]
 $x_{i(t)}$ Molenbruch von i in der trockenen Gasphase [dimensionslos]
 h relative Luftfeuchtigkeit [%]
 P_{vp} Sättigungsdampfdruck des Wassers [atm]

Diese Gleichung läßt sich im Falle der an der Grenzfläche Wasser-Luft sowie bei Equilibriationsprozessen gegebenen Wasserdampfsättigung und der Annahme eines Gesamtgasdrucks von 1 atm vereinfachen. Der temperaturabhängige Anteil des Wasserdampfes am Gesamtdruck läßt sich durch einen zusätzlichen Term in der Reihenentwicklung von β (A_4) berücksichtigen [Weiss, 1970] [Wiesenburg & Guinasso, 1979].

$$C_i^* = \beta_i \cdot (1 - P_{vp}) \cdot x_{i(t)} = \beta_i^* \cdot x_{i(t)} \quad (\text{Gl. 3.6})$$

β_i^* Löslichkeitskonstante des Gases i, bezogen auf den Molenbruch $x_{i(t)}$ des Gases i in der getrockneten Gasphase [atm⁻¹]

Hieraus (Gl. 3.3&6 bzw. Gl. 3.5&6) ergeben sich zwei Gleichungen für die Ermittlung der Gleichgewichtskonzentration des gelösten Gases in der flüssigen Phase bei gegebenem Molenbruch des Gases in der Gasphase:

$$\ln(C_i^*) = \ln(P_t) + \ln(x_{i(f)}) + A_1 + A_2 (100 T^{-1}) + A_3 \ln\left(\frac{T}{100}\right) + S \cdot \left[B_1 + B_2 \left(\frac{T}{100}\right) + B_3 \left(\frac{T}{100}\right)^2 \right] \quad (\text{Gl. 3.7})$$

$$\ln(C_i^*) = \ln(P_t) + \ln(x_{i(t)}) + A_1 + A_2 (100 T^{-1}) + A_3 \ln\left(\frac{T}{100}\right) + A_4 \ln\left(\frac{T}{100}\right) + S \cdot \left[B_1 + B_2 \left(\frac{T}{100}\right) + B_3 \left(\frac{T}{100}\right)^2 \right] \quad (\text{Gl. 3.8})$$

3.1.3 Die Löslichkeit von Methan in Meerwasser

Die Koeffizienten für die Reihenentwicklung der Löslichkeitskonstante wurden von Yamomoto und Mitarbeitern [1976] auf der Datengrundlage eigener Löslichkeitsexperimente bestimmt. Derselbe Datensatz wurde von Wiesenburg und Guinasso [1979] erneut angepaßt. Im Bereich zwischen 0°C und 30°C und bei Salzgehalten zwischen 0 und 35 ‰ differieren beide Funktionen aber nie um mehr als 0.3 ‰. Wiesenburg und Guinasso geben darüber hinaus die Parameter für die Gleichung unter direkter Berücksichtigung des Wasserdampf-Partialdruckes (Gl. 3.8) sowie Koeffizienten für die direkte Berechnung der Konzentration in der wäßrigen Phase in den Einheiten nl l⁻¹ und nmol l⁻¹.

A₁	-67.1962	-68.8862	-412.1710	-415.2807
A₂	99.1624	101.4956	596.8104	596.8104
A₃	27.9015	28.7314	379.2599	379.2599
A₄			-62.0757	-62.0757
B₁	-0.072909	-0.076146	-0.059160	-0.059160
B₂	0.041674	0.043970	0.032174	0.032174
B₃	-0.00646	-0.0068672	-0.0048198	-0.0048198
x_i	f	f	t	t
[β]	atm ⁻¹	atm⁻¹	10 ⁻⁹ atm ⁻¹	10⁻⁹ mol l⁻¹ atm⁻¹
[C_i*]	l/l	l/l	nl/l	nmol/l
Quelle	Yam.	Wies.	Wies.	Wies.

Tab. 3.1: Parameter für die Bestimmung der Löslichkeit von Methan in Meerwasser.

Geochemische Fragestellungen erfordern oft die Kenntnis der Löslichkeit von Methan in einem großen Temperatur- und Druckbereich und bis zu einer hohen Ionenstärke (Porenwässer, "brines", advektiv aufsteigende Fluide). Zu diesem Zweck wurde von Duan und Mitarbeitern [1992a] ein Modell zur Berechnung der Löslichkeit von Methan bei Temperaturen zwischen 0 und 250°C, Drücken von 0 bis 1600 bar und einer Ionenstärke von 0 bis 6 mol l⁻¹ entwickelt, welches von einer von den gleichen Autoren [1992b,c] hergeleiteten Zustandsgleichung ausgeht. Allerdings ist das Modell im Stabilitätsbereich von Gashydraten nicht mehr anwendbar [Carroll, 1992] [Duan et al., 1992d].

In der vorliegenden Arbeit wurden die Terme der Reihenentwicklung von Wiesenburg und Guinasso [1979] verwendet, da die Beziehungen für Normaldruck einen kleineren Fehler aufweisen.

3.2 Gasaustausch an der Phasengrenze Luft-Wasser ("Air-Sea Exchange")

3.2.1 Grundlagen des Gasaustausches

Der Gasaustausch über die Grenzfläche zwischen Ozean und Atmosphäre wird durch die Konzentrationsdifferenz des Gases in beiden Phasen getrieben.

$$F = K \cdot \Delta C \quad (\text{Gl. 3.9})$$

$F =$ Nettofluß über Phasengrenze hinweg

$K =$ Austauschkoefizient, Gastransfargeschwindigkeit, Gasaustauschgeschwindigkeit, "piston velocity"

$\Delta C =$ Konzentrationsdifferenz

Ein anschauliches Modell hierzu ist das sogenannte "stagnant film model" [Liss & Slater, 1974] [Broecker & Peng, 1974]. Dem Modell liegt die Vorstellung zugrunde, das sowohl luft- als auch wasserseitig eine turbulent durchmischte Schicht existiert, die direkt an der Phasengrenze in eine diffusive Grenzschicht übergeht (Abb. 3.1).

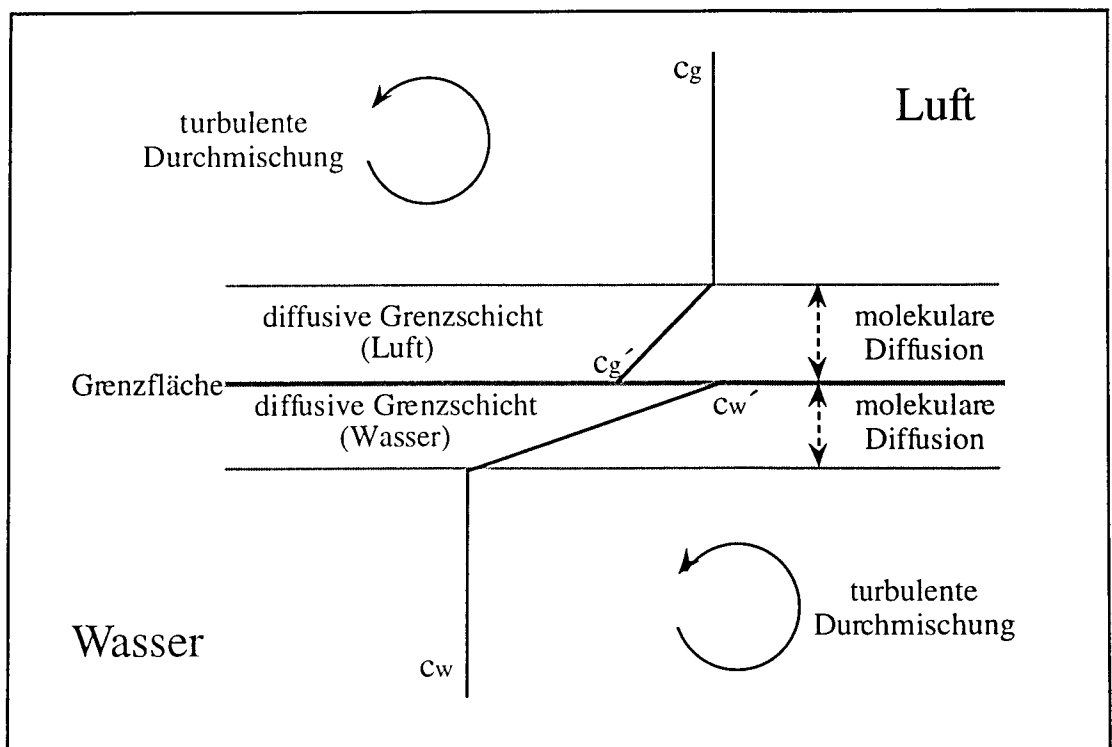


Abb. 3.1: Darstellung des Konzentrationsverlaufs eines Gases an der Grenzfläche Wasser-Luft [nach Liss & Slater, 1974].

An beiden Seiten der Phasengrenze treten Konzentrationsgradienten auf.

$$F = k_g \cdot (c_g - c_g') = k_w \cdot (c_w' - c_w) \quad (\text{Gl. 3.10})$$

- k_g = Transferkoeffizient in der Gasphase
- c_g = Konzentration in der turbulent durchmischten Gasphase
- c_g' = Konzentration unmittelbar an der Phasengrenze (gasseitig)
- k_w = Transferkoeffizient der wäßrigen Phase
- c_w = Konzentration in der turbulent durchmischten wäßrigen Phase
- c_w' = Konzentration unmittelbar an der Phasengrenze (wasserseitig)

Unmittelbar an der Phasengrenze sollten die Konzentrationen in der Gas- und Wasserphase gemäß ihrer Löslichkeit im Gleichgewicht stehen.

$$H = \frac{c_g'}{c_w'} \quad (\text{Gl. 3.11})$$

Für den Phasenübergang müssen beide Grenzschichten durchquert werden. Die reziproke Gastransfergeschwindigkeit wird als Transferwiderstand bezeichnet. Der Gesamtwiderstand des Gastransfers läßt sich analog einer Reihenschaltung zweier Ohm'scher Widerstände als Summe der bei den Phasenübergängen auftretenden Widerstände beschreiben [Liss, 1983].

$$R_w = r_w + r_g = \frac{1}{k_w} + \frac{1}{H k_g} = \frac{1}{K_w} \quad (\text{Gl. 3.12})$$

- R_w = Transferwiderstand des gesamten Phasenübergangs, bezogen auf die wäßrige Phase
- r_w = Transferwiderstand an der wasserseitigen diffusiven Grenzschicht
- r_g = Transferwiderstand an der gasseitigen diffusiven Grenzschicht
- K_w = Transfargeschwindigkeit des gesamten Phasenübergangs, bezogen auf die wäßrige Phase

Für die meisten Gase dominiert einer der beiden Widerstände. In der Regel ist für schwerlösliche Gase (Edelgase, O₂, N₂, CH₄, DMS, Freone, CO₂) ohne oder mit nur geringer Reaktivität in der wäßrigen Phase der luftseitige Transferwiderstand vernachlässigbar klein ($r_w \gg r_g$), da die Diffusionskonstante in Wasser um Größenordnungen kleiner ist als in Luft. Für Gase mit extrem hoher Löslichkeit und/oder chemischer Reaktivität (H₂O, NH₃, SO₂) in der wäßrigen Phase ist umgekehrt der Transferwiderstand an der wasserseitigen Grenzschicht zu vernachlässigen ($r_g \gg r_w$). Im ersten Falle tritt praktisch kein Gradient an der gasseitigen Phasengrenze auf, und es gilt in guter Näherung $c_g = c_g'$ und $K_w = k_w$. Hiermit vereinfacht sich die Gleichung für den Nettogasfluß für ein mäßig lösliches Gas zu

$$F = k_w \left[c_w - \frac{c_g}{H} \right] \quad (\text{Gl. 3.13})$$

Diese Gleichung entspricht dem Fick'schen Diffusionsgesetz. Die Transfargeschwindigkeit steht mit der molekularen Diffusionskonstante über die Gleichung

$$k_w = \frac{D}{z} \quad (\text{Gl. 3.14})$$

D = molekulare Diffusionskonstante
 z = Dicke der diffusiven Grenzschicht

in Verbindung. Nach dem "stagnant film model" ist also die Transfergeschwindigkeit dem Diffusionskoeffizienten direkt proportional.

Eine Weiterentwicklung des Film-Modells ist das Oberflächenerneuerungsmodell ("surface removal model") [Liss & Merlivat, 1986]. Nach diesem Modell wird die diffusive Grenzschicht durch Turbulenzen periodisch vollständig erneuert. Obwohl mit der Absicht entwickelt, die physikalisch nicht sinnvolle Annahme einer ständig erhaltenen Oberflächenschicht zu umgehen, ist das Modell schwer zu parametrisieren. Nach dem Oberflächenerneuerungsmodell ist k_w proportional zu $D^{0.5}$.

Ein dritter Ansatz sind die Grenzschichtmodelle ("boundary layer model") [Deacon, 1977] [Jähne et al., 1987b]. Sie beruhen auf der Analogie von Massenfluß und Impuls- und Wärmefluß. Die Transferkoeffizienten für Impuls, Wärme und Wasserdampf werden hierbei zur Skalierung des Transfers eines Gases verwendet. Die skalierende Größe ist die Schmidtzahl, das Verhältnis der kinematischen Viskosität des Wassers (formell die Diffusionskonstante des Impulses) und der Diffusionskonstanten des betreffenden Gases in Wasser.

$$Sc = \frac{\nu}{D} \quad (\text{Gl. 3.15})$$

Sc = Schmidtzahl
 ν = kinematische Viskosität

Nach den Grenzschichtmodellen ist die Transfergeschwindigkeit proportional zu $Sc^{-2/3}$ und damit $D^{2/3}$. Die allgemeine Abhängigkeit der Transfergeschwindigkeit von der Schmidtzahl wurde von Jähne [1987b] in Windtunnelexperimenten bestätigt.

Die Geschwindigkeit des Phasenübergangs eines Gases sollte prinzipiell von der an der Wasseroberfläche erzeugten Schubspannung abhängig sein. Fast alle angewendeten Modelle beschreiben den Austauschkoefizienten als von der Windgeschwindigkeit und Schmidtzahl abhängige Größe. In einigen Modellen werden zusätzliche meteorologische Parameter eingebracht. Liss & Merlivat [1986] unterscheiden drei unterschiedliche Windregime aufgrund

der sich einstellenden Beschaffenheit der Meeresoberfläche. Bei Windgeschwindigkeiten kleiner als 5 m s^{-1} ($\pm 3 \text{ m s}^{-1}$) sind Wellenausbildung und Gasaustausch gering ("smooth surface regime"). Der Transferkoeffizient ist in etwa proportional zu $Sc^{-2/3}$ [Jähne et al., 1987b]. Bei mittleren Windgeschwindigkeiten zwischen 3 und 10 bis 12 m s^{-1} , dem "rough surface regime", ist die Wasseroberfläche nahezu vollständig mit sich nicht brechenden Wellen bedeckt. Der Gasaustausch ist hierdurch erhöht. In diesem Bereich gilt in guter Näherung: $k_w \sim Sc^{-1/2}$ [Jähne et al., 1987b] [Watson et al., 1991]. Bei noch höheren Windgeschwindigkeiten ("breaking wave regime") entstehen sich überschlagende Wellen und damit verbunden auch Gischt ("bubble entrainment"), wodurch eine weitere Steigerung des Gasaustausches eintritt. Nach Wanninkhof und Mitarbeitern [1993] kann der Exponent der Proportionalität zur Schmidtzahl bei hohen Windgeschwindigkeiten einen Wert von bis zu -0.35 annehmen.

3.2.2 Parametrisierung des Gasaustausches

Bevor auf die zwei in dieser Arbeit angewendeten und einige weitere Modelle zur Berechnung des Gasaustauschkoeffizienten eingegangen wird, sollen die zur Parametrisierung wichtigen Größen Schmidtzahl und Windgeschwindigkeit kurz abgehandelt werden.

Schmidtzahl und Diffusionskoeffizient

Die Schmidtzahl (Gl 3.15) ist eine wichtige Größe, um auf der Grundlage der Beobachtung eines Gases empirisch ermittelte Formulierungen für den Transferkoeffizienten für andere Gase verwenden zu können und die Temperatur- und Salzgehaltsabhängigkeit des Austauschoeffizienten zu berücksichtigen. Die temperaturabhängige Diffusionskonstante für Methan in reinem Wasser wurde von Jähne und Mitarbeitern [1987a] im Temperaturintervall zwischen 5°C und 35°C untersucht. Sie beschreiben die Temperaturabhängigkeit gemäß eines Arrheniusansatzes [Wedler, 1987]:

$$D = A \cdot e^{-E_a/RT} \quad (\text{Gl. 3.16})$$

und finden für Methan: $A = 3047 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ $E_a = 18.36 \text{ kJ mol}^{-1}$

Für die Gase Helium und Wasserstoff ermittelten sie in Meerwasser einen um 5 bis 8 % niedrigeren Diffusionskoeffizienten als in reinem Wasser.

Auf Grundlage der Arbeit von Jähne und Mitarbeitern und der kinematischen Viskosität von reinem Wasser veröffentlichte Wanninkhof [1992] Polynomgleichungen dritter Ordnung für die Schmidtzahl von Methan in reinem Wasser und in Meerwasser im Temperaturbereich von 0°C bis 30°C . Zur Ableitung der Beziehung für Meerwasser wurde gemäß den Ergebnissen von Jähne und Mitarbeitern ein um 6 % verringerter Diffusionskoeffizient verwendet. Die

kinematische Viskosität des Meerwassers wurde durch Multiplikation der kinematischen Viskosität reinen Wassers mit $(1.052 + 1.3 \cdot 10^{-3} t + 5 \cdot 10^{-6} t^2 - 5 \cdot 10^{-7} t^3)$ berechnet.

$$Sc = 1897.8 - 114.28 t + 3.2902 t^2 - 0.03961 t^3 \quad \text{reines Wasser} \quad (\text{Gl. 3.17})$$

$$Sc = 2039.2 - 120.31 t + 3.4209 t^2 - 0.040437 t^3 \quad S = 35 \text{ ‰} \quad (\text{Gl. 3.18})$$

t = Temperatur in °C

Bei den in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Berechnungen wurde die Gleichung 3.18 verwendet, da der überwiegende Teil der Messungen in Wasser mit einem Salzgehalt zwischen 33 ‰ und 35.5 ‰ durchgeführt wurde. Im Bereich des Skagerraks wurde der Gasaustausch über Meerwasser mit einem deutlich geringeren Salzgehalt (bis 25 ‰) bestimmt (\Rightarrow Kap. 5). Der hierdurch bedingte Fehler ist aber kleiner als 2 % und damit im Rahmen der Unsicherheit des Gasaustauschkoeffizienten vernachlässigbar.

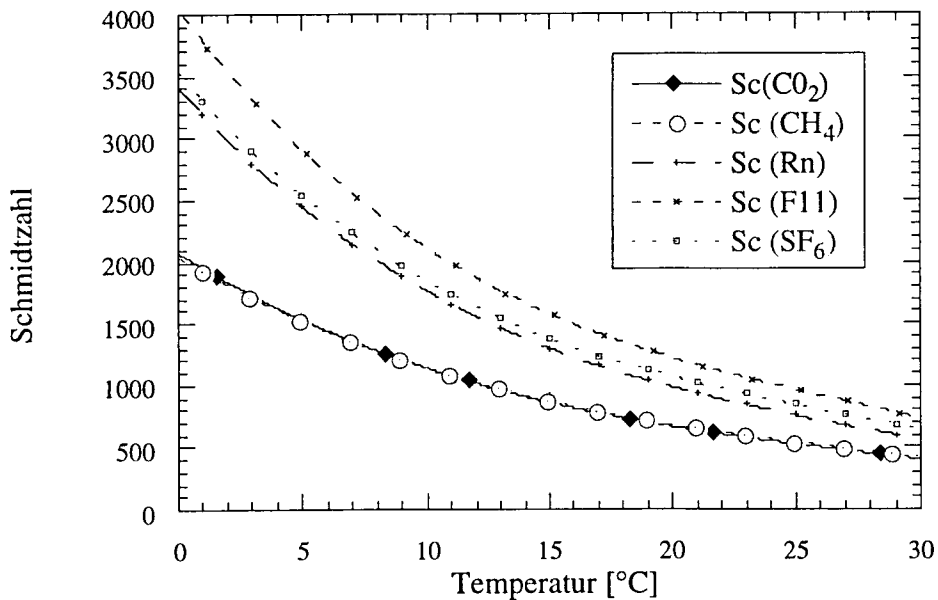


Abb. 3.2: Abhängigkeit der Schmidtzahl von der Temperatur in Meerwasser mit einem Salzgehalt von 35 ‰ für Methan und eine Reihe von Gasen, deren Gasaustauschverhalten zur Entwicklung von Gasaustauschmodellen untersucht wurde [berechnet nach Wanninkhof, 1992].

Betrachtet man die Abhängigkeit der Schmidtzahl von der Wassertemperatur für einige zur Bestimmung und Quantifizierung des Gasaustauschs verwendeten Tracer, so fällt eine bemerkenswerte Übereinstimmung der Schmidtzahl der Gase Methan und Kohlendioxid über den gesamten in der Natur vorkommenden Bereich der Wassertemperaturen auf (Abb. 3.2). Selbst bei einer gewissen Unsicherheit der exakten Abhängigkeit der Transfargeschwindigkeit

von der Schmidtzahl sollten daher Gasaustauschmodelle, die über die Ermittlung der globalen Aufnahme von Radiokohlenstoff kalibriert wurden (s.u.), gut auf Methan übertragbar sein.

Normierung der Windgeschwindigkeit auf eine Referenzhöhe von 10 m

Die meisten der im Anschluß vorgestellten Modelle stellen einen Zusammenhang zwischen der Gastransfergeschwindigkeit und der in einer Referenzhöhe von 10 m herrschenden momentanen Windgeschwindigkeit her. Zur Anwendung der Modelle muß daher die in Höhe der Windmessung ermittelte Windgeschwindigkeit auf eine Höhe von 10 m korrigiert werden. Hierzu wurde ein logarithmisches Windprofil angenommen [Roedel, 1992].

$$u_z = \frac{u_*}{\kappa} \cdot \ln \frac{z}{z_0} \quad (\text{Gl. 3.19})$$

- u_z = Windgeschwindigkeit in der Höhe z
- u_* = Schubspannungsgeschwindigkeit
- κ = 0.41 (Karmannkonstante)
- z = Höhe der Windmessung
- z_0 = Rauigkeitsparameter

Durch Einsetzen einer empirischen Lösung für den Drag-Koeffizienten (C_D) nach Garrat [1977]

$$C_D = \left(\frac{u_*}{u_{10}} \right)^2 = 0.75 \cdot 10^{-3} + 0.067 \cdot 10^{-3} u_{10} \quad (\text{Gl. 3.20})$$

u_{10} = Windgeschwindigkeit in der Referenzhöhe von 10 m

erhält man nach Umformung:

$$u_{10} = \frac{u_z}{1 + \frac{\sqrt{C_D}}{\kappa} \ln \frac{z}{10}} \quad (\text{Gl. 3.21})$$

Die Gleichungen 3.20 und 3.21 sind voneinander abhängig, wodurch eine iterative Lösung erforderlich ist [Bange, 1994b]. Die Abweichung der auf 10 m Höhe normierten Windgeschwindigkeit gegenüber der Berechnung mit einem mittleren Drag-Koeffizienten von $1.5 \cdot 10^{-3}$ [Liss & Merlivat, 1986] kann mehrere Prozent betragen. Die Abweichung gegenüber der Berechnung mit einem für die atmosphärische Stabilität korrigierten Drag-Koeffizienten ist kleiner 1 % [Ulshöfer, 1995].

Die Mittelung von Windgeschwindigkeiten

In nahezu allen angewendeten Beziehungen steigt der Transferkoeffizient stärker als linear mit der Windgeschwindigkeit an. Aus diesem Grunde führt die Berechnung von mittleren

Transferkoeffizienten auf der Basis in situ gemessener und anschließend gemittelter Windgeschwindigkeiten zu einer Verringerung der berechneten Austauschraten. Dieser Effekt tritt umso drastischer auf, je stärker die zur Berechnung verwendete Beziehung zwischen Windgeschwindigkeit und Austauschkoeffizient von einem linearen Verhalten abweicht. Dieses motivierte Wanninkhof [1992] zur Formulierung zweier Parametrisierungen. Die Steigung seiner Beziehung zwischen Transferkoeffizient und kurzfristig bestimmter Windgeschwindigkeit ist um 26 % geringer als diejenige für klimatologische Winde (s.u). Ulshöfer [1995] führte eine Analyse der Empfindlichkeit der Berechnung des Transferkoeffizienten auf das Mittelungsintervall anhand eines 13-tägigen Datensatzes der Meteor 30/1-Expedition durch. Der Autor findet Unterschiede bis über 30 % zwischen den Ergebnissen auf Grundlage eines Mittelungsintervalles von 10 min bzw. 13 Tagen.

Für die in dieser Arbeit durchgeführten in-situ-Flußberechnungen wurde der Transferkoeffizient für Regionen gemittelt, indem jeweils für alle gemessenen Windgeschwindigkeiten die Transfergeschwindigkeiten berechnet wurden und dann über die errechneten Transferkoeffizienten gemittelt wurde. Es handelt sich also um eine lineare Mittelung der Transferkoeffizienten. Bezüglich der Windgeschwindigkeit entspricht dieses der Bildung eines gewichteten Mittelwertes, wobei die Wichtung durch das verwendete Modell bedingt ist.

3.2.3 Modelle und empirische Gleichungen zur Bestimmung der Transfergeschwindigkeit

Das Modell von Liss und Merlivat [1986] (LM-86)

Unter Verwendung von auf einem See gewonnenen Daten der Austauschgeschwindigkeit von SF₆ und zusätzlichen Windtunnelexperimenten entwickelten Liss und Merlivat eine Beziehung zwischen Gastransfergeschwindigkeit und Windgeschwindigkeit in 10 m Höhe, die bis heute viel angewendet wird. Beeinflusst von ihrer Vorstellung dreier Windregime geben sie drei lineare Beziehungen für den Gastransfer eines Gases mit einer Schmidtzahl von 600.

$$\begin{aligned}
 k_w &= 0.17 \cdot u_{10} \cdot \left(\frac{Sc}{600}\right)^{-2/3} && \text{für } u_{10} \leq 3.6 \text{ m s}^{-1} \\
 k_w &= (2.85 \cdot u_{10} - 9.65) \cdot \left(\frac{Sc}{600}\right)^{-1/2} && \text{für } 3.6 < u_{10} \leq 13 \text{ m s}^{-1} \quad (\text{Gl. 3.22}) \\
 k_w &= (5.9 \cdot u_{10} - 49.3) \cdot \left(\frac{Sc}{600}\right)^{-1/2} && u_{10} > 13 \text{ m s}^{-1} \quad \text{LM-86}
 \end{aligned}$$

Zur Konvertierung für andere Schmidtzahlen schlagen sie die Verwendung einer Proportionalität zu $Sc^{-2/3}$ für das niedrigste Windregime und $Sc^{-1/2}$ für die höheren Windregime vor.

Gastransferexperimente mit Schwefelhexafluorid führen zu über sehr kleine Zeiträume gemittelte Transfargeschwindigkeiten. Die Beziehungen von Liss und Merlivat sollten daher für in situ gemessene Transfargeschwindigkeiten und über wenige Stunden gemittelte Windgeschwindigkeiten Gültigkeit haben. Es sollte beachtet werden, daß die auf einem See bzw. in Windtunnelexperimenten gewonnene Datenbasis generell zu einer Unterschätzung der Transfargeschwindigkeiten führt, da sich über einem großen Areal die Rauigkeit der Meeresoberfläche besser aufbauen kann als über einer kleineren Fläche ("fetch dependence"). In der Tat liefert dieses Modell im Vergleich zu den anderen häufiger verwendeten Modellen die niedrigsten Transfargeschwindigkeiten.

Das Modell von Wanninkhof [1992] (W-92)

Wanninkhof [1992] schlägt eine quadratische Beziehung zwischen Windgeschwindigkeit und Transferkoeffizient vor. Die quadratische Beziehung hat keine physikalische Bedeutung. Er weist aber darauf hin, daß die Ergebnisse mehrerer Windtunnelexperimente gut mit einer quadratischen Beziehung anzunähern sind. Um Probleme durch die Verwendung von Ergebnissen unter nicht in der Natur auftretenden Bedingungen zu umgehen, bestimmt er die Proportionalitätskonstante der quadratischen Beziehung durch die globale, mittlere Aufnahme für natürlichen und durch Nuklearwaffentests produzierten Radiokohlenstoff [Broecker et al., 1985 & 1986] sowie die ^{14}C -Aufnahme im Roten Meer unter Verwendung der klimatologischen Windverhältnisse. Die Beziehung gilt für CO_2 bei einer mittleren Wassertemperatur von $20^\circ C$ und damit $Sc = 660$.

Die hieraus abgeleitete Beziehung

$$\overline{k_w} = 0.39 \cdot \overline{u_{10}} \cdot \left(\frac{Sc}{660}\right)^{-1/2} \quad (Gl.3.23) \quad \mathbf{W-92m}$$

mit $\overline{k_w}$ = mittlere Gastranfargeschwindigkeit über einen langen Zeitraum

$\overline{u_{10}}$ = Langzeitmittel der Windgeschwindigkeit in 10 m Höhe

gilt nur für über lange Zeiträume gemittelte Winde. Aus dieser Beziehung leitet Wanninkhof eine Formulierung für spontane Windgeschwindigkeiten ab, wobei er eine Rayleigh-Verteilung um die mittlere Windgeschwindigkeit von 7.4 m s^{-1} zugrundelegt. Nach Wentz und Mitarbeitern [1984] gibt diese Verteilungsfunktion die Windverteilung über dem Ozean gut wieder.

$$P(u_{10}) = \frac{u_{10} \cdot [\exp - (u_{10}^2 / 2(\Delta u_{10})^2)]}{2 \cdot \Pi \cdot (\Delta u_{10})^2} \quad (\text{Gl.3.24})$$

mit $P(u_{10}) =$ Wahrscheinlichkeit der Geschwindigkeit u_{10} bei einer mittleren Windgeschwindigkeit $\overline{u_{10}}$

und $\Delta u_{10} = \overline{u_{10}} \cdot \left(\frac{\Pi}{2}\right)^{1/2}$ (Gl.3.25)

Unter der erneuten Annahme einer quadratischen Windgeschwindigkeitsabhängigkeit gilt für aktuelle Windgeschwindigkeiten:

$$k_w = \frac{\overline{k_w}}{\sum (P(u_{10}) \cdot u_{10}^2)} \cdot u_{10}^2 \quad (\text{Gl. 3.26})$$

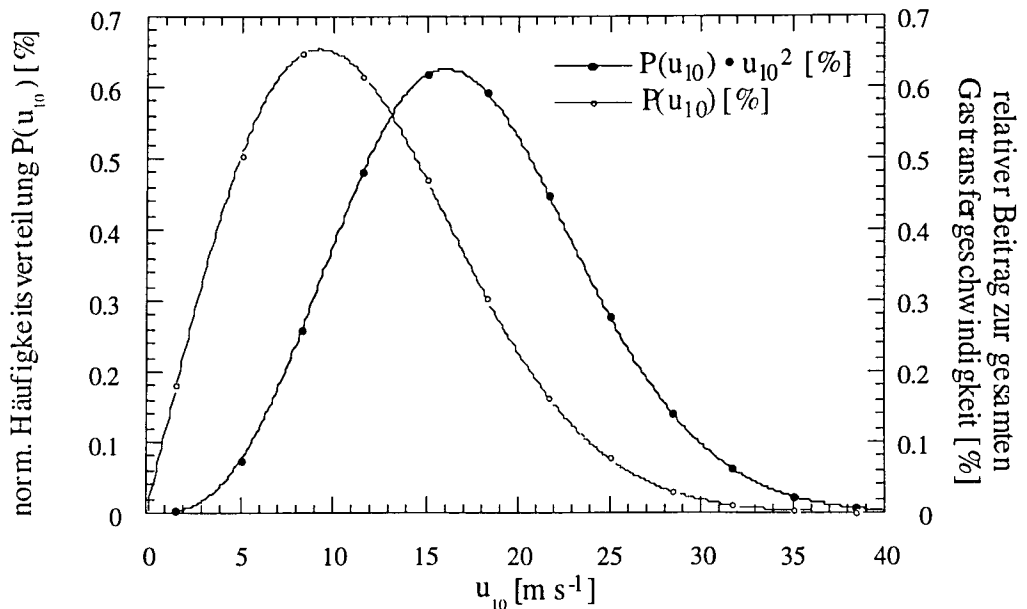


Abb.3.3: Rayleigh-Verteilung (Gl. 3.24, graue Kurve mit offenen Kreisen) zu einer mittleren Windgeschwindigkeit von 7.4 m s^{-1} sowie der relative Beitrag der Windgeschwindigkeiten zur gesamten Gastransfargeschwindigkeit unter der Annahme einer quadratischen Abhängigkeit zwischen Austauschkoefizient und Windgeschwindigkeit. Beide Funktionen sind für eine Intervallbreite von 0.1 m s^{-1} normiert.

In Abb. 3.3 sind die Wahrscheinlichkeitsfunktion der Windgeschwindigkeit sowie der relative Anteil des Transfers einzelner Windgeschwindigkeitsbereiche an der gesamten Gastransfargeschwindigkeit für eine Intervallbreite von 0.1 m s^{-1} dargestellt. Der Windbereich, der den größten Anteil am Gastransfer liefert, ist gegenüber dem Maximum der

Häufigkeitsverteilung der Windgeschwindigkeit deutlich zu höheren Windgeschwindigkeiten verschoben.

Wanninkhof kalibriert die Gleichung 3.26 erneut über die globale Radiokohlenstoffaufnahme der Ozeane und kommt zu der Beziehung

$$k_w = 0.31 \cdot u_{10} \left(\frac{Sc}{660} \right)^{-1/2} \quad (\text{Gl.3.27}) \quad \text{W-92s}$$

zur Berechnung der momentanen Transfergeschwindigkeit in Abhängigkeit von der in-situ Windgeschwindigkeit.

Modelle von Smethie et al. [1985] (S-85) und Tans et al. [1990] (T-90)

Auf der Basis von Messungen nach der Radon-Defizit-Methode [Liss & Merlivat, 1986], die in etwa Wochenmittelwerte der Transfergeschwindigkeit bestimmt, entwickelten Smethie und Mitarbeiter Beziehungen zwischen der gemessenen Radon-Transfergeschwindigkeit und dem 24-Stunden-Mittelwert der gemessenen Windgeschwindigkeit sowie dem 3-Wochen-Mittelwert der mit einem atmosphärischen Zirkulationsmodell berechneten Windgeschwindigkeit. Sie nahmen hierbei eine lineare Abhängigkeit an und postulierten, basierend auf früheren Windtunnelexperimenten, daß bis zu einer Windgeschwindigkeit von 3 m s^{-1} praktisch kein Gasaustausch stattfindet. Die von den Autoren bevorzugte Beziehung

$$\begin{aligned} k_{w(\text{Rn})} &= 0 && \text{für } u_{20} \leq 3 \text{ m s}^{-1} && (\text{Gl. 3.28}) \\ k_{w(\text{Rn})} &= 2.75 \cdot u_{20} && \text{für } u_{20} > 3 \text{ m s}^{-1} \end{aligned}$$

gilt für Radon bei einer Wassertemperatur von 20°C und Verwendung der Windgeschwindigkeit in einer Höhe von 20 m. Mit einer groben Korrektur von 5 % für die niedrigere Windgeschwindigkeit in 10 m Höhe, einer Schmidtzahl für Radon bei 20°C in Meerwasser von 981 [Wanninkhof, 1992] und einer Proportionalität zu $Sc^{-1/2}$ ist diese Beziehung auf andere Gase übertragbar.

$$\begin{aligned} k_w &= 0 && \text{für } u_{10} \leq 3 \text{ m s}^{-1} && (\text{Gl. 3.29}) \quad \text{S-85} \\ k_w &= 2.89 \cdot (u_{10} - 3) \cdot \left(\frac{Sc}{981} \right)^{-1/2} && \text{für } u_{10} > 3 \text{ m s}^{-1} \end{aligned}$$

Es sei darauf hingewiesen, daß die Autoren selbst ein Unsicherheitsintervall der Geradensteigung von $1.25 \text{ cm h}^{-1}/\text{m s}^{-1}$ bis $4.6 \text{ cm h}^{-1}/\text{m s}^{-1}$ (u_{20}) angeben.

Tans und Mitarbeiter [1990] griffen die Form dieser Beziehung wieder auf und glichen die Steigung so an, daß der mittlere globale Transferkoeffizient, abgeleitet aus der Bilanzierung des

durch Kernwaffenexperimente erzeugten Radiokohlenstoffs, auf der Geraden liegt [Broecker & Peng, 1974]. Die von den Autoren angegebene Transfergeschwindigkeit, bezogen auf den Partialdruck von CO₂, ist nur von der Windgeschwindigkeit abhängig, da die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit von CO₂ und die Temperaturabhängigkeit der Transfergeschwindigkeit aufgrund der Änderung der Schmidtzahl mit der Temperatur sich nahezu exakt kompensieren. Unter Verwendung des Löslichkeitskoeffizienten von CO₂ bei einer Schmidtzahl von 600 (0.032407 mol kg⁻¹ atm⁻¹ bei S = 35 ‰) [Wanninkhof, 1992] läßt sich diese Beziehung wieder in eine von der Schmidtzahl abhängige und damit auf andere Gase übertragbare Gleichung umformen:

$$k_w = 0 \quad \text{für } u_{10} \leq 3 \text{ m s}^{-1} \quad (\text{Gl. 3.30}) \quad \mathbf{T-90}$$

$$k_w = 5.77 \cdot (u_{10} - 3) \cdot \left(\frac{Sc}{600}\right)^{-1/2} \quad \text{für } u_{10} > 3 \text{ m s}^{-1}$$

Das Modell von Erickson III [1993] (E-93)

In dem stabilitätsabhängigen Modell von Erickson III setzt sich die Gastransfergeschwindigkeit, einem Ansatz von Monahan und Spillane [1984] folgend, aus einem Beitrag der Gebiete sich brechender Wellen ("whitecap areas") und einem Beitrag der Gebiete ohne Schaumkronen zusammen. Hierdurch werden die unterschiedlichen Größenordnungen des Gasaustausches und die unterschiedlichen physikalischen Prozesse in diesen Bereichen berücksichtigt [Monahan & Spillane, 1984] [Monahan, 1986].

$$k_w = k_m \cdot (1-W) + k_t \cdot W \quad (\text{Gl. 3.31})$$

- k_m = Gastransferkoeffizient der Gebiete ohne Schaumkronenbedeckung
- k_t = Gastransferkoeffizient der Gebiete mit Schaumkronenbedeckung ("whitecap areas")
- W = Anteil der mit Schaumkronen bedeckten Meeresoberfläche

Der mit Schaumkronen bedeckte Teil W der Meeresoberfläche wird über eine Beziehung zur Schubspannungsgeschwindigkeit u_* berechnet:

$$W = 0.2 \cdot u_*^3 \quad (\text{Gl. 3.32})$$

Für die Beziehung zwischen Schubspannung und neutralem Drag-Koeffizienten wird der neutrale Drag-Koeffizient nach Trenberth und Mitarbeitern [1989] verwendet und der lokale Drag-Koeffizient unter Berücksichtigung einer Korrektur für die atmosphärische Stabilität [Large & Pont, 1982] [Erickson III, 1993] berechnet. Wichtigster Parameter dieser Korrektur ist die Differenz zwischen der Temperatur des Oberflächenwassers und der Temperatur der darüberliegenden Atmosphäre.

Erickson verwendet zwei Sätze von Parametern für die Transfargeschwindigkeiten k_m und k_t :

$$k_m = 9.58 \text{ cm h}^{-1} \quad \text{und} \quad k_t = 475.07 \text{ cm h}^{-1} \quad \text{E-93a}$$

welches die von Monahan und Spillane [1984] aus den Radon-Defizit-Experimenten der GEOSECS- und TTO-Studien abgeleiteten Parameter sind. Alternativ schlägt Erickson

$$k_m = 5 \text{ cm h}^{-1} \quad \text{und} \quad k_t = 1300 \text{ cm h}^{-1} \quad \text{E-93b}$$

vor, weil diese Parameter mit den beobachteten niedrigen Transfargeschwindigkeiten bei schwachen Winden und mit der globalen ^{14}C -Aufnahme in Einklang stehen. Das Modell von Erickson wird mit 24-Stunden-Mittelwerten der Windgeschwindigkeit betrieben. Die ermittelten Parameter gelten für Radon. Die berechneten Transfargeschwindigkeiten müssen für andere Gase über die Abhängigkeit von der Schmidtzahl angepaßt werden.

Das Modell von Erickson hat sicherlich gegenüber den übrigen Modellen eine weit höhere Ausbaufähigkeit. Zum einen wird neben der Windgeschwindigkeit die atmosphärische Stabilität als den Gasaustausch steuernde Größe miteinbezogen, zum anderen könnte die resultierende kritische Größe der Schaumkronenbedeckung zukünftig über Remote-Sensing-Techniken bestimmt werden und somit experimentell sehr exakt zugänglich sein. Zum jetzigen Zeitpunkt ist allerdings eine Aussage darüber, welches der Modelle den Austausch von Gasen am besten beschreibt, eher spekulativ.

Vergleich der vorgestellten Gasaustauschmodelle

Um einen Vergleich über die vorgestellten Modelle zu erleichtern, sind in Abb. 3.4 die unterschiedlichen Beziehungen zwischen Windgeschwindigkeit und Transferkoeffizient graphisch dargestellt. Alle Beziehungen sind auf eine Schmidtzahl von 600 normiert, was für Methan in Wasser bei einem Salzgehalt von 35 ‰ einer Wassertemperatur von 22.6°C entspricht. Für das Modell von Erickson III wurde eine stabile Schichtung der Atmosphäre angenommen.

Das Modell von Erickson gibt im Bereich niedriger Windgeschwindigkeiten die höchsten Transfargeschwindigkeiten. Die Beziehungen nach Liss und Merlivat geben über den gesamten Bereich eine niedrige Abschätzung des Gasaustauschkoeffizienten. E-93b weist die höchsten Transferkoeffizienten bei hohen Windgeschwindigkeiten auf. Die in der Literatur wohl am häufigsten angewendeten Beziehungen sind LM-86 und W-92.

Für in-situ-Windgeschwindigkeiten in dem Windbereich, in dem der Großteil des Gasaustausches stattfindet (Abb. 3.3), kann LM-86 als untere und W-92s als obere Abschätzung angesehen werden.

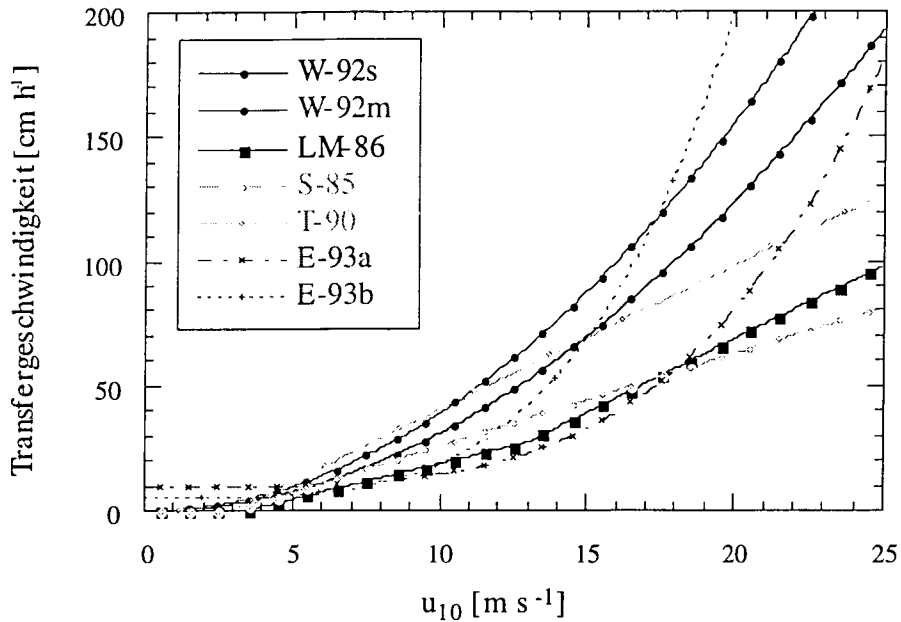


Abb. 3.4: Zusammenhang zwischen Transfergeschwindigkeit und Windgeschwindigkeit der vorgestellten Modelle, berechnet für $Sc = 600$. Für das Modell von Erickson wurde eine stabile atmosphärische Schichtung angenommen.

Aus diesem Grunde werden in dieser Arbeit stets beide Flußberechnungen durchgeführt und gegenübergestellt. Zur Berechnung klimatologischer Flüsse werden die Ergebnisse von LM-86 und W-92m gegenübergestellt. Die Ergebnisse der beiden Ansätze differieren in der Regel etwa um einen Faktor 2. Diese Unsicherheit stellt neben der nicht erreichbaren Flächendeckung der Messungen ein Kernproblem bei der Quantifizierung des Methanaustausches zwischen der Atmosphäre und den Meeren dar.

4. Methoden

4.1 Die Bestimmung der Methankonzentration in diskreten Proben

Zur Bestimmung der Konzentration von Methan in der Wassersäule wurden zwei unterschiedliche Methoden, eine Headspace-Methode (HS) und eine Vakuumentgasungstechnik unter Ultraschallanwendung (VUS) verwendet.

4.1.1 Headspace-Analytik

Theorie

Eine vielfach zur Bestimmung der Konzentrationen gelöster Gase in Meerwasser angewendete Technik ist die Headspace-Analyse [Namiesnik et al., 1990]. Hierbei wird die untersuchte Probe mit einem Inertgas überschichtet, welches frei von der untersuchten Gasspezies ist. Die Probe wird geschüttelt, bis sich ein Gleichgewicht zwischen Gasphase und wäßriger Phase eingestellt hat. Die Messung des Molenbruchs ($x_{i(f)}$) des untersuchten Gases ermöglicht einen Rückschluß auf die Konzentration in der Meerwasserprobe. Erforderlich ist hierzu die Kenntnis der Volumina von wäßriger Phase und Gasphase (V_L , V_G) sowie des Löslichkeitskoeffizienten (β) (\Rightarrow Kap. 3.1).

Für den Gleichgewichtszustand gilt

$$C_i = \beta_i \cdot P_t \cdot x_{i(f)} \quad (\text{Gl. 4.1})$$

C_i	Gleichgewichtskonzentration des Gases i in der Lösung	[mol l ⁻¹]
β_i	Löslichkeitskoeffizient des Gases i	[mol l ⁻¹ atm ⁻¹]
P_t	Gesamtgasdruck über der Lösung	[atm]
$x_{i(f)}$	Molenbruch des Gases i in der feuchten Gasphase	[dimensionslos]

Da das im Headspace verwendete Gas vor der Equilibration frei von der zu untersuchenden Spezies ist, fordert die Massenerhaltung:

$$\begin{aligned} V_L \cdot C_{i(\text{in situ})} &= V_L \cdot C_{i(\text{equi})} + V_G \cdot P_t \cdot x_{i(f)} \\ &= V_L \cdot \beta_i \cdot P_t \cdot x_{i(f)} + V_G \cdot P_t \cdot x_{i(f)} \end{aligned} \quad (\text{Gl. 4.2})$$

$C_{i(\text{in situ})}$	Konzentration des Gases i in der Meerwasserprobe	[mol l ⁻¹]
$C_{i(\text{equi})}$	Konzentration des Gases i nach Equilibration	[mol l ⁻¹]

Hieraus läßt sich die ursprüngliche Konzentration in der Meerwasserprobe ermitteln.

$$C_{i(\text{in situ})} = \left(\frac{(V_L \cdot \beta_i \cdot P_t \cdot x_{i(f)} + V_G \cdot P_t \cdot x_{i(f)})}{V_L} \right) \quad (\text{Gl. 4.3})$$

Probennahme und Meßprozedur

Das untersuchte Probenwasser wurde in der Regel mit Hilfe eines Kranzwasserschöpfers mit CTD-Sonde gewonnen und direkt nach Heben des Gerätes mit einem Schlauch (Tygon®) abgefüllt. Für die Headspace-Messungen wurden 121 ml Glasampullen (± 0.5 ml) verwendet, welche vom Boden her gefüllt, durch etwa 200 ml überschüssiges Wasser gespült und mit teflonbeschichteten Butylgummidichtungen und Aluminiumbördelkappen verschlossen wurden. In die verschlossenen Proben wurde mit einer gasdichten Spritze 10 ml Stickstoff (5.0) injiziert, wobei durch eine zweite Spritzennadel zum Druckausgleich das gleiche Volumen an Wasser aus dem Behälter entweichen konnte. Das Probenvolumen des Meerwassers betrug danach 111 ± 0.5 ml. Die Proben wurden für ein Zeitintervall von mindestens 3 Stunden unter Verwendung eines Schütteltisches bzw. Überkopfschüttlers bei konstanter Temperatur ins Gleichgewicht gesetzt.

In einer Zeitreihenuntersuchung wurde die Equilibrationszeit unter diesen Bedingungen zu < 45 min bestimmt. Langzeituntersuchungen während der Alkor-Ausfahrt 66/2 ergaben keine nachweisbare Änderung der Methankonzentration im Headspace nach 5 Tagen gegenüber sofort gemessenen Proben. Dieses steht im Einklang mit den in der Regel sehr langen Halbwertszeiten, die für die Methanoxidation in der Wassersäule publiziert sind [Ward et al., 1989] [Ward, 1992] [Butler et al., 1987]. Aus diesem Grund wurde auf eine Behandlung der Proben mit HgCl_2 verzichtet.

In den equilibrierten Proben wurde durch Zugabe von Meerwasser (~ 2 ml) ein leichter Überdruck erzeugt und direkt darauf ein Aliquot (1 ml) der Gasphase mit einer gasdichten Spritze entnommen und gaschromatographisch untersucht [Swinerton et al., 1962] [Swinerton & Linnenbom, 1967]. Die ursprüngliche Konzentration im Meerwasser wurde hierauf nach Gl. (4.3) und (4.4) unter Berücksichtigung der Kalibrierung berechnet.

Kalibrierung der Headspace-Methode

Zur Eichung der Headspace-Methode wurden Proben mit bekanntem Methangehalt hergestellt und untersucht. Vollentsalztes Wasser wurde mit NaCl versetzt und eine Lösung von 36 g NaCl l^{-1} hergestellt, entsprechend einer Ionenstärke von $0,615 \text{ g/mol}$, was der Ionenstärke von Meerwasser mit einer Salinität von 31.8 ‰ entspricht [Ball et al., 1980]. Dieser Wert wurde für die Berechnungen der Löslichkeitskonstanten benutzt. Das Probenwasser wurde mehrmals unter Wasserstrahlvakuum entgast, mit Stickstoff versetzt und intensiv geschüttelt, bis in der

Gasphase kein Methan mehr nachweisbar war. Das so erzeugte methanfreie Wasser wurde in die Probenflaschen abgefüllt und diese verschlossen.

Den Proben wurde ein 10-ml-Headspace bekannter Methankonzentration, erzeugt durch Injektion von reinem Stickstoff (5.0) und einem Eichgas mit 10 ppmV Methan in reinem Stickstoff (5.0), überschichtet. Das verdrängte Volumen des methanfreien Wassers konnte durch eine zweite Spritzenadel entweichen. Der Headspace setzte sich aus 10-x ml Stickstoff + x ml Eichgas zusammen. Der Anteil des Eichgases wurde von 0 bis 10 ml variiert. Die Proben wurden bei 20°C geschüttelt und anschließend der Methangehalt in der Gasphase gemessen. Zur Vermeidung von Kalibrierungsfehlern wurde das zur Probendotierung verwendete Eichgas zur Eichung des Gaschromatographen verwendet.

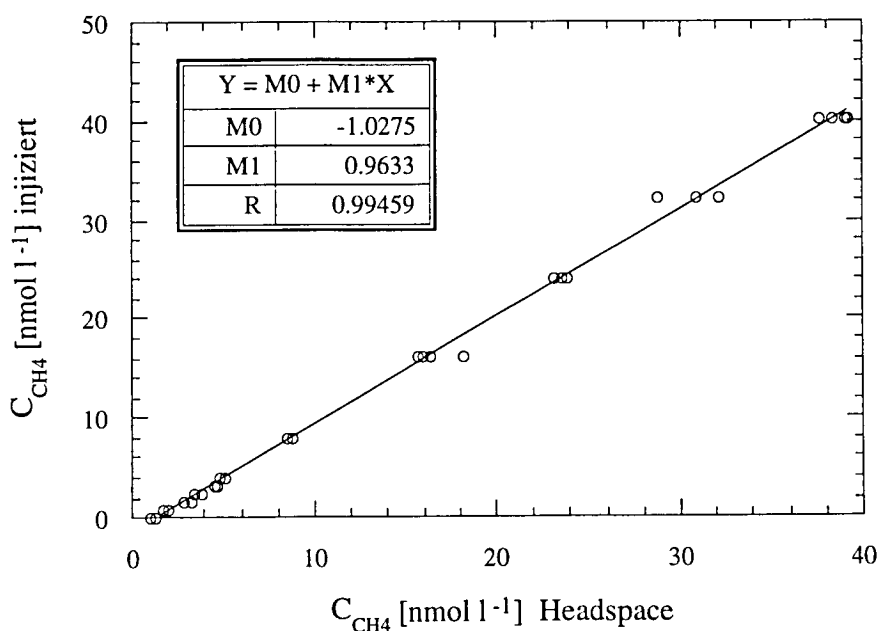


Abb. 4.1: Kalibrierung der Headspace-Methode; Injizierte Methanmenge gegen die nach Gleichung 4.3 aus der Headspace-Probe berechnete Methanmenge.

Das Ergebnis des Kalibrierungsexperimentes ist in Abb. 4.1 dargestellt. Der Vergleich von nach 12 h, nach 3 und nach 7 Tagen Equilibrationszeit gemessenen Proben zeigte keinen nachweisbaren Unterschied in den gemessenen Konzentrationen. Ein Gasaustausch durch Undichtigkeit oder Permeabilität des Septums kann deshalb ausgeschlossen werden. Die Steigung der Eichgeraden von 0.9633 ± 0.04 belegt im Rahmen der Meßgenauigkeit die direkte Proportionalität von aus der Headspace-Methode abgeleiteter und wirklicher Methankonzentration. Damit wird auch die Güte der verwendeten Löslichkeitskoeffizienten bestätigt. Die Methode führte zu einem Blindwert von etwa 1 nmol. Bei Konzentrationen, wie sie in der ozeanischen Wassersäule und insbesondere im Tiefenwasser vorkommen, ist dieser in

der gleichen Größenordnung bzw. größer als der Meßwert selbst. Die Reproduzierbarkeit der Einzelmessungen liegt bei Konzentrationen $> 5 \text{ nmol l}^{-1}$ bei $\pm 5\%$ und wird wegen des Einflusses des Blindwertes bei niedrigen Konzentrationen schlechter.

Die nach der Headspace-Methode nach Gl. 4.3 gewonnenen Rohdaten wurden nach der ermittelten Eichbeziehung kalibriert.

$$C_{i(\text{in situ, kal})} = \left(\frac{(V_L \cdot \beta_i \cdot P_T \cdot x_{i(f)} \cdot 10^9 + V_G \cdot P_T \cdot x_{i(f)} \cdot 10^9)}{V_L} \right) \cdot 0.9633 - 1.0275 \text{ nmol l}^{-1} \quad (\text{Gl. 4.4})$$

$C_{i(\text{in situ, kal})}$ Kalibrierte Konzentration des Gases in der Meerwasserprobe [nmol l⁻¹]

4.1.2 Vakuumentgasungstechnik

Lösungen von Gasen können unter Verwendung von Ultraschall bei Unterdruck entgast werden. Auf diesem Prinzip beruhend wurde von Schmitt und Mitarbeitern [Schmitt et al., 1991] ein experimenteller Aufbau zur Bestimmung der Methankonzentration in Meerwasser entwickelt, wobei eine quantitative Methanausbeute angenommen wurde. Lammers & Suess [1994] zeigten, daß diese Annahme falsch war, und bestimmten in Kalibrierungsexperimenten die Ausbeute der Methode zu nur 62 %. Hierbei räumten die Autoren ein, daß die Methode nicht zu einem Gleichgewichtszustand führt und die Reproduzierbarkeit der Messungen gleichbleibende Operationsbedingungen erfordert.

Probennahme und Meßprozedur

Die Abb. 4.2 zeigt den schematischen Aufbau der Entgasungseinrichtung. Eine 1.15 l Probenflasche (A, mit V1 und V3) ist mit einer Gasbürette und einer Überlaufflasche über Ventileinrichtungen verbunden. Eine 25-ml-Gasmaus am oberen Ende der Bürette ermöglicht das Abfüllen lagerbarer Proben, z.B. für die Isotopenanalytik. Eine dritte, mit der Überlaufflasche, der Bürette und einer Vakuumpumpe verbundene Flasche dient als Vakuumverteiler und als Wasserfalle zum Schutz der Pumpe. Die Probenflasche ist in einem Ultraschallbad installiert. Zur Probennahme wird die Einheit, bestehend aus der Probenflasche und den installierten Ventilen V1 und V3 von der Apparatur getrennt und mit Probenwasser aus dem Kranzwasserschöpfer (Niskinflasche) unter Verwendung eines Tygon[®]schlauches gefüllt. Der Schlauch wird hierzu mit V3 verbunden, so daß die Befüllung der Flasche vom Boden her gewährleistet ist. Dieses führt zu einer Minimierung von Turbulenz und dem damit verbundenen Austausch mit der in der Flasche befindlichen Luft. Nach dem Befüllen werden die Ventile V1 und V3 geschlossen.

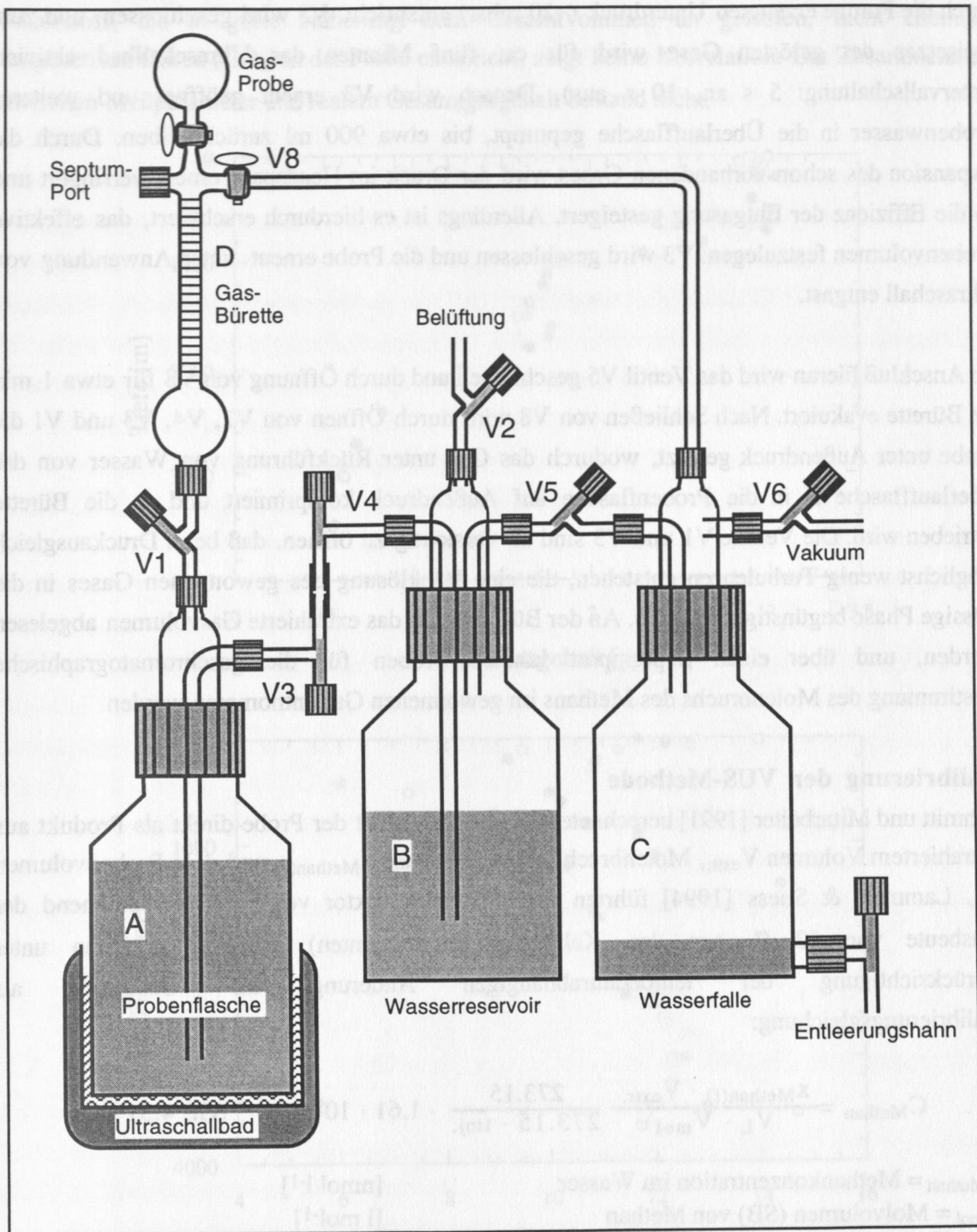


Abb. 4.2: Aufbau der Apparatur zur Ultraschallentgasung von Wasserproben [nach Schmitt et al., 1991].

Die Probenflasche wird gasdicht mit der Entgasungsapparatur verbunden, das Belüftungsventil V2 geschlossen und durch Öffnen der Ventile V6, V5, V4 und V3 Unterdruck an das Probenvolumen angelegt. Hierdurch wird ein Teil des Probenwassers in die Überlaufflasche gesaugt, bis der Unterdruck in dem in der Probenflasche entstandenen Headspace (~50 ml) dem

durch die Pumpe erzeugten Unterdruck (~20 mbar) entspricht. V3 wird geschlossen, und zum Freisetzen der gelösten Gase wird für ca. fünf Minuten das Ultraschallbad aktiviert (Intervallschaltung: 5 s an, 10 s aus). Danach wird V3 erneut geöffnet und weiteres Probenwasser in die Überlaufflasche gepumpt, bis etwa 900 ml zurückbleiben. Durch die Expansion des schon vorhandenen Gases wird der Druck im Headspace erneut verringert und so die Effizienz der Entgasung gesteigert. Allerdings ist es hierdurch erschwert, das effektive Probenvolumen festzulegen. V3 wird geschlossen und die Probe erneut unter Anwendung von Ultraschall entgast.

Im Anschluß hieran wird das Ventil V5 geschlossen und durch Öffnung von V8 für etwa 1 min die Bürette evakuiert. Nach Schließen von V8 wird durch Öffnen von V2, V4, V3 und V1 die Probe unter Außendruck gesetzt, wodurch das Gas unter Rückführung von Wasser von der Überlaufflasche B in die Probenflasche auf Außendruck komprimiert und in die Bürette getrieben wird. Die Ventile V1 und V3 sind so vorsichtig zu öffnen, daß beim Druckausgleich möglichst wenig Turbulenzen entstehen, die eine Rücklösung des gewonnenen Gases in die flüssige Phase begünstigen würden. An der Bürette kann das extrahierte Gasvolumen abgelesen werden, und über einen Septumport können Proben für die gaschromatographische Bestimmung des Molenbruchs des Methans im gewonnenen Gas entnommen werden.

Kalibrierung der VUS-Methode

Schmitt und Mitarbeiter [1991] berechneten den Methangehalt der Probe direkt als Produkt aus extrahiertem Volumen $V_{\text{extr.}}$, Molenbruch in der Gasphase $x_{\text{Methan}(f)}$ und dem Probenvolumen V_L . Lammers & Suess [1994] führten einen Korrekturfaktor von 1.61 (entsprechend der Ausbeute von 62 % aus den Kalibrierungsexperimenten) ein und erhielten unter Berücksichtigung der temperaturabhängigen Änderung der Gasdichte als Kalibrierungsgleichung:

$$C_{\text{Methan}} = \frac{x_{\text{Methan}(f)} \cdot V_{\text{extr.}}}{V_L \cdot V_{\text{mol}}} \cdot \frac{273.15}{273.15 \cdot t_{\text{inj.}}} \cdot 1.61 \cdot 10^9 \quad (\text{Gl. 4.5})$$

C_{Methan} = Methankonzentration im Wasser	[nmol l ⁻¹]
V_{mol} = Molvolumen (SB) von Methan	[l mol ⁻¹]
$t_{\text{inj.}}$ = Temperatur des analysierten Gases	[°C]
$V_{\text{extr.}}$ = extrahiertes Volumen	[l]
V_L = Probenvolumen	[l]
$x_{\text{Methan}(f)}$ = Molenbruch des Methans im extrahierten Gas	[dimensionslos]

Unter Bordbedingungen zeigte sich, daß die extrahierten Gasvolumina, insbesondere bei Verwendung unterschiedlicher Ultraschallbäder, stark streuen. Ein Vergleich des mit der Entgasungstechnik gewonnenen Gasvolumens mit der Summe der Volumina von Stickstoff und

Sauerstoff, die in guter Näherung dem Gesamtvolumen an gelösten, nicht chemisch umgesetzten Gasen (CO_2) in der Probe entspricht, zeigt keine Korrelation. Ein Zusammenhang zwischen Meßparameter und realem Gesamtgasgehalt bestand nicht.

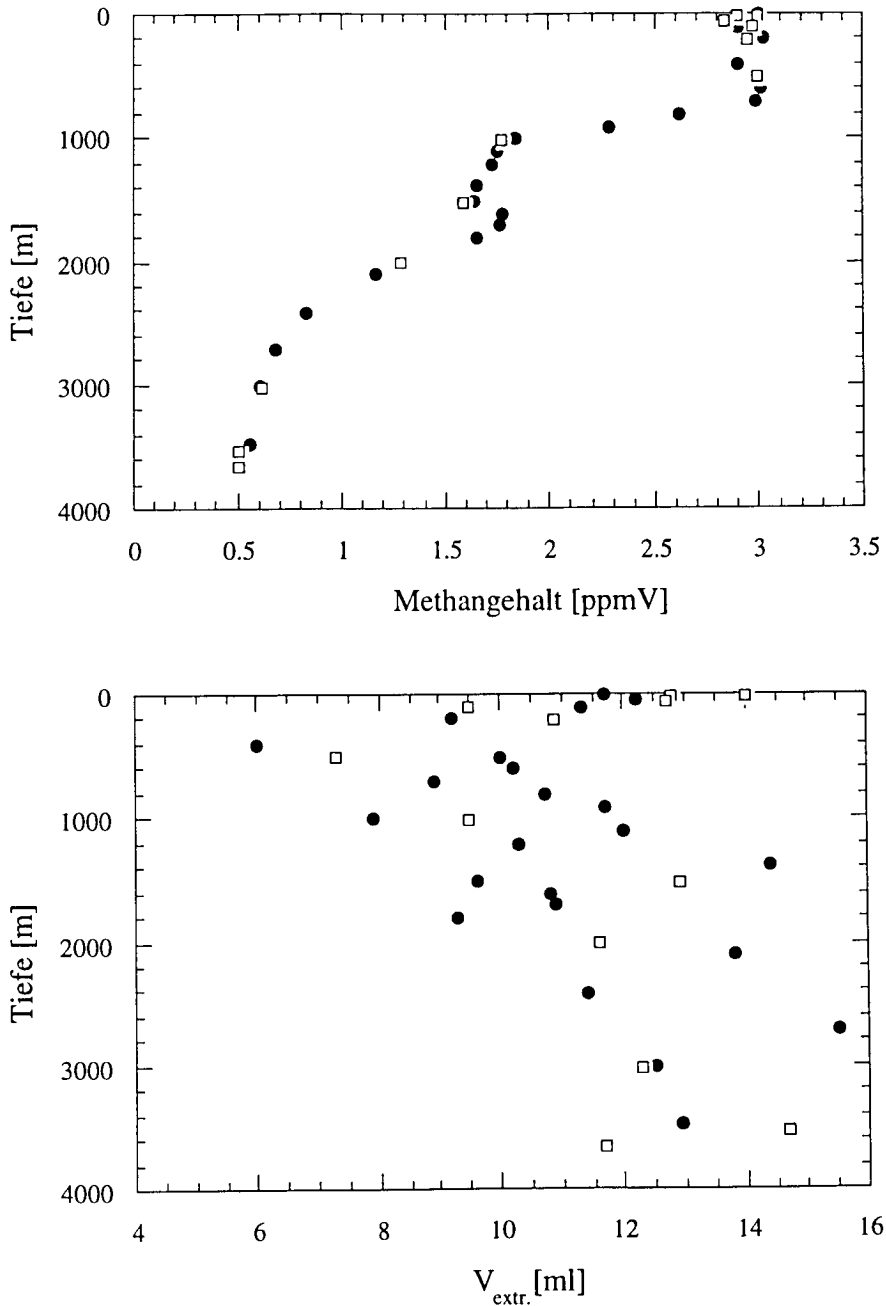


Abb. 4.3 ab: (a) Methanmolenbruch und (b) Volumen des extrahierten Gases an einer zweifach beprobten Station im östlichen Nordatlantik (Kreise: Profile M27/1-6+7, offene Vierecke: Profil M27/1-9)

Unter Feldbedingungen wurde die Wassersäule bei der Position $49^{\circ} 04' \text{N}$, $13^{\circ} 25' \text{W}$ zweimal mit unterschiedlicher Auflösung beprobt. Hierbei schwankten bei Proben gleicher Tiefe die

gemessenen Volumina extrem, wogegen die detektierten Methanmolenbrüche nahezu identisch waren (Abb. 4.3a und 4.3b). Dieses legte die Annahme nahe, daß der Molenbruch des Methans in der extrahierten Gasphase direkt mit dem Methangehalt der Probe korreliert.

Der Sachverhalt wird durch einen Vergleich von 164 unter Bordbedingungen durchgeführten Doppelmessungen belegt. Während Forschungsfahrten in der Nordsee und im Nordpazifik wurden Messungen des Methangehalts in der Wassersäule sowohl mit der Headspace-Methode als auch mit der VUS-Methode durchgeführt. Die mit der Headspace-Methode ermittelten Methankonzentrationen und die mit der VUS-Technik erhaltenen Methanmolenbrüche im extrahierten Gas zeigen einen linearen Zusammenhang der beiden Größen (Abb. 4.4). Aufgrund dieser Ergebnisse konnte eine Beziehung zwischen dem Methanmolenbruch des mit der VUS-Methode gewonnenen Gases und der Methankonzentration im Meerwasser aufgestellt werden. Hierdurch werden die beiden methodischen Ansätze verknüpft. Die Ergebnisse beider Methoden sind bezüglich ihrer Absolutwerte kompatibel .

$$C_{\text{Methan}} = x_{\text{Methan(f)}} \cdot 1.0312 \cdot 10^9 - 0.493 \quad (\text{Gl. 4.6})$$

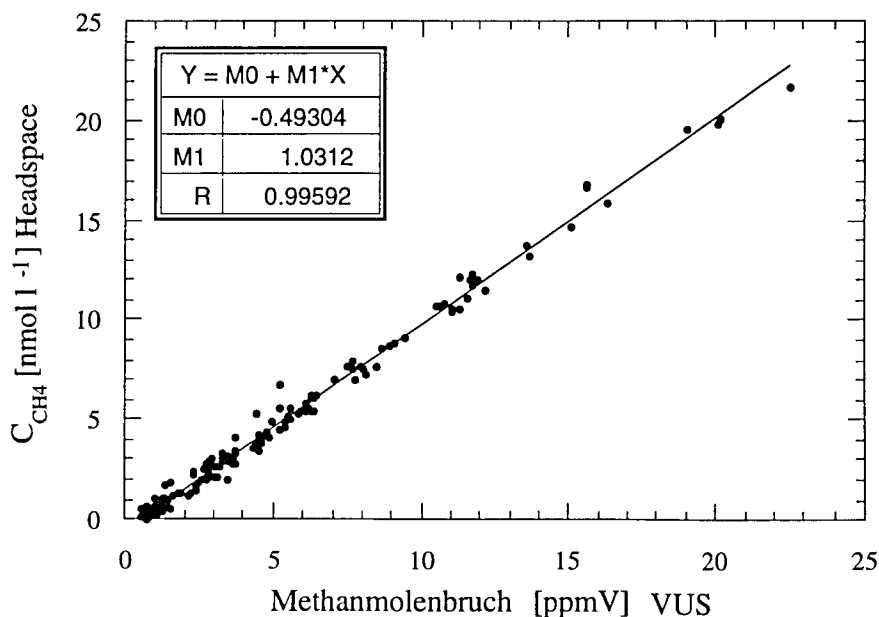


Abb. 4.4: Nach der Headspace-Methode ermittelte Methankonzentrationen gegen den Methanmolenbruch des nach der VUS-Methode gewonnenen Gases für 164 nach beiden Methoden untersuchten Wasserproben aus dem Bereich der Nordsee und des nördlichen Pazifiks.

Die VUS-Technik führt wie die Headspace-Methode zu einem Blindwert von 0.5 nmol l⁻¹, was mit dem Kontakt des Probenwassers mit der Luft beim Abfüllen der Proben zusammenhängen kann. Eine entgeltliche Klärung der Ursache der Blindwerte steht noch aus.

4.1.3 Vergleich der Methoden zur Bestimmung der Methankonzentration in Meerwasser

Zur Zeit werden drei unterschiedliche Verfahren zur Extraktion von Methan aus Meerwasserproben eingesetzt. Neben der hier beschriebenen Headspace- und Vakuumentgasungstechnik wird von unterschiedlichen Arbeitsgruppen eine "Purge and Trap"-Technik verwendet [Jones & Amador, 1993] [Swinerton et al., 1962 & 1967] [Watanabe et al., 1994 & 1995a] Hierbei wird ein Trägergasstrom (in der Regel Helium) durch die Wasserprobe geleitet, das mittransportierte Methan in einer Kühlfalle aufgefangen und fokussiert und anschließend gaschromatographisch bestimmt.

Die Tatsache, daß keines der Verfahren sich bis jetzt endgültig durchgesetzt hat, ist nicht zuletzt dadurch zu erklären, daß alle Methoden mit Vor- und Nachteilen behaftet sind. Die Headspace-Methode, thermodynamisch vollständig beschreibbar und sehr einfach und schnell zu handhaben, hat den Nachteil der geringsten Empfindlichkeit, da durch das Überschichten der Wasserprobe mit einem Inertgas die zur Untersuchung herangezogene Gasprobe stark verdünnt ist. Die "Purge and Trap"-Technik bietet den Vorteil, daß der gesamte Gasgehalt der Wasserprobe analysiert werden kann und ist daher vor allem bei sehr niedrigen Konzentrationen (ozeanischer Hintergrund) von Vorteil. Nachteilig sind der deutlich größere apparative und zeitliche Aufwand der Analyse sowie die Schwierigkeit der Durchführung unter Bordbedingungen. Die VUS-Methode führt aufgrund der fehlenden Verdünnung zu einer höheren Anreicherung im Probegas als die Headspace-Methode und ist ähnlich leicht zu handhaben wie diese. Ihr Nachteil liegt allerdings in der Systemabhängigkeit, da sie weder zu einem Gleichgewichtszustand noch zu einer Totalausbeute führt.

4.2 Bestimmung von Methan und $p\text{CO}_2$ im Oberflächenwasser

In diesem Kapitel ist der Aufbau eines Systems zur kontinuierlichen Messung von Methan und $p\text{CO}_2$ in Oberflächenwasser und Atmosphäre beschrieben, welches im Rahmen dieser Arbeit entwickelt und eingesetzt wurde. Hiermit soll eine vollständige Dokumentation des Gerätes erreicht werden. Eine Liste der verwendeten Komponenten und Materialien findet sich im Anhang. Nach einer Übersicht über die generelle Funktionsweise und einer kurzen Darstellung der theoretischen Grundlagen sind die einzelnen Komponenten des analytischen Systems ausführlich beschrieben.

4.2.1 Übersicht des analytischen Gesamtaufbaus

Die Abb. 4.5 zeigt eine Gesamtdarstellung des verwendeten Aufbaus. Oberflächenwasser wird kontinuierlich in das Equilibrationssystem gepumpt. Im Gegenstromprinzip wird Luft durch einen quasi geschlossenen Kreislauf durch die Reaktionskammer getrieben, wobei durch die Geometrie der Apparatur und die Verwendung einer Glasfritte eine große Oberfläche zwischen Gas- und Wasserphase erzeugt wird. Eine Druckausgleichsleitung mit hohem Fließwiderstand ermöglicht den Ausgleich von Änderungen des Gasvolumens aufgrund von Löslichkeitseffekten sowie im Anschluß an die Probennahme. In der Ausgangsleitung der Pumpe wird durch ein Überstromventil (BPR) ein Überdruck erzeugt. Dieses hat keinen Einfluß auf die Druckverhältnisse in der Austauschammer.

Zur Messung der atmosphärischen Konzentrationen wird Luft von einer kontaminationsfreien Stelle des Schiffes angesaugt, bevorzugt in der Nähe des Bugs. Auch hier ist an der Ausgangsseite ein Überstromventil installiert.

Eine pH-Elektrode mit integriertem Pt1000-Thermofühler ist zur Aufnahme des pH-Wertes (unkalibriert) und der Innentemperatur der Austauschammer installiert.

Über ein Selektionsventil wird eine Probe oder ein Eichgas entnommen und über ein Trockenmittel zu einem im Innenraum des Gaschromatographen thermostatisierten 10-Port-Ventil geleitet. Es werden gleichzeitig zwei Probenschleifen gefüllt. Alle analysierten Proben werden durch einen Überdruck von 500 mbar über das Trockenmittel in die Probenschleifen getrieben. Ein Durchflußmesser ermöglicht die Kontrolle identischer Bedingungen für die Probennahme der verschiedenen analysierten Gase.

Bei Umschalten des 10-Port-Ventils wird eine Probenschleife mit Stickstoff als Trägergas auf die Säule aufgetragen und der Methangehalt an einem Flammenionisationsdetektor (FID) bestimmt. Die zweite Probenschleife wird mit Wasserstoff als Trägergas auf eine andere Säule aufgebracht, das isolierte Kohlendioxid an einem Ni-Katalysator zu Methan reduziert und als solches ebenfalls am FID detektiert.

Das System ist vollständig automatisiert. Die Ergebnisse der Peakintegration sowie Temperatur- und pH-Daten werden kontinuierlich abgespeichert. Optional ist der Ausdruck des Chromatogramms am Integrator möglich.

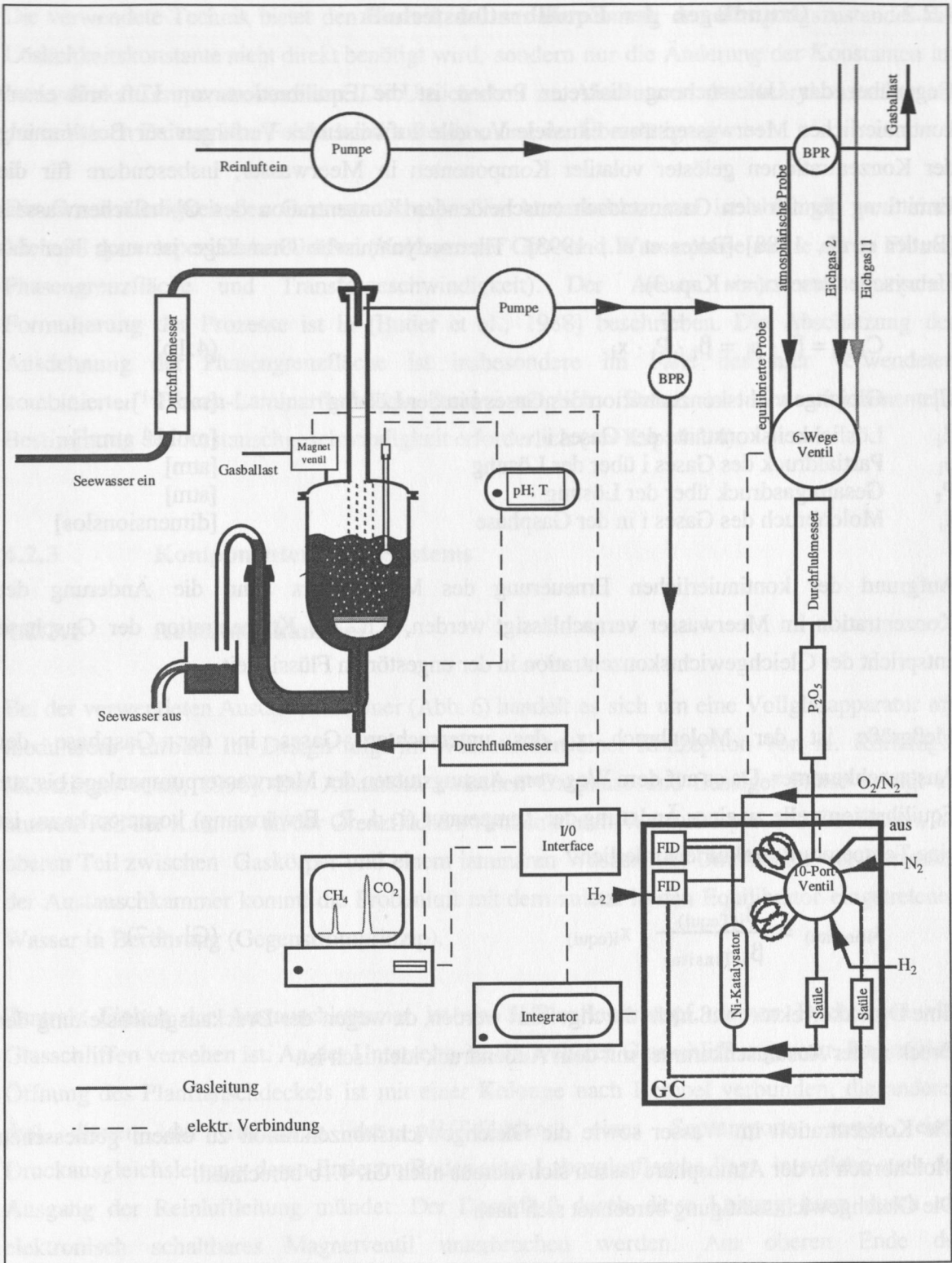


Abb. 4.5: Gesamtdarstellung des Aufbaus zur halbkontinuierlichen Messung von Methan und pCO₂ im Oberflächenwasser.

4.2.2 Grundlagen der Equilibrationstechnik

Gegenüber der Untersuchung diskreter Proben ist die Equilibration von Luft mit einem kontinuierlichen Meerwasserstrom ein viele Vorteile aufweisendes Verfahren zur Bestimmung der Konzentrationen gelöster volatiler Komponenten in Meerwasser, insbesondere für die Ermittlung der für den Gasaustausch entscheidenden Konzentration des Oberflächenwassers [Butler et al., 1988] [Bates et al., 1993]. Thermodynamische Grundlage ist auch hier das Henrysche Gesetz (\Rightarrow Kap. 3).

$$C_{i(w)} = \beta_i \cdot p_i = \beta_i \cdot P_t \cdot x_i \quad (4.1b)$$

C_i	Gleichgewichtskonzentration des Gases i in der Lösung	[mol l ⁻¹]
β_i	Löslichkeitskonstante des Gases i	[mol l ⁻¹ atm ⁻¹]
p_i	Partialdruck des Gases i über der Lösung	[atm]
P_t	Gesamtgasdruck über der Lösung	[atm]
x_i	Molenbruch des Gases i in der Gasphase	[dimensionslos]

Aufgrund der kontinuierlichen Erneuerung des Meerwassers kann die Änderung der Konzentration im Meerwasser vernachlässigt werden, d.h. die Konzentration der Gasphase entspricht der Gleichgewichtskonzentration in der ungestörten Flüssigkeit.

Meßgröße ist der Molenbruch x_i des untersuchten Gases in der Gasphase der Austauschammer. Da es auf dem Weg vom Ansaugstutzen der Meerwasserpumpanlage bis zur Equilibrationszelle zu einer Änderung der Temperatur (i. d. R. Erwärmung) kommen kann, ist eine Temperaturkorrektur erforderlich.

$$x_{i(\text{in situ})} = \frac{\beta_{i(T_{\text{equi}})}}{\beta_{i(T_{\text{insitu}})}} \cdot x_{i(\text{equi})} \quad (\text{Gl. 4.7})$$

Eine Druckkorrektur muß nicht durchgeführt werden, da wegen der Druckausgleichsleitung der Druck in der Austauschammer mit dem Außendruck identisch ist.

Die Konzentration im Wasser sowie die Gleichgewichtskonzentration zu einem gemessenen Molenbruch in der Atmosphäre lassen sich hieraus nach Gl. 4.1b berechnen.

Die Gleichgewichtssättigung berechnet sich nach

$$\text{Sätt} = \frac{C_{i(w, T_{\text{insitu}})}}{C_{i(\text{air})}} = \frac{\beta_{i(T_{\text{equi}})}}{\beta_{i(T_{\text{insitu}})}} \cdot \frac{x_{i(\text{equi})}}{x_{i(\text{air})}} \cdot 100 \quad (\text{Gl. 4.8})$$

Die verwendete Technik bietet den Vorteil, daß zur Berechnung des Sättigungszustandes die Löslichkeitskonstante nicht direkt benötigt wird, sondern nur die Änderung der Konstanten im Intervall der Temperaturkorrektur. Die Unsicherheit im Absolutwert der Henrykonstanten hat daher keinen Beitrag zum Fehler bei der Bestimmung der Übersättigung.

Die Geschwindigkeit des Gasaustauschs in der Austauschammer ist abhängig von einer Vielzahl systemspezifischer Größen (Volumen der Gas- und Wasserphase sowie deren Flüsse, Phasengrenzfläche und Transfergeschwindigkeit). Der Ansatz einer mathematischen Formulierung der Prozesse ist in [Butler et al., 1988] beschrieben. Die Abschätzung der Ausdehnung der Phasengrenzfläche ist insbesondere im Falle des hier verwendeten kombinierten Blasen-Laminarfluß-Typs kaum möglich. Daher ist eine experimentelle Bestimmung der Austauschgeschwindigkeit erforderlich (=> Kap. 4.2.4).

4.2.3 Komponenten des Systems

4.2.3.1 Austauschammer

Bei der verwendeten Austauschammer (Abb. 6) handelt es sich um eine Vollglasapparatur mit modularem Aufbau. Ihr Design folgt im Wesentlichen einer Konzeption von A. Körtzinger [Körtzinger et al., 1996]. Der Austausch zwischen Gasphase und flüssiger Phase erfolgt im unteren Teil der Kammer an der Grenzfläche zwischen einem Wasserkörper und Gasblasen, im oberen Teil zwischen Gaskörper und einem laminaren Wasserfluß. Unmittelbar vor Verlassen der Austauschammer kommt die Probenluft mit dem zuletzt in den Equilibrator eingetretenen Wasser in Berührung (Gegenstromprinzip).

Zentrale Einheit der Austauschammer ist ein 2l-Planflanschtopf, dessen Deckel mit vier Glasschliffen versehen ist. An der Unterseite ist ein weiterer Glasschliff angesetzt. Die mittlere Öffnung des Planflanschdeckels ist mit einer Kolonne nach Hempel verbunden, die anderen drei dienen der Halterung des pH/T-Fühlers, eines Septumports sowie einer Druckausgleichsleitung, deren Ende am Boden einer Laborglasflasche liegt, in welche auch der Ausgang der Reinfluftleitung mündet. Der Durchfluß durch diese Leitung kann durch ein elektronisch schaltbares Magnetventil unterbrochen werden. Am oberen Ende der Hempelkolonne ist der Meerwassereinlaß sowie der Ausgang des Luftkreislaufs montiert. An dem am Boden des Gefäßes angesetzten Schliff ist ein T-förmiges Übergangsstück installiert, welches den in eine Glasfritte auslaufenden Einlaß des Luftkreislaufes sowie den Meerwasserausgang trägt.

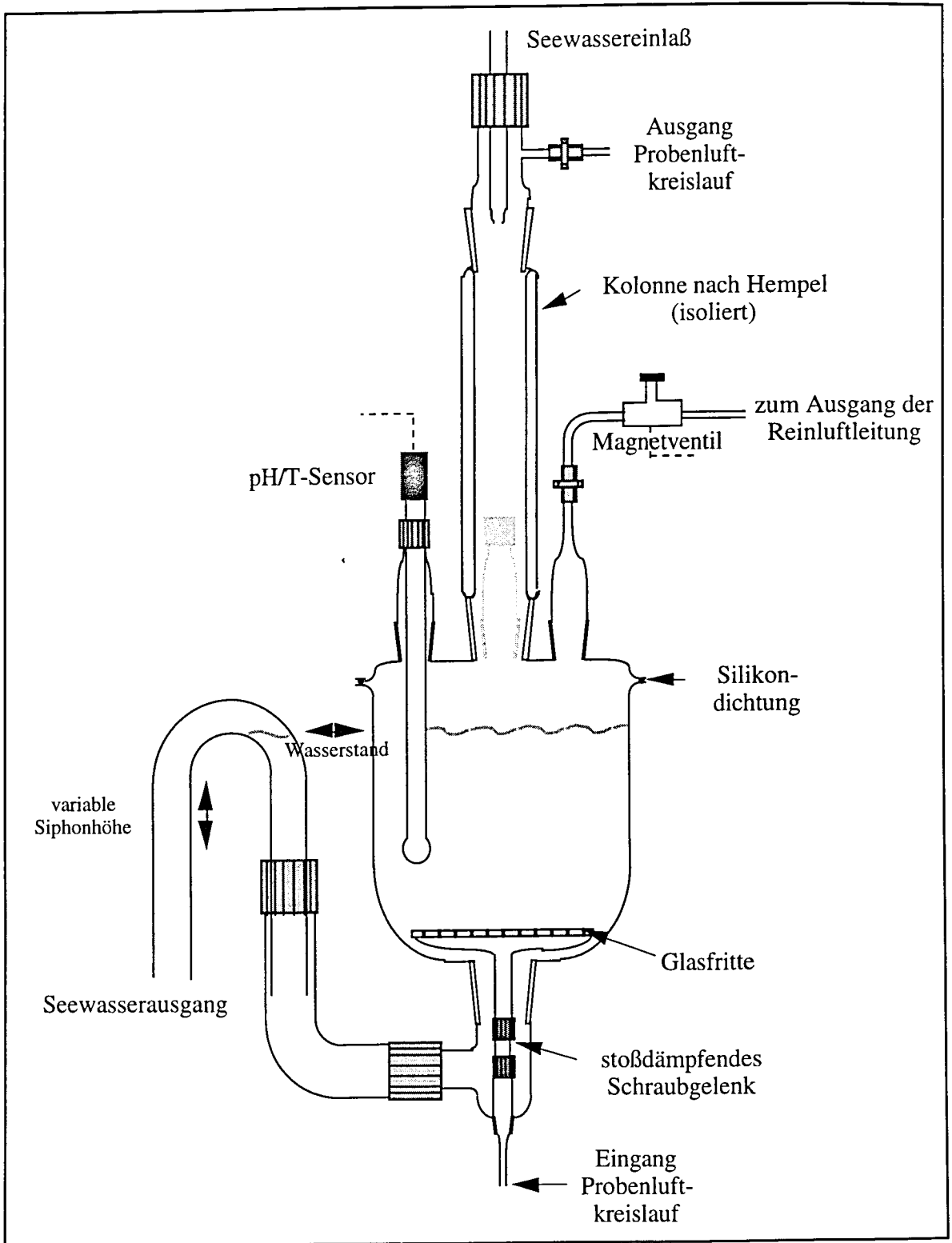


Abb. 4.6: Schematische Darstellung der Austauschammer des Meßsystems.

Der Meerwasserausgang ist über eine Schraubdichtung mit einem aus einem gewinkelten und einem U-Rohr bestehenden Siphonsystem verbunden. Die Höhenverstellbarkeit des Siphons ermöglicht eine Kontrolle des Gasvolumens in der Kammer. Hierdurch ist die Trägheit (response time) des Equilibrationsprozesses (\Rightarrow Kap. 4.2.4) beeinflussbar. In Verbindung mit der Benutzung des Septumports kann daher im Falle von sehr schnellen Änderungen der Oberflächenkonzentrationen durch manuelle Probenentnahme und die Verringerung des Gasvolumens die zeitliche Auflösung verbessert werden.

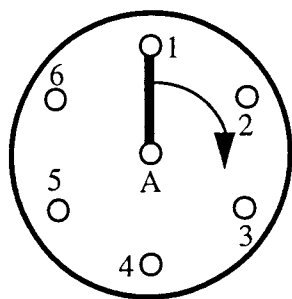
Der Meerwasserzufluß ist zwischen null und sechs l min^{-1} (Rückstaugrenze der Kolonne) frei wählbar; während der Meßkampagnen (Kapitel 5-7) wurde ein Volumenstrom von 3 l min^{-1} verwendet. Das Wasser fließt laminar an den Wänden der Kolonne entlang und nach einer kurzen Verweilzeit über den Siphon ab. Die zirkulierende Luft wird durch die Öffnungen der Glasfritte dispergiert, durchquert den im Planflanschtopf gesammelten Wasserkörper und verläßt am Kopf der Kolonne direkt neben dem Meerwassereinlaß den Austauschraum. Der Gasfluß wurde auf 1.4 l min^{-1} eingeregelt. Die mittlere Verweilzeit des Gases pro Umlauf bzw. des Meerwassers im System ist jeweils durch den Quotienten aus Volumen der Phase und dem Volumenstrom gegeben. Bei einer in der Regel verwendeten Volumenverteilung von etwa 1.8 l Wasservolumen und 0.8 l Gasvolumen errechnet sie sich zu jeweils etwa 35 s .

Die Druckausgleichsleitung ist erforderlich, um den Verlust von Gas bei der Probennahme oder durch Luftblasen, die mit dem Wasser die Austauschammer verlassen, zu kompensieren. Außer direkt nach der Probennahme ist der Fluß durch die Leitung vernachlässigbar klein. Das installierte Magnetventil ist nur während der Probennahme geschlossen, um das direkte Nachfließen von Luft als Folge der Gasentnahme zu unterbinden. Auf die Entnahme des Probenvolumens ($\sim 90 \text{ ml}$, vgl. Kap. 4.2.3.3) reagiert der geschlossene Equilibrator mit einem leichten Anstieg des Wasserstands. Nach Probennahme wird das Ventil wieder geöffnet und die fehlende Gasmenge durch die Druckausgleichsleitung in etwa 60 s ersetzt.

4.2.3.2 Automatisierte Probennahme

Ventilbelegung des Selektionsventils

Das Selektionsventil verfügt über sechs Eingänge und einen Ausgang. Die Eingänge 1 - 4 sind mit der Überdruckseite der Reinfluftleitung (1), der Überdruckleitung des Equilibratorluftkreislaufs (2) sowie mit den Ausgängen der Druckregler der Eichgase (3) (4) verbunden. Alle Eingangsdrücke sind auf einen Überdruck von 500 mbar justiert. Der fünfte Eingang des Selektionsventils bleibt in jedem Fall unbelegt.



- A Ausgang zu Trockenrohr und 10-Port-Ventil
 1 Eingang der atmosphärischen Probe (Atm)
 2 Eingang der Luftprobe des Equilibrators (W)
 3 Eingang Eichgas 1 (EG1)
 4 Eingang Eichgas 2 (EG2)
 5 nicht belegter Port
 6 nicht belegter Port (frei verfügbar)

Abb. 4.7: Belegung des Selektionsventils

Trocknung

Der Ausgang des Ventils ist über einen Durchflußmesser und das Trockenrohr mit der Ventilposition 9, d.h. mit dem Probeneingang des 10-Port-Ventils verbunden, das wegen der erforderlichen Thermostatisierung im Innenraum des Gaschromatographen installiert ist. Das gesamte Totvolumen beträgt etwa 18 ml. Als Trockenmittel wird ein auf inertem Trägermaterial aufgetragenes Phosphorpentoxid verwendet (Sicapent[®] mit Indikator). P₂O₅ wurde schon mehrfach als Trocknungsmittel in der Methanalytik eingesetzt [Bange, 1994b]; [Butler, 1988]; [Bates et al., 1993]. Unter Aufnahme von Wasser bildet sich Phosphorsäure. Die für ein bei der CO₂-Analytik verwendetes Trockenmittel notwendige Bedingung, sauer zu reagieren, ist erfüllt.

Belegung des 10-Port-Ventils

Während des Füllvorgangs (Abb. 4.8 b) sind die Probenschleifen für die Methan- und pCO₂-Bestimmung in Reihe geschaltet, was die Gasmenge minimiert, die für das Durchspülen der Apparatur erforderlich ist. Die Trägergase werden direkt auf die jeweils entsprechenden Säulen geleitet. Das Selektionsventil schaltet acht Sekunden vor Umschalten des 10-Port-Ventils in die unbelegte Position 5. Dieses ermöglicht eine Druck- und Temperaturanpassung des Probenvolumens auf Außendruck und Innentemperatur des Gaschromatographen. Am Probenausgang des 10-Port-Ventils ist eine 1.2 m lange 1/8' Edelstahlleitung installiert, um die Diffusion von Außenluft in die Probenschleife während dieser Phase zu verhindern. Bei Umschalten des 10-Port-Ventils (Abb. 4.8a) befinden sich die Probenschleifen nicht mehr in Reihe. Der Inhalt der kleineren Probenschleife wird mit Wasserstoff als Trägergas auf eine 4 m lange 1/8' gepackte Säule (Porapak QS) aufgebracht.

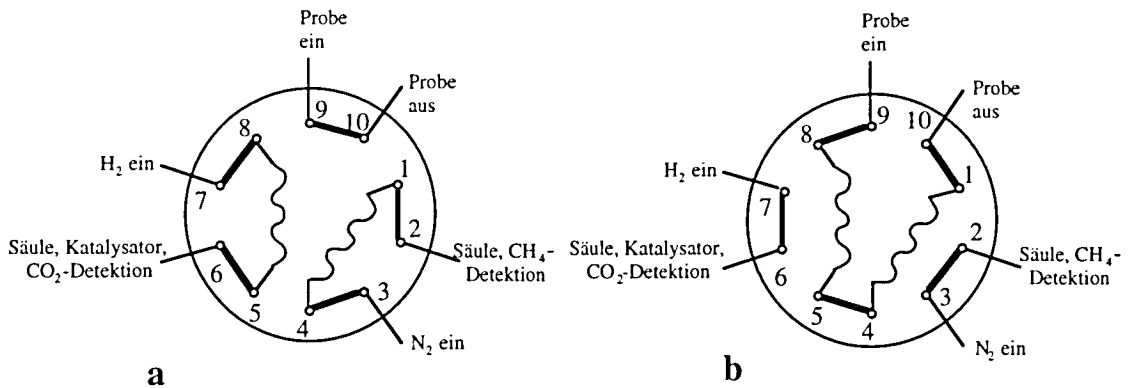


Abb. 4.8 Belegung des 10-Port-Ventils.

Die Belegung des 10-Port-Ventils ist wie folgt:

- | | |
|---|--|
| 1 Probenschleife CH ₄ (~2ml) | 6 Säule, Reduktion, CO ₂ -Detektion |
| 2 Säule und CH ₄ -Detektion | 7 Wasserstoffeingang |
| 3 Stickstoffeingang | 8 Probenschleife CO ₂ |
| 4 Probenschleife CH ₄ | 9 Probeneingang |
| 5 Probenschleife CO ₂ (~0.5ml) | 10 Probenausgang mit "Diffusion coil" |

Nach Isolierung des CO₂-Peaks wird das CO₂ an einem Ni-Katalysator bei einer Temperatur von 380°C zu Methan reduziert und dieses am FID detektiert. Die große Probenschleife wird mit Stickstoff als Trägergas auf eine 2 m lange 1/4' gepackte Säule (Porapak QS) aufgetragen und nach der Trennung am FID nachgewiesen.

4.2.3.3 Detektionssystem

Die gaschromatographische Bestimmung [Swinnerton et al., 1962] mittels eines Flammenionisationsdetektors [Swinnerton & Linnenbom, 1967] stellt nach wie vor die am häufigsten angewendete Nachweismethode für Methan dar. Die weltweite Überwachung des atmosphärischen Methangehalts [Dlugokencky et al., 1994; Steele et al., 1992] sowie nahezu alle Untersuchungen im marinen Bereich werden unter Anwendung dieses Verfahrens durchgeführt. Flammenionisationsdetektoren reagieren über mehrere Größenordnungen linear auf die untersuchte Methanmenge. Zwar ist aufgrund der Absorptionsbande im Infrarotbereich (7.66 µm) auch eine laserspektroskopische Detektion möglich [Wernecke et al., 1994], die bei der Wasser- und Luftanalytik auftretenden Konzentrationen im ppmV-Bereich stellen aber extreme Anforderungen an die Länge und optische Qualität der Meßzelle. Halbleiterdetektoren, die selektiv auf Methan ansprechen, werden zur Kontrolle von Gasanlagen in geschlossenen Räumen eingesetzt. Ihre Empfindlichkeit liegt aber zur Zeit um mehrere Größenordnungen unterhalb der Nachweisgrenze, die mit der Gaschromatographie erreicht werden kann.

CO₂ ist zwar mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor im Prinzip direkt nachweisbar, die Detektion am FID nach Reduktion zu Methan ist aber erheblich genauer und empfindlicher. Eine Reproduzierbarkeit der Messungen \ll 1ppm ist erreichbar [Weiss, 1981]. Für die pCO₂-Messung steht neben der Gaschromatographie mit der spektroskopischen Bestimmung im Infrarotbereich ein zweites hochgenaues Detektionsverfahren zur Verfügung. IR-Spektrometer, die nur für die CO₂-Messung entwickelt sind, sind kommerziell erhältlich. Das Verfahren hat den Vorteil, als nicht verbrauchendes Analyseverfahren vollkontinuierlich Daten aufnehmen zu können. Alle Systeme zur direkten Bestimmung des Partialdrucks von CO₂ in Meerwasser arbeiten nach einem dieser beiden Verfahren.

Im Falle dieser Arbeit stand der Aufbau eines Meßsystems für die Methananalytik im Vordergrund und legte damit auch das Meßverfahren für pCO₂ fest.

4.2.3.4 Steuerung durch den Integrator und Ablauf der Messung

Die Steuerung der automatischen Probennahme wird durch ein im Arbeitsspeicher des Chromatopac CR6A-Integrators implementiertes Basic Programm (Anhang 4) gewährleistet. Der Integrator ist mit einer I/O-Interface-Karte ausgestattet, über welche das Selektionsventil sowie das Magnetventil gesteuert wird. Das 10-Port-Ventil wird innerhalb des Zeitprogramms des Gaschromatographen geschaltet. Das Ergebnis der Integration wird über die RS-232C-Schnittstelle an den Computer übermittelt.

Der Integrator wählt über den I/O-Port die vorgegebene Ventilposition des Selektionsventils an und übermittelt das Startsignal an den Gaschromatographen. Nur im Falle der Messung einer equilibrierten Probe wird gleichzeitig das Magnetventil an der Druckausgleichsleitung der Austauschammer geschlossen. Mit dem Start des Zeitprogramms des Chromatographen wird das 10-Port-Ventil in die Position **b** (Abb. 4.8) geschaltet (Event -92). Der Vordruck der gewählten Gasleitung treibt das zu untersuchende Gas durch die Probenschleife, wobei durch den Flußregler ein Volumenstrom von 4 l h⁻¹ eingestellt ist. Nach 80 s (entsprechend einem Volumendurchsatz von 90 ml) wird das Selektionsventil in die nicht belegte Position 5 geschaltet und gegebenenfalls das Magnetventil wieder geöffnet. Das Rückschalten des 10-Port-Ventils in die Position **a** (Event 92) erfolgt 8 s später, was gewährleistet, daß die Gastemperatur in den Probenschleifen mit der Innentemperatur des Gaschromatographen ins Gleichgewicht kommen kann und die Druckrelaxation beendet ist. Innerhalb des Zeitprogramms des Gaschromatographen erfolgt eine Änderung des Empfindlichkeitsbereichs (Range 1 => Range 0) zwischen der Detektion des CO₂- und des Methanpeaks, um der unterschiedlichen

Größenordnung der Konzentrationen der Gase gerecht zu werden. Nach neun Minuten ist die Meßroutine beendet; das Ergebnis der Integration wird an den Computer ausgegeben (optional) und die nächste Messung beginnt.

Die Sequenz, in welcher die Gase gemessen werden, ist frei wählbar. In der Regel wurde ein Zyklus aus acht Messungen in der Reihenfolge EG1-W-Atm-W-EG2-W-Atm-W (=>Ventilbelegung des Selektionsventils) verwendet, wodurch eine Frequenz der Oberflächenmessung von 20 min und der atmosphärischen Messung von 40 min bedingt ist.

4.2.3.5 Datenerfassung unter Windows

Die Datenerfassung wird durch ein Programm zur Aufnahme der Daten von Integrator und pH-Meter von T. Viergutz gewährleistet [Viergutz, 1995]. Das Programm "GEOMAR CO₂-Programm" läuft unter Windows 3.1 oder 3.1.1. Dieses gewährleistet die Nutzbarkeit des Rechners für andere Aufgaben (z.B. Auswertung der Daten in Tabellenkalkulationsprogrammen, Verfassen des Fahrtberichts etc.). Es werden folgende Daten übergeben:

- pH- und Temperaturmeßwerte des pH-Meters, die über die serielle Schnittstelle COM 1 eingelesen werden
- Reportnummer des Integrationsreports, Ventilposition des Selektionsventils sowie die integrierten Flächen unter den CO₂- (Area 1) und CH₄-Peaks (Area 2), die an COM 2 ausgegeben werden.

Die Daten werden mit der internen Rechnerzeit abgespeichert, so daß nur diese gegenüber der Zeit des Schiffssystems abgeglichen werden muß, um eine Zeitdifferenz zwischen den schiffsseitig abgespeicherten Daten (Position, meteorologische Daten, Thermosalinograph) und den pCO₂- und CH₄-Daten zu verhindern.

Der Datenfile besteht aus einer Mischung von Kurzzeilen, die nur Datum, Zeit, Temperatur und pH-Werte enthalten, und Langzeilen, welche folgende Parameter enthalten:

-Datum , Zeit zu Beginn der gaschromatographischen Routine (d.h. zu Beginn der Füllung der Probenschleifen)

pH, Tw (Mittelwert) Temperatur- und pH-Mittelwert der Zeit zwischen der letzten und der aktuellen gaschromatographischen Messung; maximal der letzten 12 abgespeicherten Werte

ReportNr, Port, Area 1, Area 2

Das Speicherformat ist ein kommaseparierter ASCII-File, der mit jedem gängigen Tabellenkalkulationsprogramm bearbeitet werden kann. Die Ergebnisse der Messungen von Port 1, Port 2 und Port 3-5 werden durch Versatz um 2 Kommata in unterschiedliche Spalten geschrieben. Es existiert eine ausführliche Dokumentation des Programms [Viergutz, 1995]. Ein Auszug aus einem Datenfile ist im Anhang (5) wiedergegeben.

4.2.4 Leistungsfähigkeit des Systems

Reproduzierbarkeit der Messungen

Zur Ermittlung der Reproduzierbarkeit der Messungen wurde ein Eichgas mit 1.96 ± 0.04 ppmV CH₄ und 361.07 ± 0.08 ppmV CO₂ in natürlicher Luft 20-fach gemessen. Das gewählte Eichgas weist somit in guter Näherung eine atmosphärische Zusammensetzung auf. Die Messung erfolgte unmittelbar vor Beginn der Expedition Belgica 95/6 an Bord. Luftdruckschwankungen in diesem Zeitraum waren < 1 mbar. Das Ergebnis zeigte eine Standardabweichung von 0.0255 ppmV (1.3 %) für Methan und von 0.898 ppmV (0.24 %) für CO₂. Die Reproduzierbarkeit der Messungen kann sich bei schwerer See leicht verschlechtern, was im Wesentlichen auf die Stabilität der Flamme des Flammenionisationsdetektors zurückzuführen ist. Dennoch arbeitet das System auch unter extremen Seebedingungen verlässlich.

Zeitkonstante der Austauschammer

Die Trägheit, mit der sich die Zusammensetzung der equilibrierten Luft in der Austauschammer an eine geänderte Zusammensetzung des Wassers angleicht, ist eine wichtige Kenngröße des Systems. Sie legt die maximale zeitliche Auflösung fest. Im Prinzip geht hier die Trägheit von zwei Prozessen ein - die der Verdrängung des in der Austauschammer befindlichen Wassers durch das neu hineinströmende sowie die Gleichgewichtseinstellung zwischen Gas- und Wasserphase. Um die Zeitkonstante der Austauschammer zu bestimmen, wurde im Labor ein Stufenexperiment durchgeführt. Hierzu wurden zwei großvolumige Behälter mit Leitungswasser gefüllt und in den Inhalt des einen Behälters für 30 min Stickstoff eingeleitet. Dadurch wurde die Methankonzentration im Wasser eines der Behälter stark erniedrigt. Beide Behälter wurden etwa 2 m oberhalb des Wassereinlasses der Austauschammer positioniert, so daß der Wasserfluß, durch den hydrostatischen Druck getrieben, auch bei zunehmendem Verbrauch des Wasserreservoirs annähernd konstant blieb. Der Zufluß konnte mittels eines 3-Wege-Hahns ohne Zeitverzögerung von einem Reservoir zum anderen umgestellt werden. Die Wasserzufuhr wurde mit einer Schlauchklemme auf 2 l min^{-1}

eingeregelt. Der Siphon wurde so justiert, daß der Wasserstand etwa 3 cm unterhalb der Oberkante des Planflanschbeckers lag, was der unter Bordbedingungen gewählten Einstellung entspricht.

Nachdem zunächst das mit Stickstoff versetzte Wasser durch die Mischkammer geleitet wurde, bis der Methangehalt der Gasproben konstant war, wurde durch Drehen des 3-Wege-Hahns auf das methanreichere Reservoir umgestellt und die Annäherung an das neue Gleichgewicht zeitabhängig verfolgt. Zur Gasentnahme wurde alle 20 Sekunden durch den Septumport eine Probe von 1 ml entnommen und auf seinen Methanmolenbruch untersucht. Nach Erreichen des neuen Gleichgewichts wurde ein zweites Mal zwischen den Reservoiren umgestellt und während des Rückgangs in den alten Zustand erneut die zeitliche Änderung des Methangehalts der Gasphase in der Austauschammer bestimmt. Aus den Methanmolenbrüchen wurden die entsprechenden Methanpartialdrücke errechnet. Das Ergebnis ist in Abb. 4.9 dargestellt.

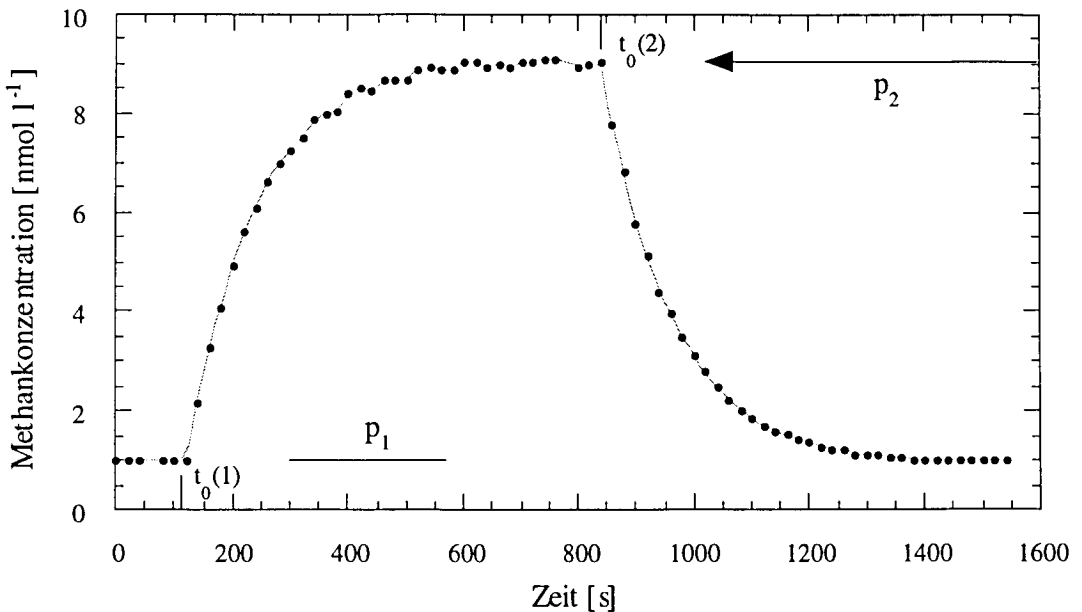


Abb. 4.9: Entwicklung des Methanpartialdrucks in der Gasphase der Mischkammer während des Stufenexperimentes zur Ermittlung der Zeitkonstanten. Mit Pfeilen gekennzeichnet sind die Zeitpunkte, zu denen zwischen den Reservoiren umgestellt wurde (t_0), sowie die mit dem Methangehalt der Reservoirie im Gleichgewicht stehende Partialdrücke der Gasphase (p_1, p_2).

Der Partialdruck für Methan zu Beginn des Experimentes entspricht dem Gleichgewicht mit der Methankonzentration in Reservoir 1 (p_1). Sobald das Wasserreservoir gewechselt wird ($t=t_0$), beginnt der Methangehalt der Gasphase sich dem Gleichgewichtspartialdruck mit der Lösung 2 (p_2) anzunähern. Die Geschwindigkeit der Annäherung des momentanen Partialdrucks (p)

sollte von dem Ausmaß des Ungleichgewichts und der Effizienz des Gasaustauschs in der Kammer abhängen und damit einem Zeitgesetz erster Ordnung folgen:

$$\frac{dp_t}{dt} = -k (p_t - p_2) \quad (\text{Gl. 4.9})$$

Hierin ist die Konstante k der Reziprokwert der Zeitkonstanten τ der Mischkammer, ein Maß für die Trägheit, mit dem das System auf eine Änderung der Konzentration des gelösten Gases in der Wasserphase reagiert. Mit der Randbedingung, daß zum Zeitpunkt t_0 die Gasphase wegen des Gleichgewichts mit der Lösung 1 den Partialdruck p_1 besitzt, ergibt die Integration:

$$p_t = p_2 + (p_1 - p_2) \cdot e^{-t/\tau} \quad (\text{Gl. 4.10})$$

Zur Ermittlung der Zeitkonstante der Mischungskammer bietet sich die Umformung zu

$$-\ln\left(\frac{p_t - p_2}{p_1 - p_2}\right) = \frac{1}{\tau} \cdot t \quad (\text{Gl. 4.11})$$

an, in welcher die Zeitkonstante der Mischungskammer aus der Steigung abzuleiten ist (Abb. 4.10).

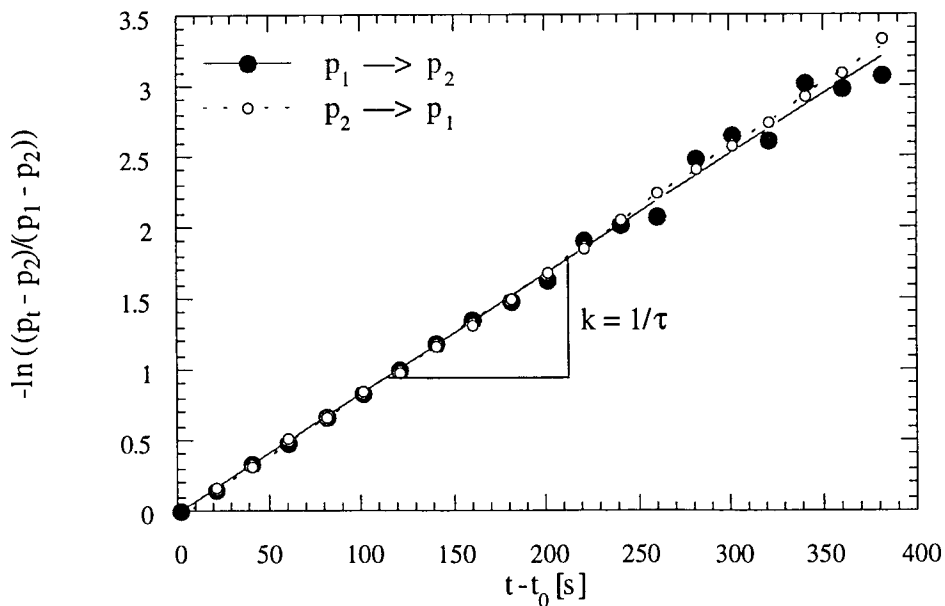


Abb. 4.10: Auftragung zur Ermittlung der Zeitkonstanten der Mischkammer nach Gl. 4.11 für beide Phasen des Stufenexperiments.

Der lineare Verlauf der Auftragung bestätigt die Annahme der Kinetik erster Ordnung. Die Zeitkonstante für Zu- und Abnahme der Methankonzentration sollte identisch sein. Aus den beiden Telexperimente ($p_1 \rightarrow p_2$; $p_2 \rightarrow p_1$) leitet sich eine Zeitkonstante von 118 s bzw.

115 s ab, was im Rahmen der Genauigkeit des Experimentes die Übereinstimmung für Zu- und Abnahme bestätigt.

Die ermittelte Zeitkonstante von knapp 2 min ist auch eine gasspezifische Größe. Die Ähnlichkeit der Schmidtzahlen von Methan und Kohlendioxid läßt aber ähnliche Zeitkonstanten für beide Gase erwarten. Im Falle einer sehr starken Änderung des Methangehalts kann wegen der geringen Löslichkeit die maximal pro Zeiteinheit mit dem Wasser transportierbare Methanmenge die Trägheit des Prozesses limitieren. Wegen der höheren Löslichkeit von Kohlendioxid ist eine solche Limitierung hier nicht gegeben.

5. Methan in der Nordsee: Verteilung in der Wassersäule und Austausch mit der Atmosphäre

5.1 Hydrographie

Die Nordsee ist als Schelfmeer für die nordeuropäischen Staaten von zentraler ökologischer und ökonomischer Bedeutung [Sündermann, 1994]. Ihre mittlere Tiefe beträgt 74 m, die Fläche 575300 km² und das Volumen 42300 km³, wobei nach Übereinkunft das Skagerrak der Nordsee zugerechnet wird [ICES, 1983]. Die Nordsee kann als eine Mischkammer angesehen werden, in der Süßwasser aus Flußeinträgen, entweder direkt oder über den Austausch mit der Beltsee, in die Nordsee gelangt und dort mit Wasser ozeanischen Ursprunges vermischt wird. Der Süßwassereintrag in Nord- u. Ostsee macht mehr als 2 % des globalen Run-Offs aus [Otto et al., 1990].

Die gemittelte, großflächige Zirkulation der Nordsee wird von der vorherrschenden Westwinddrift, der M₂-Tide und den morphologischen Randbedingungen bestimmt. Hierzu gehören der allgemeine Anstieg des Meeresbodens von Nord nach Süd und die Störungen durch die Doggerbank und die Norwegische Rinne. Eine zyklonale Restströmung beherrscht die Zirkulation. Wassermassen atlantischen Ursprungs (Fair-Isle-Current, Shetland flow) werden entlang der britischen Küste südwärts und, unter Aufnahme des Zustroms atlantischen Wassers durch die Straße von Dover, entlang der niederländischen, deutschen und dänischen Küsten nord- bzw. nordostwärts geführt [Kautsky, 1973 & 1985]. Hierbei erfolgt die Aufnahme der Flußeinträge von den britischen Inseln und dem westeuropäischen Kontinent. Zusammen mit dem durch den Norwegischen Kanal einströmenden Nordatlantikwasser, nach Passieren einer Schleife im Skagerrak und vermischt mit Wasser aus der Beltsee, verläßt dieses Wasser als Norwegischer Küstenstrom wieder die Nordsee. Die Wege des Wassermassentransports sind auf der Grundlage von Radiotracer-Untersuchungen ermittelt worden und in Abb. 5.1 dargestellt [Kautsky, 1985]. Hierbei ist zu beachten, daß die vor allem durch das veränderliche Windfeld verursachte Variabilität so groß ist, daß Abweichungen von diesem generellen Strömungsbild die Regel sind [Schirmer et al., 1994] [Pohlmann & Puls, 1994].

Bei der Betrachtung des vertikalen Transports in der Wassersäule muß im Bereich der Nordsee beachtet werden, daß sowohl Gebiete mit Schichtung in den Sommermonaten als auch ganzjährig vertikal vollständig durchmischte Regionen vorhanden sind.

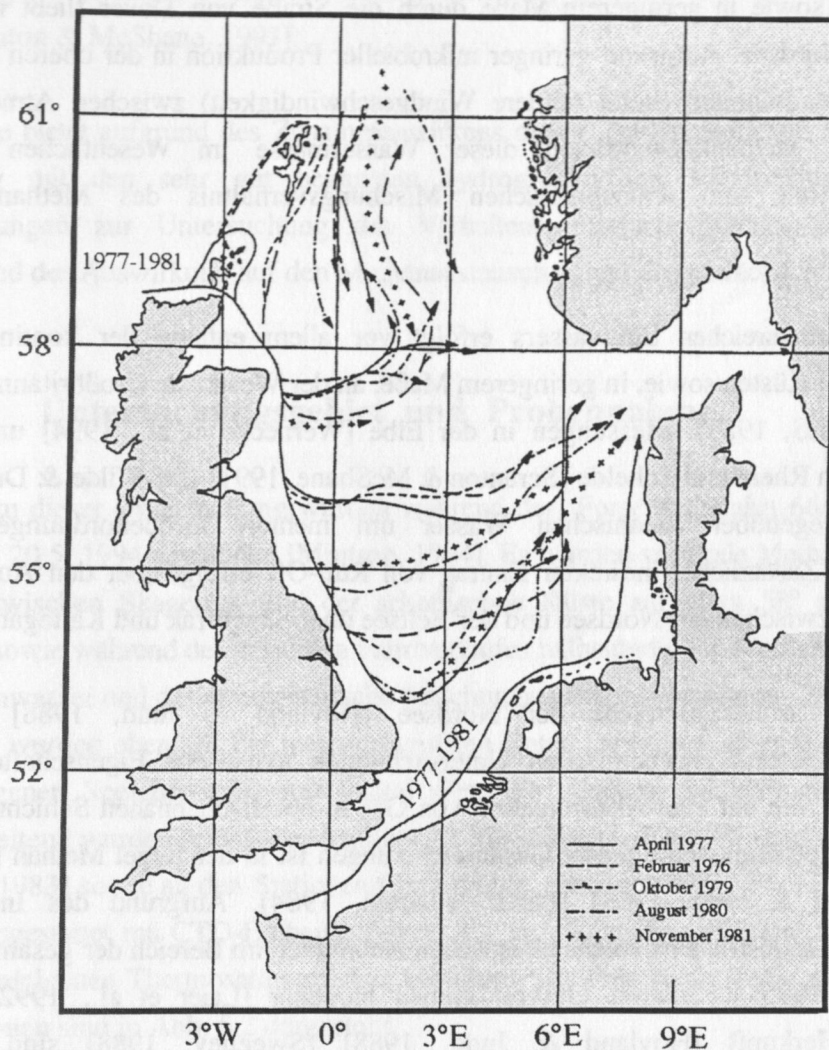


Abb. 5.1: Hauptwege des Wassertransports in der Nordsee ("mean flow"), ermittelt aus der Untersuchung der Verteilung von ^{137}Cs und ^{90}Sr in mehreren aufeinanderfolgenden Jahren. Die abgeleiteten Transportwege bleiben über den vierjährigen Untersuchungszeitraum sehr stabil und dokumentieren eine zyklonale Residualströmung [nach Kautsky, 1985].

5.2 Quellen marinen Methans in der Nordsee

Mehrere verschiedene Quellen beeinflussen die Verteilung von Methan im Bereich der Nordsee. Durch den Zustrom nordatlantischen Oberflächenwassers durch den Fair-Isle-Current und den Shetland Flow sowie in geringerem Maße durch die Straße von Dover fließt methanarmes Wasser in die Nordsee. Aufgrund geringer mikrobieller Produktion in der oberen Wassersäule und hoher Austauschraten (hohe mittlere Windgeschwindigkeit) zwischen Atmosphäre und Ozean ist die Methankonzentration dieser Wassermasse im Wesentlichen durch das Gleichgewicht mit dem atmosphärischen Mischungsverhältnis des Methans bestimmt (=> Kap. 6).

Ein Eintrag methanreichen Süßwassers erfolgt vor allem entlang der kontinentalen und skandinavischen Küsten sowie, in geringerem Maße, an der Westküste Großbritanniens [Otto et al., 1990], [ICES, 1983]. Messungen in der Elbe [Wernecke et al., 1994] und nahe den Mündungen von Rhein und Schelde [Scranton & McShane, 1991] [De Wilde & Duyzer, 1995] belegen die gegenüber ozeanischen Wasser um mehrere Größenordnungen erhöhten Methangehalte. Zusätzlicher indirekter Eintrag von Run-Off erfolgt über den Austausch von Wassermassen zwischen der Nordsee und der Beltsee über Skagerrak und Kattegat.

Die Sedimente großer Bereiche der Nordsee [Hovland & Judd, 1988] zeigen bei geophysikalischen und geochemischen Untersuchungen akustische Eigenschaften [Judd & Hovland, 1992], die auf eine Akkumulation von Gas in oberflächennahen Schichten schließen lassen. Die Hauptkomponente dieser Gasanreicherungen ist in der Regel Methan [Laier et al., 1992] [Hovland & Judd, 1988] [Faber & Stahl, 1984]. Aufgrund des Interesses der erdölfördernden Industrie sind solche akustischen Anomalien im Bereich der gesamten Nordsee kartiert [OPL, 1995]. Sowohl Gasvorkommen biogener [Laier et al., 1992] als auch thermogener Herkunft [Hovland & Judd, 1988] [Sweeney, 1988] sind in diesem Zusammenhang nachgewiesen worden. In großen Teilen der Nordsee wie auch in Ostsee und Kattegat sind Bodenstrukturen bekannt (z.B. "Pockmarks"), die auf den Austritt methanreicher Gase und Fluide aus dem Sediment hindeuten [Hovland & Thomsen, 1989] [Hovland & Judd, 1988] [Hovland et al., 1987 & 1993] [Jørgensen, 1989 & 1992]. An einigen Lokationen ist der rezente Austritt methanhaltiger Fluide nachgewiesen worden [Hovland & Judd, 1988] [Dando et al., 1991], andere sind in der näheren Vergangenheit nicht oder wenig aktiv. Über einer solchen Fluidaustrittsstelle der nördlichen Nordsee (61° 10,701N, 02° 14.739 E) wurden 25 m über dem Austrittsort noch Methankonzentrationen gemessen, welche die Hintergrundkonzentration um drei Größenordnungen überstiegen [Wernecke et al., 1994]. An einigen wenigen Lokationen ist im Kattegat bei geringen Wassertiefen (< 20m) der direkte

Aufstieg von Gasblasen durch die Wassersäule in die Atmosphäre beobachtet worden [Laier et al., 1992], konnte aber bisher nicht quantifiziert werden.

In flachen Bereichen der Nordsee kann es bei besonderen Wetter- und Gezeitenbedingungen zur Aufwühlung der obersten Sedimentschichten kommen, wodurch Methan freigesetzt werden kann [Scranton & McShane, 1991].

Die Nordsee bietet aufgrund des Zusammenwirkens dieser unterschiedlichen Methanquellen in Verbindung mit den sehr gut bekannten hydrographischen Randbedingungen ideale Voraussetzungen zur Untersuchung des Verhaltens marinen Methans unterschiedlicher Herkunft und der Auswirkung auf den Methanaustausch an der Grenzfläche Wasser-Luft.

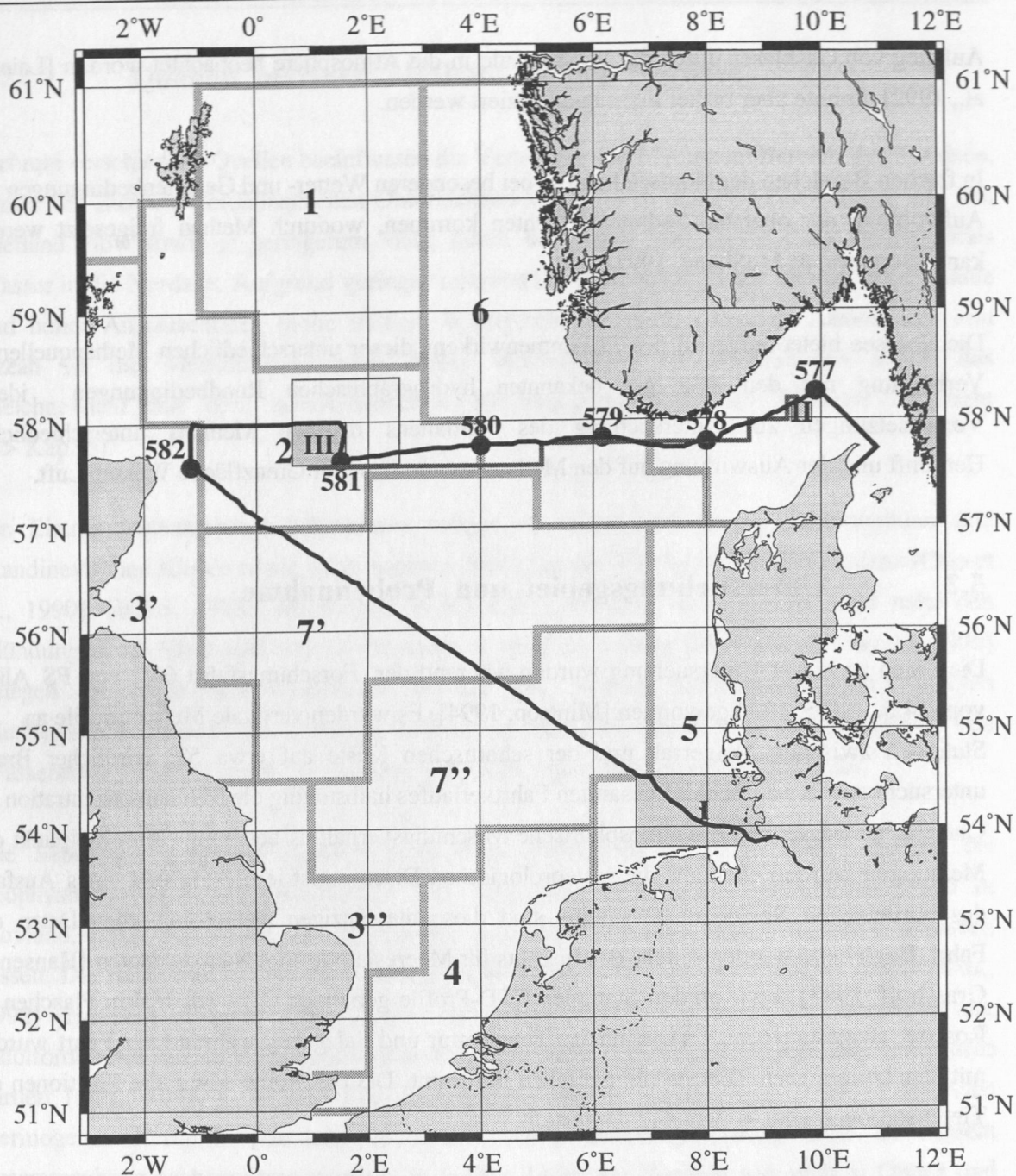
5.3 Untersuchungsgebiet und Probennahme

Die Daten zu dieser Untersuchung wurden während der Forschungsfahrt 66/2 von FS Alkor vom 14.5. - 20.5. 1994 gewonnen [Mintrop, 1994]. Es wurden vertikale Methanprofile an 6 Stationen zwischen Skagerrak und der schottischen Küste auf etwa 58° nördlicher Breite untersucht sowie während des gesamten Fahrtverlaufes halbstündig die Methankonzentration im Oberflächenwasser und das atmosphärische Mischungsverhältnis bestimmt. Zum Zeitpunkt der Messungen wurden ebenfalls die meteorologischen Daten registriert. Aufgrund eines Ausfalls des bordeigenen Speicherungssystems sind diese die einzigen meteorologischen Daten der Fahrt. Begleitend wurden seitens des Instituts für Meereskunde Kiel Nährstoffdaten [Hansen & Grasshoff, 1983] sowie an den Stationen CTD-Profilen gemessen (12 · 10l Niskin-Flaschen an Rosette, ausgestattet mit CTD-Einheit). Temperatur und Salzgehalt während der Fahrt wurden mit dem bordeigenen Thermosalinographen bestimmt. Die Fahrtroute sowie die Positionen der Tiefenstationen sind in Abb. 5.2 dargestellt.

5.4 Meßverfahren und Modellanwendung

5.4.1 Meßverfahren

Die Bestimmung der Methankonzentrationen in der Wassersäule erfolgte sowohl mit der Headspace- wie auch mit der Entgasungstechnik, wie in Kap. 4.1 beschrieben. Es liegt ein kompletter doppelter Datensatz vor.



- Unterteilung der Nordsee nach ICES (1983)
- Fahrtverlauf mit Stationspositionen
- Schnitt des Methan- und Wassermassentransportes (5.6.2)

Im Text gesondert diskutierte Gebiete:

- I** Methaneintrag durch die Elbe (Kap. 5.6.1)
- II** Nat. Gasaustritt im Skaggeiak (Kap. 5.6.2)
- III** Anthropogen verursachter Austritt methanhaltiger Gase (5.6.3)

Abb. 5.2: Fahrtverlauf der Forschungsfahrt Alkor 66/2. Eingezeichnet sind die sechs Positionen der Tiefenprofile sowie Gebiete, die in der Diskussion detailliert behandelt werden.

Während der Fahrt wurde das neu entwickelte Equilibrationssystem zum ersten Mal unter Bordbedingungen eingesetzt. Zu diesem Zeitpunkt wies der Geräteaufbau gegenüber der in Kapitel 4.2 beschriebenen Endversion des analytischen Aufbaus noch starke Unterschiede auf. Die zusätzlichen Elemente zur Gewährleistung der automatischen Probennahme waren noch nicht installiert. Im oberen Teil des Systems wurde eine Vigreuxkolonne anstelle der Hempelkolonne verwendet, die zwar die Oberfläche stärker vergrößert als die Kolonne nach Hempel, aufgrund eines möglichen Rückstaus des Wassers aber den Wasserfluß auf zwei Liter pro Minute limitierte. Die Diffusionsschleife war direkt mit dem Glasstutzen verbunden. Die Temperatur im System wurde mit Hilfe eines herkömmlichen Quecksilberthermometers bestimmt, das gegen die Temperatursonde des bordeigenen Thermosalinographen abgeglichen war. Die Gasproben (1 ml) wurden mit einer gasdichten Spritze durch den Septumport entnommen und ungetrocknet in den Gaschromatographen (hier Shimadzu GC mini 8) injiziert. Die atmosphärischen Proben wurden in gleicher Weise auf der Überdruckseite der Pumpe entnommen, wozu ein Glasgefäß mit Septumport in der Luftleitung installiert wurde. Weitere zwei Meter PE-Leitung hinter dem Port verhinderten Diffusion von Laborluft in das Probengefäß. Die Messungen der Proben aus Equilibrationssystem und Luftleitung erfolgten halbstündig mit einem zeitlichen Versatz von drei Minuten, was der Laufzeit im Gaschromatographen entspricht. Insgesamt wurden 252 Wasserproben und 240 atmosphärische Proben untersucht. Für alle Berechnungen und Korrekturen wurden die Bunsenkoeffizienten für ungetrocknete Gasproben [Wiesenburg & Guinasso, 1979] verwendet.

5.4.2 Modellanwendung

Zur Interpretation der Meßergebnisse wurden Modellläufe mit einem 3D-numerischen Zirkulationsmodell der Nordsee durchgeführt. Das Modell, implementiert am Institut für Meereskunde in Hamburg, hat eine Auflösung von 12' x 20' (Breite x Länge). Die Modellregion erstreckt sich von 5°W bis 14°O und von 49°N bis 61.5°N. Vertikal verfügt das Modell über 19 Tiefenschichten, deren untere Grenzen in Tiefen von 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 60, 75, 100, 150, 200, 250, 350, 600 und 1000 m liegen. Das Modell wird von einem großskaligeren 2D-Zirkulationsmodell des Nordatlantiks sowie von der Windstreßverteilung angetrieben. Letztere wird aus Luftdruckdaten mit einer zeitlichen Auflösung von 6 h berechnet. Eine ausführliche Beschreibung des Modells findet sich in Pohlmann [1991], Hainbucher et al. [1987] und Backhaus [1985].

Das Modell ermöglicht unter anderem die Bestimmung des Wassermassentransports in hoher Auflösung, die Simulation der Ausbreitung von Substanzen mit konservativem Verhalten in der Wassersäule sowie die Bestimmung der Ausbreitung einer thermischen Sprungschicht im Bereich der Nordsee.

5.5 Ergebnisse

Abbildung 5.3ab zeigt die Methankonzentrationen im Oberflächenwasser und die mit den gemessenen atmosphärischen Molenbrüchen im Gleichgewicht stehenden Konzentrationen für den Ost-West-Schnitt vom Beginn der Messungen nördlich von Skagen bis zur nordwestlichsten Position des Fahrtverlaufs (Abb. 5.3a) sowie für den Rückweg über Station 582 und unter diagonaler Querung der zentralen Nordsee bis Brunsbüttel (Abb. 5.3b). Zur besseren geographischen Einordnung sind die Meßergebnisse in den Abb. 5.4 und 5.5 in Form in die Karte projizierter Säulendiagramme dargestellt.

Das Oberflächenwasser war bei allen Messungen gegenüber dem gefundenen Partialdruck in der Atmosphäre übersättigt. Der Grad der Übersättigung überstrich hierbei allerdings mit minimal 2.25 % und maximal > 47000 % (entsprechend einer höchsten detektierten Methankonzentration von 1453 nmol l⁻¹) fünf Größenordnungen. Diese enorm hohe Methankonzentration in der oberen Wassersäule wird durch aus dem Meeresboden austretendes Gas an der Position 57° 55' N, 01° 38' E verursacht. Das Gas gelangt hier ohne vollständige Lösung in der Wassersäule trotz Ausbildung einer Thermokline direkt in die Atmosphäre [Fox, 1995]. Bei einer Wassertiefe von 95 m ist dieses die größte Wassertiefe, aus der direktes Entweichen von Methan in die Atmosphäre ohne vollständige Lösung in der Wassersäule bisher beobachtet wurde.

Interessanterweise stellt die Gasaustrittsstelle an dieser Position auch die Ursache der kleinsten im Meßgebiet detektierten Übersättigung dar. Die Methanemission in die Atmosphäre führt zu einer Erhöhung des atmosphärischen Mischungsverhältnisses "downwind". Durch die Koinzidenz einer geringen Konzentration im Oberflächenwasser mit dem leicht erhöhten atmosphärischen Molenbruch wird die minimale Übersättigung verursacht. Die Auswirkung dieser Emission aus dem Boden ("seep") auf die Methankonzentration im Oberflächenwasser sowie eine Abschätzung des Austrags in die Atmosphäre werden in Kap. 5.6.3 und 5.6.4 eingehend diskutiert.

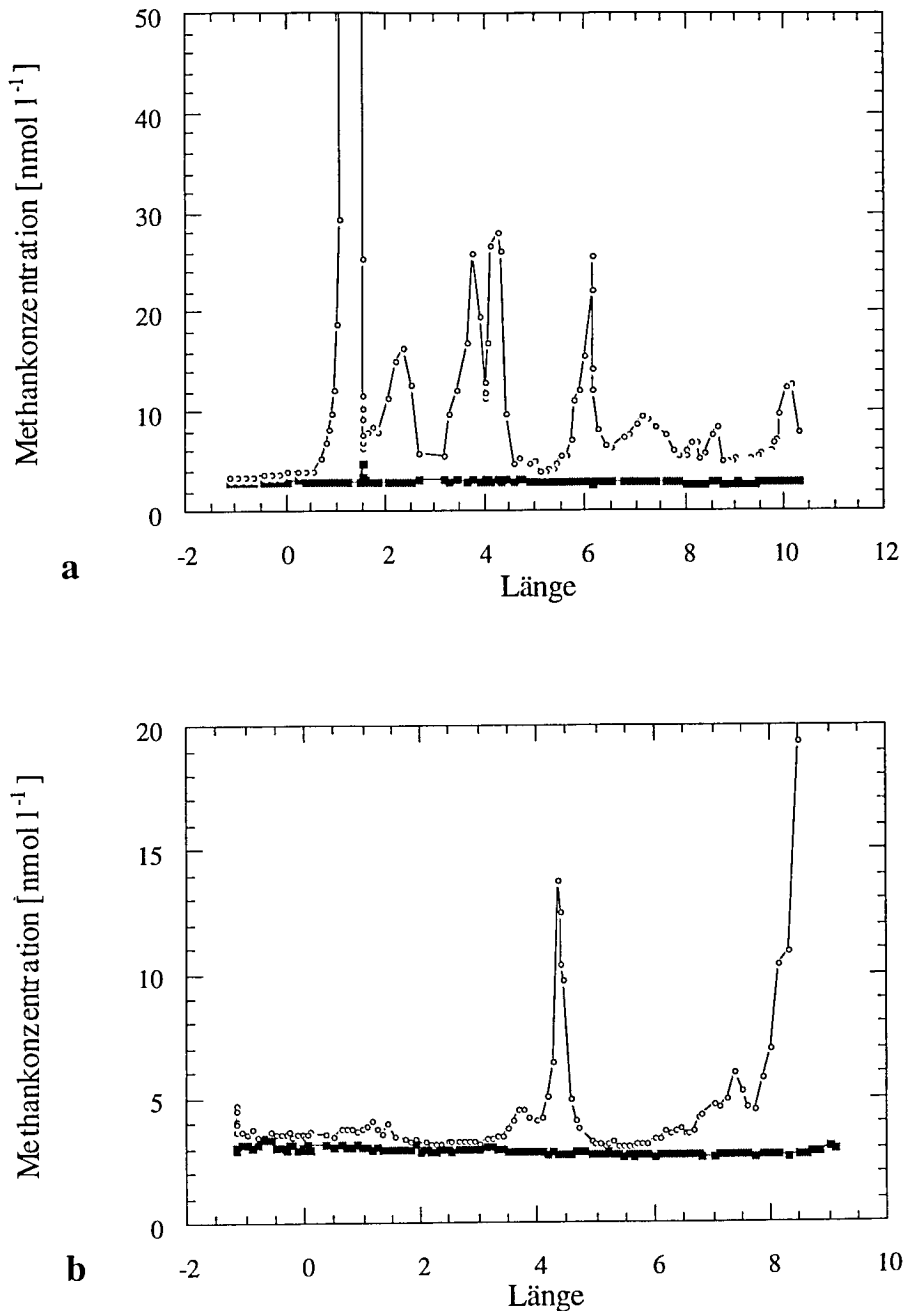


Abb. 5.3: Methankonzentrationen im Oberflächenwasser (offene Kreise) sowie Gleichgewichtskonzentrationen mit dem gemessenen atmosphärischen Mischungsverhältnis (gefüllte Quadrate) für den Ost-West Schnitt nahe 58° N (a) sowie für die diagonale Querung der Nordsee bis Brunsbüttel (b).

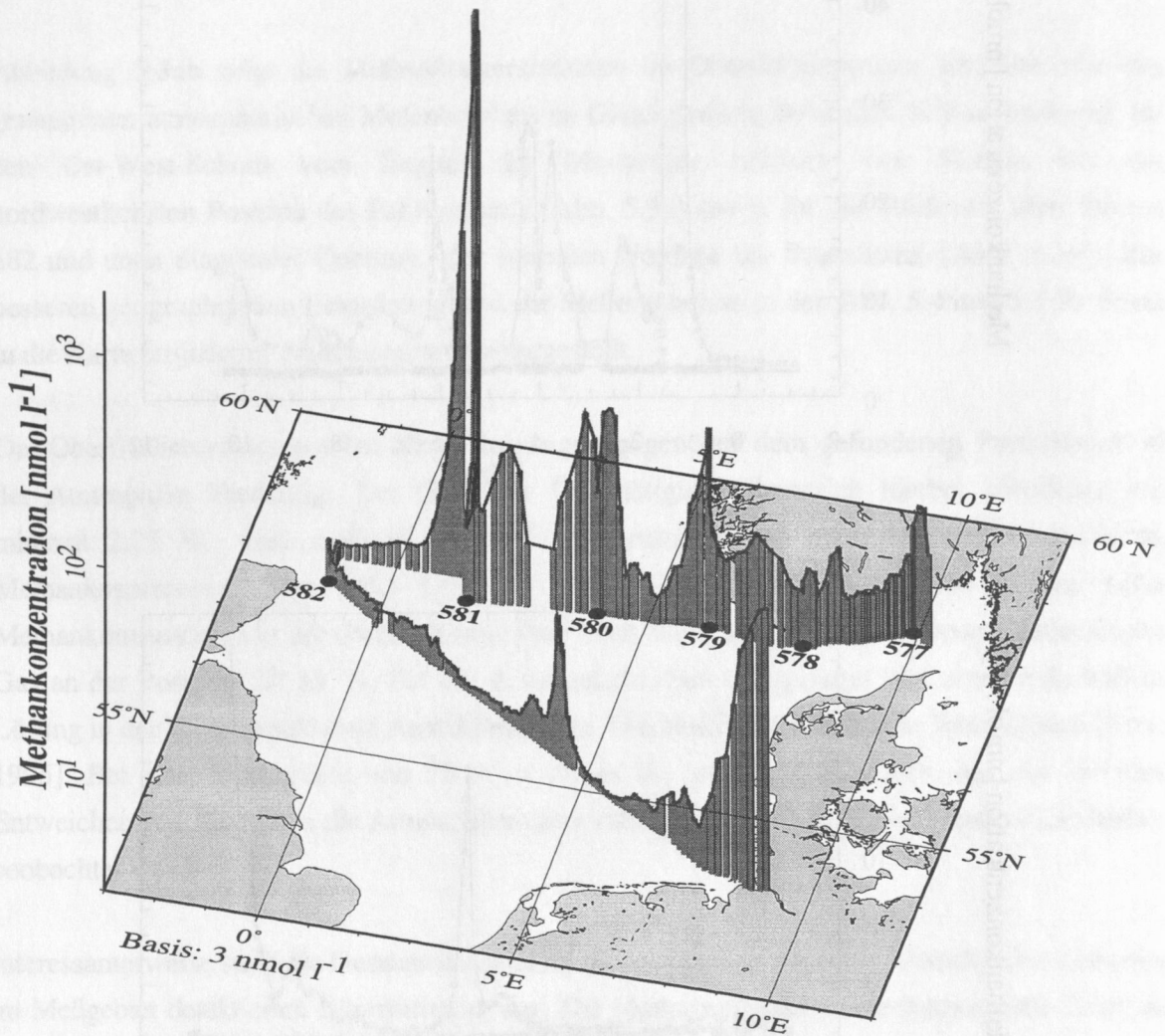


Abb. 5.4: Methankonzentration des Oberflächenwassers entlang der Fahrtroute. Der Fuß eines Histogrammbalkens gibt die Position des Meßwertes an, die Länge des Balkens die Konzentration.
Zu beachten: Logarithmische Auftragung
 Die Karte liegt in der Konzentrationsebene 3 nmol l^{-1} , was in etwa dem Gleichgewicht mit dem atmosphärischen Partialdruck entspricht.

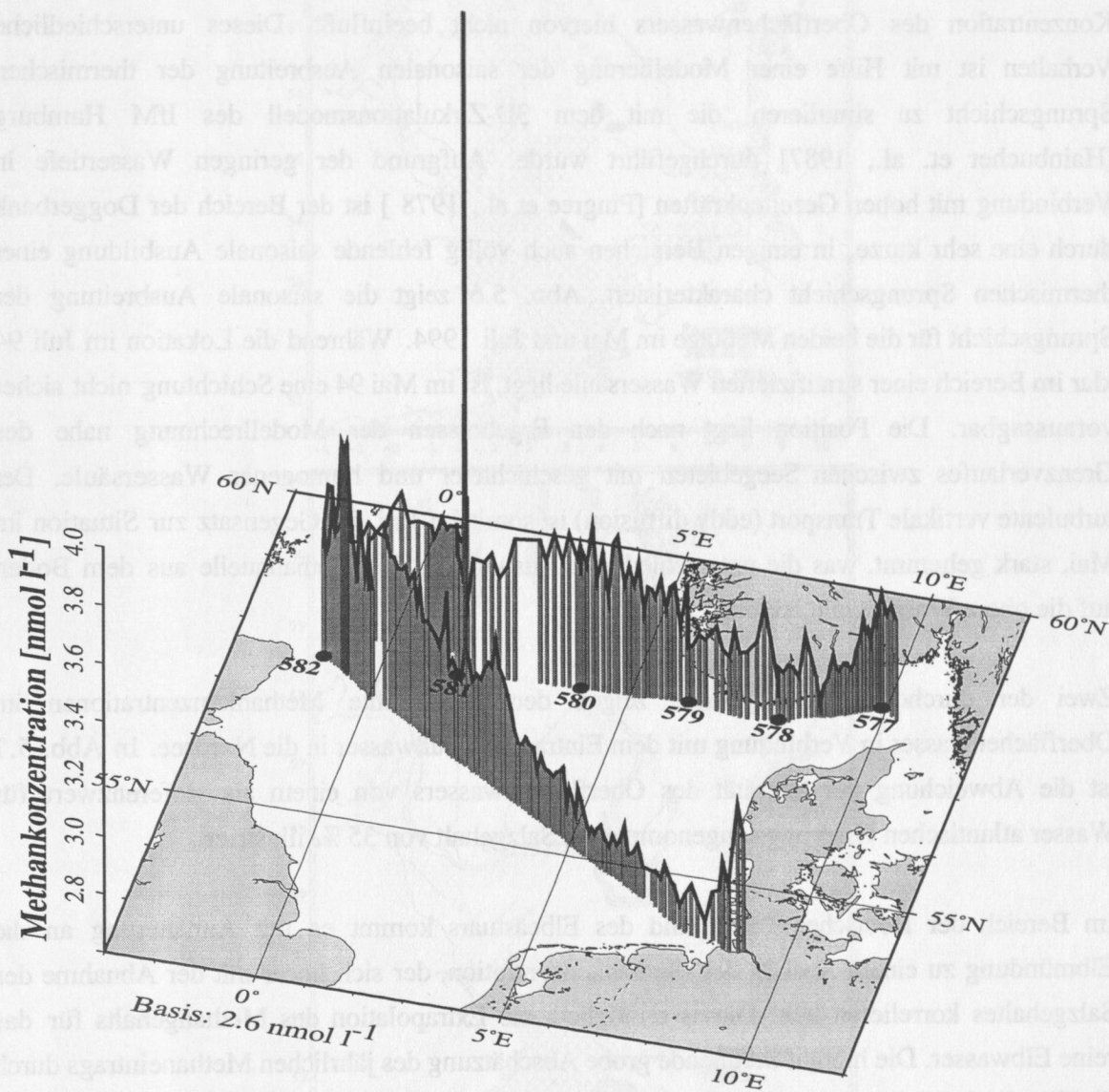


Abb. 5.5: Dem Gleichgewicht mit dem gemessenen atmosphärischen Mischungsverhältnis entsprechende Methankonzentration des Oberflächenwassers.

Zu beachten: Die Karte liegt in der Konzentrationsebene 2.6 nmol l^{-1} .

Erhöhte Methankonzentrationen des Oberflächenwassers bis zu 15 nmol l^{-1} wurden an einer Lokation der zentralen Nordsee am Nordostausläufer der Doggerbank (Abb. 5.3b und 5.4) gemessen. Während einer im Juli 1994 durchgeführten Kampagne mit dem Methandetektionsgerät Medusa wurde in unmittelbarer Nähe hierzu der rezente Austritt methanhaltiger Fluide aus dem Sediment in die Wassersäule nachgewiesen [Masson, 1995 pers. Mitteilung]. Im Gegensatz zu den hier vorgestellten Messungen war im Juli 94 die Konzentration des Oberflächenwassers hiervon nicht beeinflusst. Dieses unterschiedliche Verhalten ist mit Hilfe einer Modellierung der saisonalen Ausbreitung der thermischen Sprungschicht zu simulieren, die mit dem 3D-Zirkulationsmodell des IfM Hamburg [Hainbucher et. al., 1987] durchgeführt wurde. Aufgrund der geringen Wassertiefe in Verbindung mit hohen Gezeitenkräften [Pingree et al., 1978] ist der Bereich der Doggerbank durch eine sehr kurze, in einigen Bereichen auch völlig fehlende saisonale Ausbildung einer thermischen Sprungschicht charakterisiert. Abb. 5.6 zeigt die saisonale Ausbreitung der Sprungschicht für die beiden Meßtage im Mai und Juli 1994. Während die Lokation im Juli 94 klar im Bereich einer stratifizierten Wassersäule liegt, ist im Mai 94 eine Schichtung nicht sicher voraussagbar. Die Position liegt nach den Ergebnissen der Modellrechnung nahe des Grenzverlaufes zwischen Seegebieten mit geschichteter und homogener Wassersäule. Der turbulente vertikale Transport (eddy diffusion) ist somit im Juli, im Gegensatz zur Situation im Mai, stark gehemmt, was die unterschiedliche Auswirkung der Methanquelle aus dem Boden auf die obere Wassersäule erklärt.

Zwei der durchquerten Seegebiete zeigen deutlich erhöhte Methankonzentrationen im Oberflächenwasser in Verbindung mit dem Eintrag von Süßwasser in die Nordsee. In Abb. 5.7 ist die Abweichung der Salinität des Oberflächenwassers von einem als Referenzwert für Wasser atlantischen Ursprungs angenommenen Salzgehalt von 35 ‰ illustriert.

Im Bereich der Deutschen Bucht und des Elbeästuars kommt es mit Annäherung an die Elbmündung zu einem Anstieg der Methankonzentration, der sich linear mit der Abnahme des Salzgehaltes korrelieren läßt. Dieses ermöglicht die Extrapolation des Methangehaltes für das reine Elbwasser. Die hierauf beruhende grobe Abschätzung des jährlichen Methaneintrags durch die Elbe in die Nordsee ist in Abschnitt 5.6.1 behandelt.

Eine deutlich erniedrigte Salinität mit Gehalten, die zum Teil unter 25 ‰ lagen, war im Gebiet des Skagerrak und südlich der norwegischen Südküste bis nahe 5° östlicher Länge zu finden. Obwohl in einigen Bereichen dieses Abschnitts der Oberflächenmessungen die erhöhten Methankonzentrationen (max. 26 nmol l^{-1}) und der Süßwasseranteil einander folgen, ist eine eindeutige Korrelation wie für das Elbeästuar nicht herstellbar.

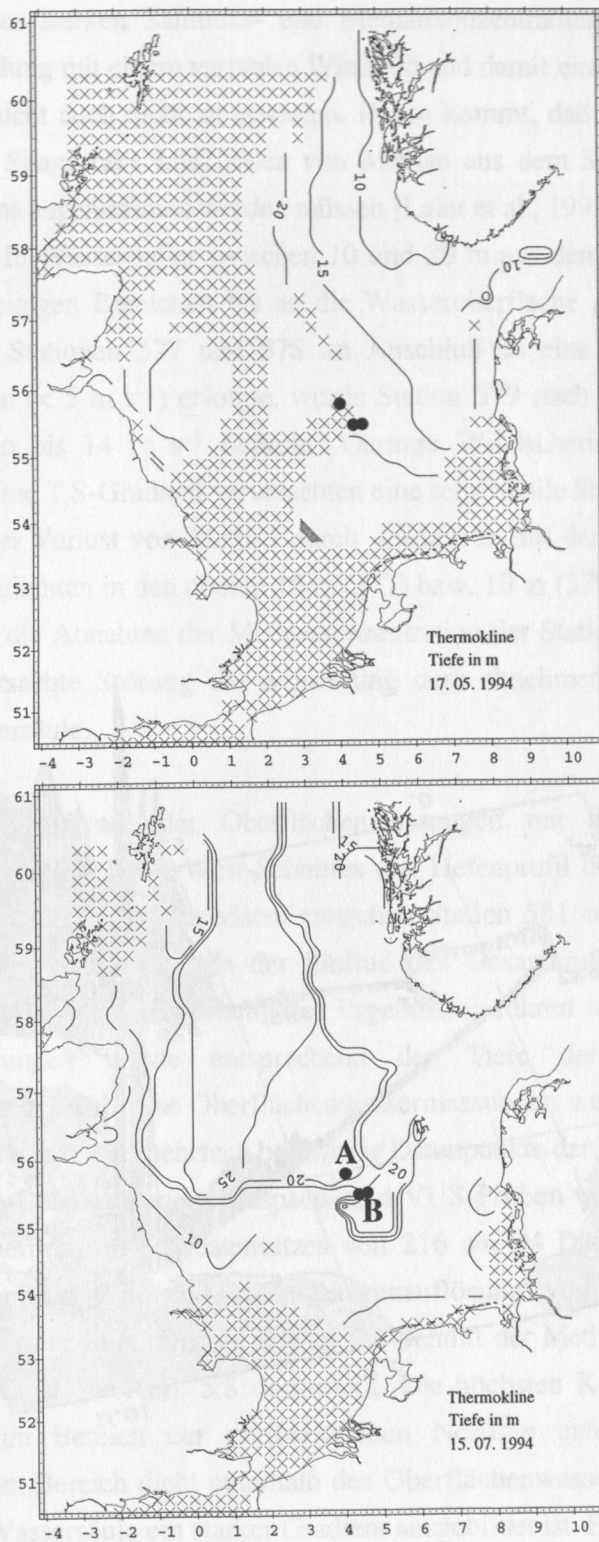


Abb. 5.6: Entwicklung der thermischen Sprungschicht im Jahr 1994 als Ergebnis der Modellierung mit dem Hamburger Nordseeströmungsmodell. Die mit Kreuzen gekennzeichneten Gebiete weisen keine Schichtung der Wassersäule auf.
 A: Lage des Methanmaximums während der Alkor 66/2 Expedition
 B: Meßgebiete während der Medusa-Kampagne im Juli 1994

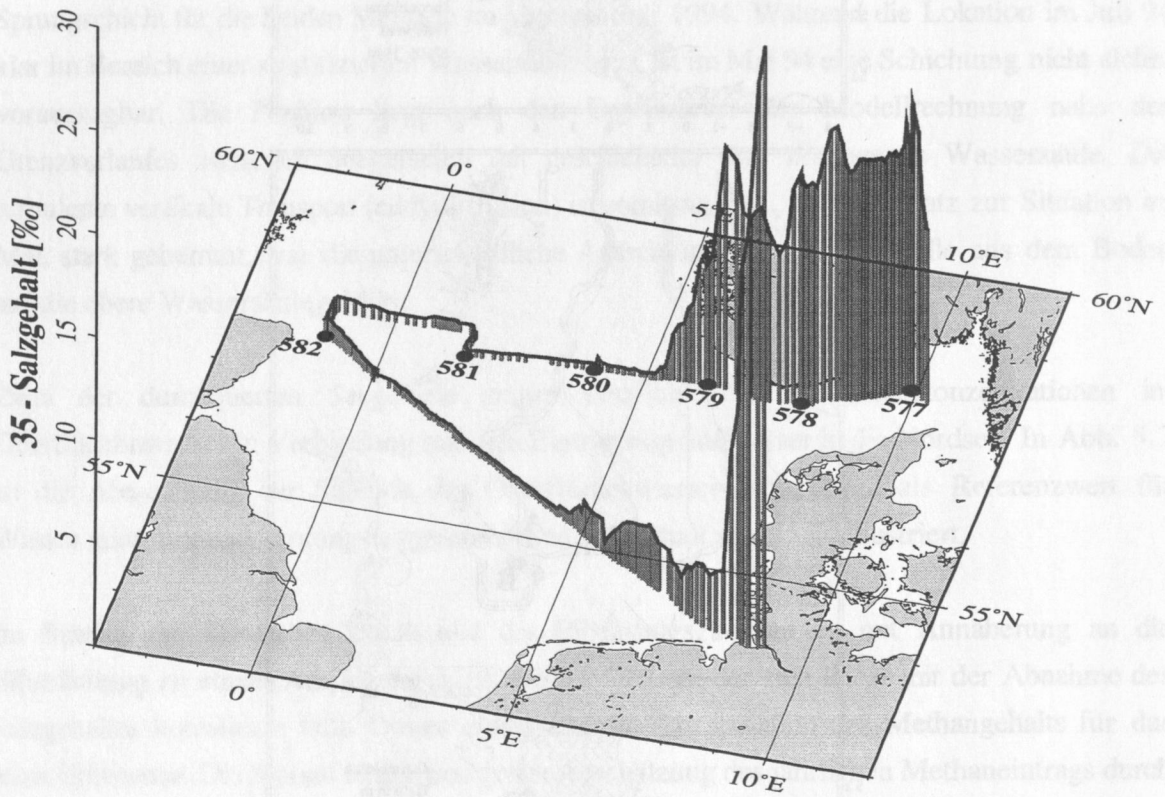


Abb. 5.7: Salinität des Oberflächenwassers entlang der Fahrtroute. Aufgetragen ist die Abweichung vom typischen Salzgehalt atlantischen Oberflächenwassers (35 ‰) als Maß für den Süßwasseranteil des Oberflächenwassers.

Dieses ist aufgrund des starken Salinitäts- und Methankonzentrationsgradienten der oberen Wassersäule in Verbindung mit einem variablen Windfeld und damit einer veränderlichen Dicke der durchmischten Schicht auch nicht zu erwarten. Hinzu kommt, daß im Flachwasserbereich des Kattegats und des Skagerraks Injektionen von Methan aus dem Sediment als zusätzliche Quelle marinen Methans angenommen werden müssen [Laier et al., 1992] [Jensen et al., 1992] [Dando et al., 1994a]. In Wassertiefen zwischen 10 und 20 m aus dem Sediment austretendes Methan kann hier in einigen Bereichen bis an die Wasseroberfläche gelangen. Während die Probennahme an den Stationen 577 und 578 im Anschluß an eine lange Phase niedriger Windgeschwindigkeiten ($< 5 \text{ m s}^{-1}$) erfolgte, wurde Station 579 nach einer Phase mit hohen Windgeschwindigkeiten bis 14 m s^{-1} beprobt. Geringe Windscherung über einen langen Zeitraum und der extreme T,S-Gradient verursachten eine sehr stabile Schichtung der oberen 40 m der Wassersäule. Der Verlust von Methan durch Austausch mit der Atmosphäre führte zu einem sehr starken Gradienten in den oberen 15 m (577) bzw. 10 m (578) der Wassersäule. Im Gegensatz hierzu folgt die Abnahme der Methankonzentration der Station 579 im Anschluß an die durch Wind verursachte Störung der Schichtung dem abnehmenden Salzgehalt in den oberen 30 m der Wassersäule.

Durch Kombination der Daten der Oberflächenmessungen mit den Stationsdaten und Interpolation wurde entlang des Ost-West-Schnittes ein Tiefenprofil der Methankonzentration erstellt. Hierzu wurden die Oberflächendaten zwischen Station 581 und der Position 58°N , $0^{\circ}30'\text{W}$ aus dem Datensatz entfernt, da der Einfluß des Gasaustritts und der Versatz des Schnittes nach Norden zu einer Verfälschung des Ergebnisses führen würden. Als Wassertiefe der Oberflächenmessungen wurde entsprechend der Tiefe der Ansaugöffnung des Seewassersystems 3 m gewählt. Die Oberflächenwassermessungen wurden in Intervallen von 20 Minuten gemittelt, ebenso wie mehrfach bestimmte Datenpunkte der Tiefenprofile. Es wurde der komplette doppelte Datensatz aus Headspace- und VUS-Proben verwendet. Dieser Ansatz führte zu einer Reduzierung des Rohdatensatzes von 216 auf 94 Datenpunkte. Im Anschluß wurde aus den Daten ein Grid mit einer Längenauflösung von 5 Minuten und einer Tiefenauflösung von 1 m erzeugt. Der so entwickelte Schnitt der Methankonzentration entlang der Stationen 577 - 582 ist in Abb. 5.8 dargestellt. Die höchsten Konzentrationen mit über 20 nmol l^{-1} liegen im Bereich der nordwestlichen Nordsee unterhalb der thermischen Sprungschicht sowie im Bereich dicht unterhalb des Oberflächenwassers im Skagerrak, wo in den oberen 10 m der Wassersäule ein starker Gradient ausgebildet ist. Es scheint darüber hinaus eine Methanquelle im Bereich zwischen 300 und 400 m zu geben, die den Methangehalt im Wasser der norwegischen Rinne bestimmt. Die Diskussion der Konzentrationsverteilung sowie Modellergebnisse zur Bilanzierung des Methanflusses in und aus der Nordsee ist Gegenstand des Kapitels 5.6.2.

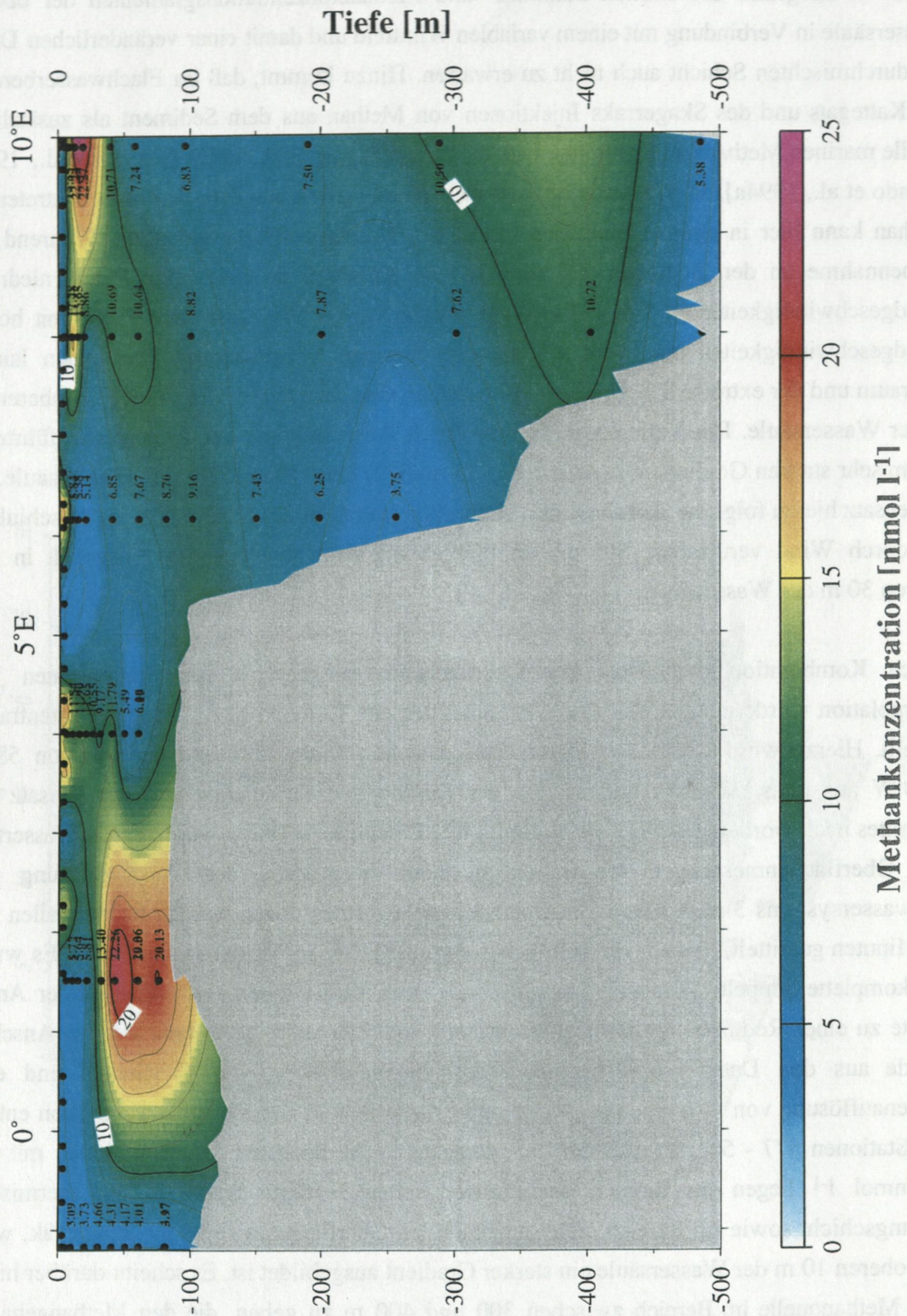


Abb. 5.8: Schnitt der vertikalen Methanverteilung als Ergebnis einer Kombination der Oberflächenmessungen mit den Stationsdaten. Die Oberflächendaten unter Einfluß des Gasaustritts (Station 581 -0°30' westlicher Breite entlang des Fahrtverlaufs) wurden nicht miteinbezogen.

5.6 Diskussion

5.6.1 Der Methaneintrag in die Nordsee durch die Elbe

Die Methankonzentration in Flüssen ist in der Regel deutlich höher als im marinen Bereich. Hierfür ist zum einen die hohe Fracht organischen Materials verantwortlich, zum anderen wird die Methanbildung (Fermentation beim Abbau organischer Substanz) aufgrund der sehr viel geringeren Sulfatkonzentration bevorzugt. Dieses gilt insbesondere für Bereiche, in denen die Verweildauer des Wassers eine Aufzehrung des Sauerstoffs (Eutrophierung) ermöglicht. Diese Situation wird z. B. in Seitenarmen von Flüssen beobachtet. Abwässer aus Kläranlagen sind ebenfalls durch eine große Menge gelösten Methans gekennzeichnet [Butler et al., 1987].

Die hier im Bereich der Elbmündung gemessenen Konzentrationen zeigen eine gute lineare Beziehung zwischen der Methanzu- und Salinitätsabnahme (Abb. 5.9). Dieses steht in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von De Angelis und Lilley [1987], wonach in Ästuaren mit hohen Flußraten die Methanverteilung im Wesentlichen durch konservative Mischung des methanarmen, salzreichen Meerwassers mit dem methanreichen Flußwasser zu beschreiben ist. Die Extrapolation der hier bis zu einem Salzgehalt von etwa 7 ‰ durchgeführten Messungen ergibt für das reine Elbewasser eine Konzentration von 80 nmol l⁻¹, was eine vergleichsweise geringe Methanfracht darstellt (Vgl. Tab. 2.2).

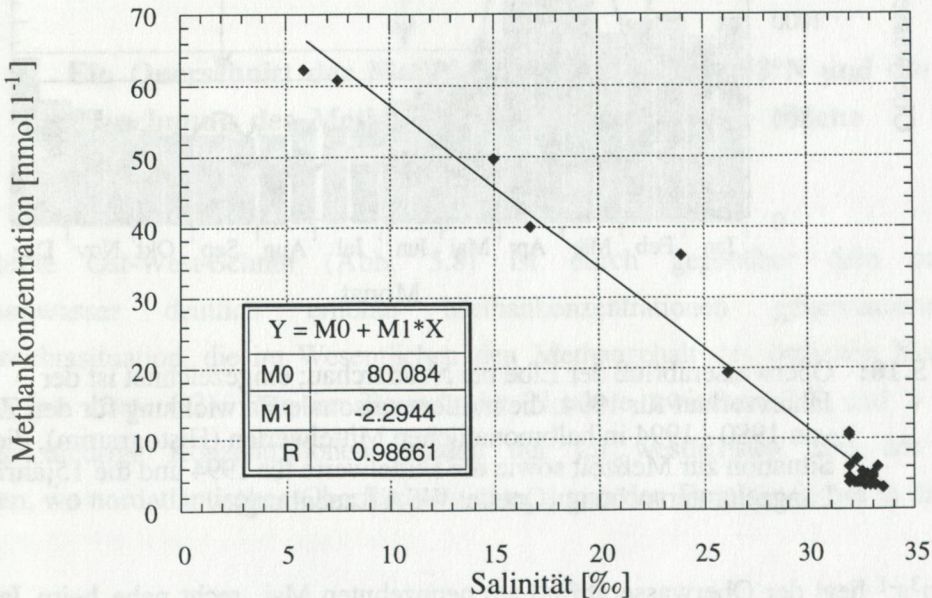


Abb. 5.9: Linearer Anstieg der Methankonzentration mit Abnahme der Salinität bei Annäherung an die Elbmündung. Der hieraus extrapolierte Methangehalt des reinen Elbewassers ist 80 nmol l⁻¹.

Der Ausstrom der Elbe ist im Bereich der Unterelbe gut durchmischt und zeigt bezüglich gelöster Substanzen eine hohe vertikale wie auch horizontale Homogenität. Dieses rechtfertigt eine Extrapolation des für das Oberflächenwasser der Fahrwasserrinne ermittelten Ergebnisses auf den gesamten Oberwasserabfluß der Elbe.

Der Abfluß der Elbe unterliegt einer Vielzahl saisonaler wie auch statistischer Schwankungen. Zur jahreszeitlichen Einordnung der Meßsituation (19. Mai 1994) im Verhältnis zum Jahresgang ist in Abb. 5.10 der Jahresverlauf des Oberwasserabflusses bei Neudarchau sowie der über sechzehn Jahre (1980-1995) gemittelte Abfluß in Halbmonatsintervallen wiedergegeben (Quelle: WSA Lauenburg). Der Zeitpunkt der Untersuchung liegt an der Grenze zwischen den wasserreichen Monaten von Januar bis Mai 1994 und einer Phase mit geringem Oberwasserabfluß, die sich über den Sommer und Herbst 1994 bis zum Jahresende hinzieht. Das Jahr 1994 ist hierbei durch eine sehr starke Dynamik zwischen diesen beiden Situation gekennzeichnet.

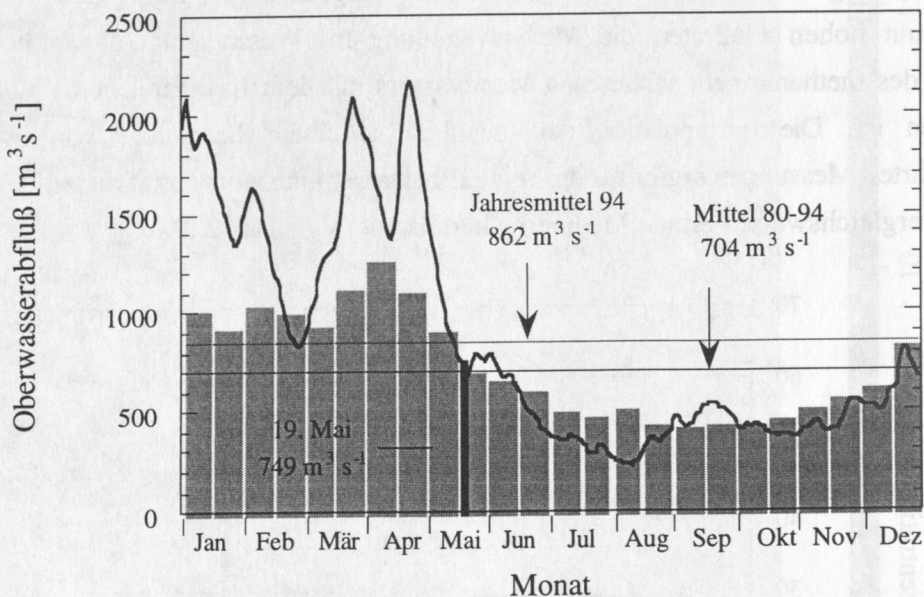


Abb. 5.10: Oberwasserabfluß der Elbe bei Neudarchau; eingezeichnet ist der Jahresverlauf für 1994, die mittlere saisonale Entwicklung für den Zeitraum von 1980 - 1994 in halbmonatlichen Mittelwerten (Histogramm), die Situation zur Meßzeit sowie die Mittelwerte für 1994 und die 15jährige Langzeituntersuchung (Quelle: WSA Lauenburg).

Mit $749 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ liegt der Oberwasserabfluß am neunzehnten Mai recht nahe beim Jahresmittel von $863 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$. Im Vergleich hierzu liegt die mittlere Varianz für das Jahr bei $559 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$. Noch ähnlicher ist die Situation zum Zeitpunkt der Messung im Vergleich zur Langzeitbeobachtung. Das Oberwasser ist typisch für diese Jahreszeit und weicht nur um $29 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ vom Mittel der

Langzeitstudie ($704 \text{ m}^3\text{s}^{-1}$) ab. Eine Ausschwemmung des Einzugsgebietes in Folge des starken Oberwasserabflusses im Frühjahr 1994 ist nach Nährstoffdaten nicht zu erwarten. Es muß allerdings in Betracht gezogen werden, daß die mikrobielle Produktion von Methan stark mit der Temperatur ansteigt und die Wassertemperaturen der Elbe im Mai noch niedrig sind. Für die Sommermonate lassen sich deutlich höhere Methankonzentrationen daher nicht ausschließen [Petersen, 1996 pers. Mitteilung]. Aus diesem Grunde ist die hier gemachte Abschätzung des Methaneintrags in die Nordsee als ein eher zu niedriger Ansatz zu betrachten.

Mit der extrapolierten Methankonzentration von 80 nmol l^{-1} entsprechend $80 \text{ } \mu\text{mol m}^{-3}$ und einem mittleren Ausstrom von $862 \text{ m}^3\text{s}^{-1}$ ergibt sich für den jährlichen Gesamteintrag eine Methanmenge von 69 mmol s^{-1} und damit $2.18 \cdot 10^6 \text{ mol a}^{-1}$. Hiernach ist der Methaneintrag durch die Elbe in die Nordsee 3 Größenordnungen niedriger als die Methanabgabe der Nordsee an die Atmosphäre durch Gasaustauschprozesse (\Rightarrow Kap. 5.6.4). Die Elbe stellt im Vergleich zur Schelde, in der Methankonzentrationen $> 1 \mu\text{mol}$ nachgewiesen wurden [De Wilde & Duyzer, 1995], und zum Rhein, für den Scranton & McShane [1991] durch Extrapolation eine minimale Konzentration des reinen Süßwassers von $> 400 \text{ nmol l}^{-1}$ ermittelten, ein methanarmes Gewässer dar. Die mittleren jährlichen Ausstromraten dieser Flüsse verhalten sich in etwa wie 10:24:65 (Schelde, Elbe, Rhein) [ICES, 1983]. Die Elbe ist hiernach für den durch Süßwassereinstrom bedingten Methaneintrag in die Nordsee von weitaus geringerer Bedeutung als Rhein und Schelde.

5.6.2 Ein Querschnitt der Methanverteilung entlang 58°N und die Berechnung des Methantransportes durch diese Fläche

5.6.2.1 Methanverteilung entlang 58°N

Der gesamte Ost-West-Schnitt (Abb. 5.8) ist durch gegenüber dem ozeanischen Oberflächenwasser deutlich erhöhte Methankonzentrationen gekennzeichnet. Die Gleichgewichtssituation, die im Wesentlichen den Methangehalt des östlichen Nordatlantiks beschreibt (\Rightarrow Kap. 6.2), läge im Bereich der Nordsee zwischen 2.5 und 3 nmol l^{-1} . Annähernd niedrige Konzentrationen wurden nur im westlichsten Teil des Schnittes angetroffen, wo nordatlantisches Oberflächenwasser durch den Fair-Isle-Strom in die Nordsee gelangt.

Der unterhalb der Thermokline im Bereich zwischen 0°E und 4°E gelegene Wasserkörper weist hohe Methankonzentrationen bis zu 22 nmol l^{-1} auf. Aktive Methanaustrittsstellen sind aus den nördlich gelegenen Gebieten (Witch Ground Basin, Fladen Ground) bekannt [Hovland & Judd,

1988] [Dando et al., 1991]. Hier in die Wassersäule freigesetztes Methan wird mit der südlich gerichteten Residualströmung in die zentrale Nordsee transportiert. Die Gasaustrittsstelle (\Rightarrow Kap 5.6.3) liegt ebenfalls direkt stromaufwärts. Die Auswirkung auf die obere Wassersäule ist durch eine ausgeprägte thermische Sprungschicht stark eingeschränkt.

Das Oberflächenwasser im Bereich von 7-10°E weist hohe Methangehalte bis 25 nmol l⁻¹ auf. Die Mächtigkeit der methanreichen, von Süßwassereintrag geprägten Wassermasse (Salzgehalt bis 24 ‰) ist an der Station 577 auf etwa 40 m limitiert und nimmt in Richtung Westen ab.

Ein Konzentrationsmaximum in Tiefen zwischen 300 und 400 m im Bereich der norwegischen Rinne mit Methangehalten von über 10 nmol l⁻¹ legt die Existenz einer Methanquelle aus dem Sediment nahe. Gashaltige Sedimente und Pockmark-Strukturen sind in großen Bereichen des östlichen und südlichen Skagerraks [Hovland, 1992] [Hovland & Judd, 1988] [Hempel et al., 1994] sowie des nördlichen Kattegats [Laier et al., 1992] kartiert worden. Der Methananteil der Gase lag hierbei stets über 90 %. Rezent aktiver Gas- oder Fluidaustritt ist allerdings kaum beobachtet worden, obwohl die Präsenz bestimmter benthischer Organismenvergesellschaftungen dafür spricht [Schmaljohann et al., 1990] [Bussmann, 1994] [Dando et al., 1994b]. Während der Meteor Expedition 26/2 [Suess et al., 1994] wurden auf der dänischen Seite des Skagerraks von S. Lammers Methankonzentrationen von bis zu 88 nmol l⁻¹ im nahe der Position 58° 02' N, 9° 39' E nachgewiesen.

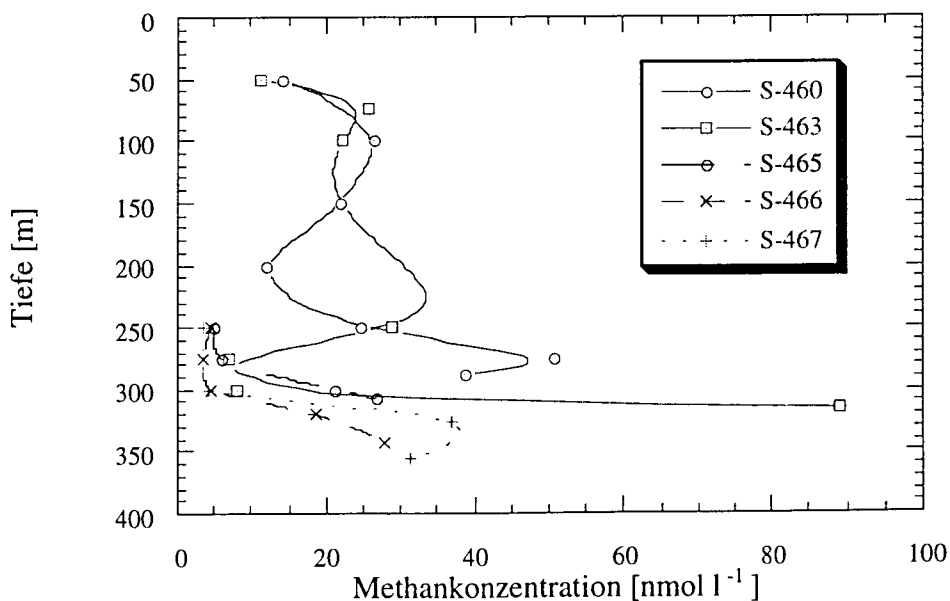


Abb. 5.11: Tiefenprofile der Methankonzentration an 5 Lokationen im Skagerrak nahe der Position 58° 02' N, 9° 39' E. Daten von S. Lammers, Meteor Expedition M26, Oktober 1993 [Suess et al., 1994].

Die ursprünglich nach der VUS-Methode gewonnenen Daten wurden hier nach Gl. 2.6 neu kalibriert. Die Profile weisen auf einen Methanaustritt nahe der Station 463 in einer Wassertiefe zwischen 300 und 350 m hin (Abb. 5.11). Die Übereinstimmung dieses Tiefenbereichs mit dem Methanmaximum des erstellten Querschnitts legt einen Zusammenhang nahe.

5.6.2.2 Berechnung des Methantransportes durch den vertikalen Schnitt

Um ein Bild des Methanflusses in bzw. aus der Nordsee zu erhalten, wurde der Transport von Methan durch den Tiefenschnitt mit Hilfe des Nordseezirkulationsmodells exemplarisch für den 16. Mai 1994 simuliert. Der Transport wird an den Grenzflächen der Gitterzellen des Konzentrationsgitters berechnet. Hierzu wurde eine Schnittfläche möglichst nahe der Fahrtroute gewählt (Abb. 5.12). Um die zu transportierenden Methangehalte zu berechnen, wurden die Konzentrationen des Querschnitts entlang der Fahrtroute (Abb. 5.8) auf diese Ebene projiziert. Die Methankonzentration innerhalb der Gitterzellen (20-Minuten-Breitenintervall, 5-250m-Tiefenintervall) des Modells wurde durch Mittelung der Gridpunkte des Tiefenschnittes (5-Minuten-Breitenintervall, 1m-Tiefenintervall) in der entsprechenden Gitterzelle berechnet. Durch das Modell bedingt wurden die Ost-West- und Nord-Süd-Komponenten des Transportes getrennt berechnet. Zur Visualisierung der Ergebnisse (Abb. 5.13) wurden die Transportpositionen von SW nach NO durchnummeriert (Nr. 1 - Nr. 37, Abb. 5.12).

Die Berechnung des Methanflusses erfolgt durch Multiplikation der Wassermassentransporte (Residualströmung ganztägig für den 16. Mai) mit den Methankonzentrationen der Gitterzellen. Da nur die Transporte orthogonal zur Schnittfläche berechnet wurden, entspricht dieses dem Transport von Methan in und aus der Nordsee bezüglich des hier verwendeten Schnitts. Der Transport entlang des Schnittes (von einer "gefüllten" Zelle in die nächste benachbarte) geht nicht mit ein.

Das Ergebnis der Simulation zeigt für den 16. Mai 1994 einen Wassermassentransport von 2.59 Sv in die Nordsee und 1.68 Sv aus der Nordsee. Die Differenz von 0.91 Sv entsteht, weil der norwegische Küstenstrom, einer der Haupttransportwege des Wassers aus der Nordsee, durch diesen Schnitt nicht berücksichtigt wird. Zur Überprüfung wurde der Transport für einen Referenzschnitt berechnet, der im Westen um 0.33° verlängert ist und im Nordosten zur norwegischen Küste hin geschlossen wurde (in etwa Peterhead, Schottland - Larvik, Norwegen). Hierfür ergibt sich ein Fluß von 2.6 Sv in die Nordsee und 2.61 Sv aus der Nordsee, was dokumentiert, daß die Wassermassenbilanzierung durch einen geschlossenen Schnitt mit dem Modell durchführbar ist. Eine Extrapolation des Methanprofils der Station 577,

um den Schnitt auch für den Methantransport zu schließen, ist nicht möglich, da sie nicht im Bereich des norwegischen Küstenstromes liegt.

Für den Konzentrationsschnitt ergibt sich ein Transport von 24.4 mol s^{-1} in die Nordsee bzw. 14.7 mol s^{-1} aus der Nordsee. Die mittlere Methankonzentration des einströmenden Wassers liegt hiernach mit 9.4 nmol l^{-1} leicht über der des ausströmenden Wassers mit 8.8 nmol l^{-1} . Dieses zunächst unerwartete Ergebnis dokumentiert, daß ein beträchtlicher Anteil des Methaneintrags in die Nordsee bereits nördlich des 58sten Breitengrades erfolgt. So wird das methanangereicherte Wasser südlich des Witch Ground Basins noch weiter in Richtung Süden in die Nordsee verfrachtet. Das methanreiche, oberflächennahe Wasser im Skagerrak bewegt sich hingegen sowohl in die Nordsee wie auch aus hier heraus.

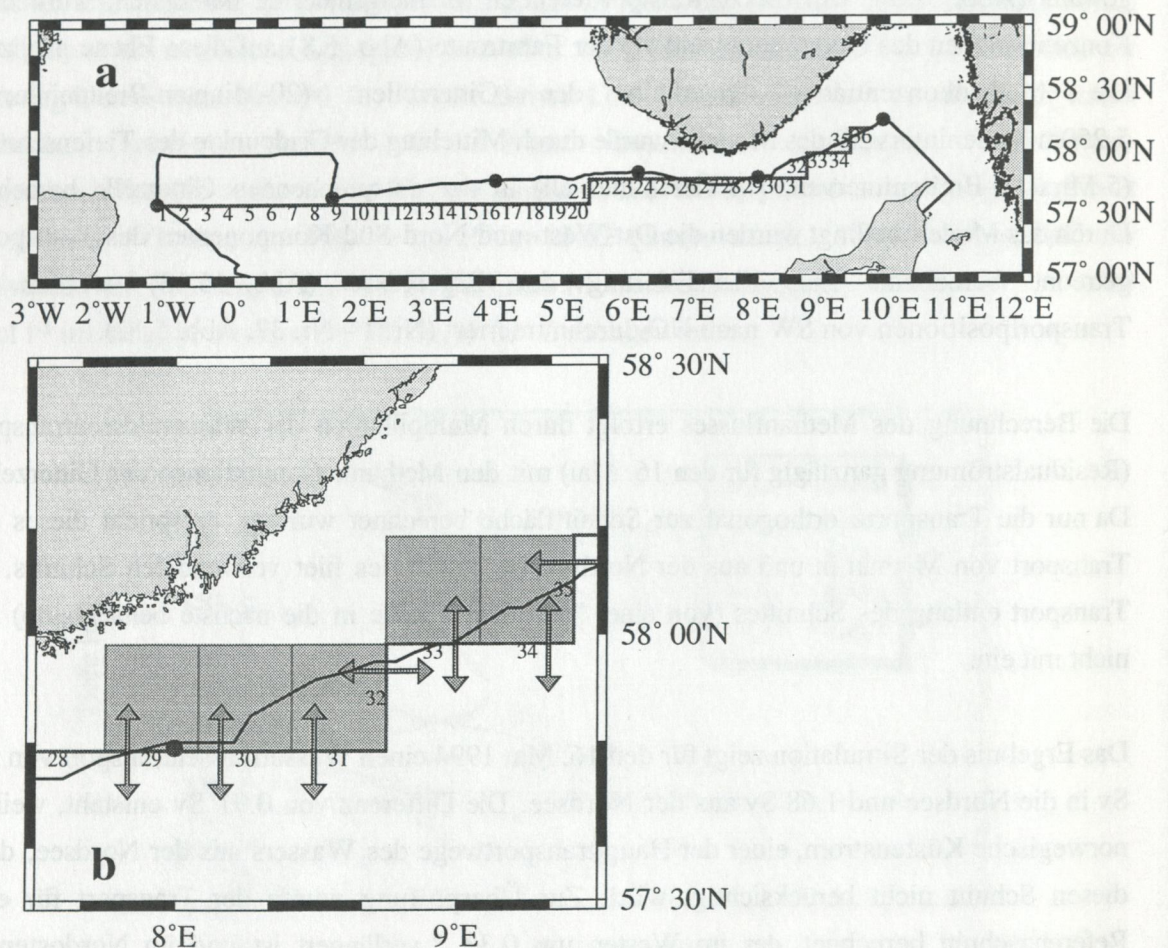


Abb. 5.12: (a) Lage der Fahrtroute und des Modellschnittes der Flußberechnung. Die Zahlen verdeutlichen die Lage der Ordinate in Abb. 5.13. (b) Lage der Konzentrationszellen (grau unterlegt) und Richtung der berechneten Transporte (Pfeile).

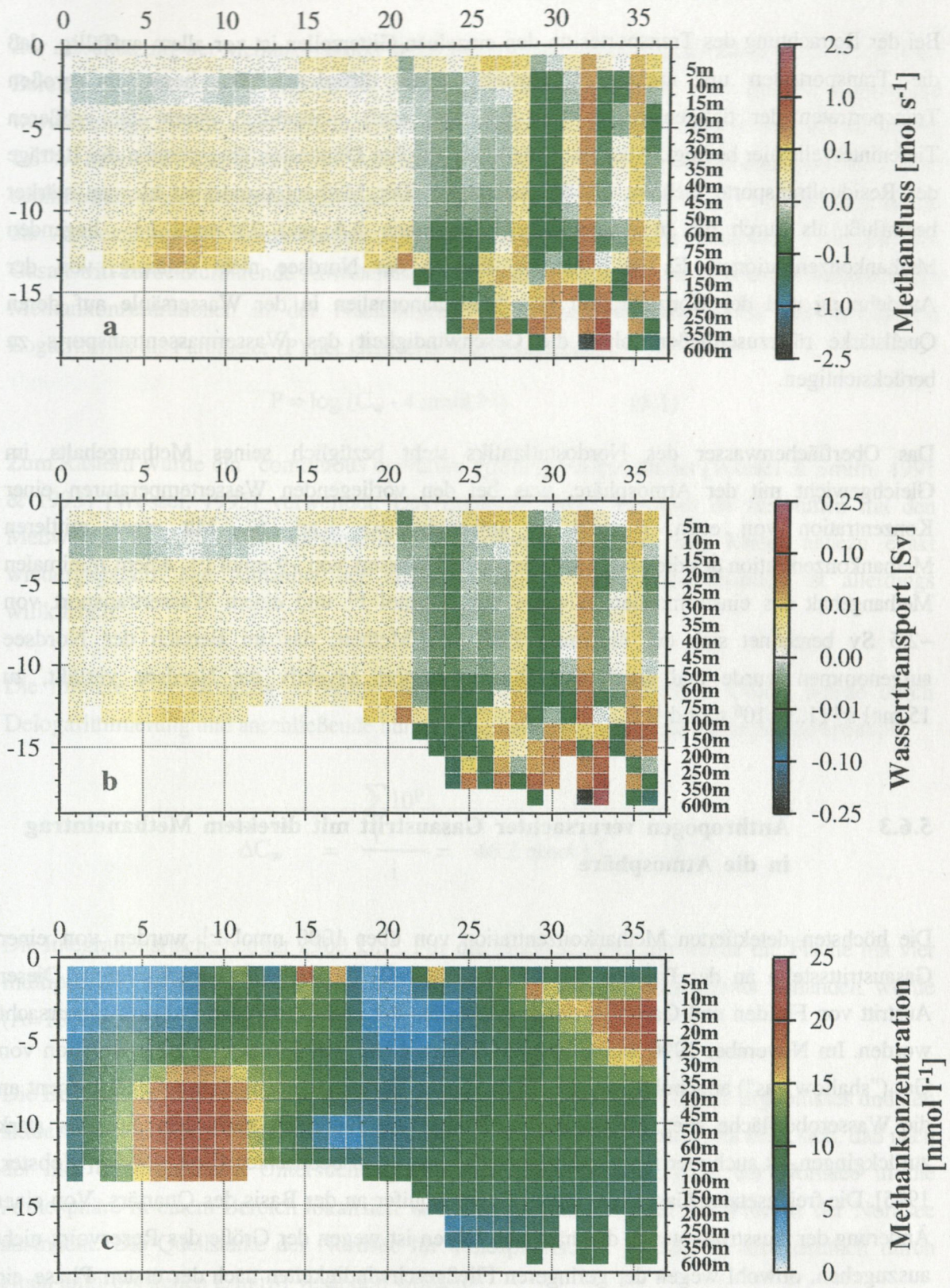


Abb. 5.13: (a) Methantransport und (b) Wassertransport durch den Modellschnitt für den 16. Mai 1994 sowie (c) das verwendete Konzentrationsgitter.

Bei der Betrachtung des Transportes an den einzelnen Gitterzellen ist vor allem auffällig, daß die Transportraten um mehrere Größenordnungen differieren. Die besonders großen Transportraten der tieferen Zellen sind natürlich auch maßgeblich durch die größeren Tiefenintervalle hier bedingt. Aber auch in Zellen gleicher Dimension überspannen die Beträge der Residualtransporte mehrere Größenordnungen. Der Methantransport ist hiervon stärker beeinflußt als durch die in einem Bereich zwischen 3.5 und 23 nmol l⁻¹ liegenden Methankonzentrationen. Es ist daher im Bereich der Nordsee nicht zulässig, von der Ausdehnung und der Konzentration von Methananomalien in der Wassersäule auf deren Quellstärke rückzuschließen, ohne die Geschwindigkeit des Wassermassentransports zu berücksichtigen.

Das Oberflächenwasser des Nordostatlantiks steht bezüglich seines Methangehalts im Gleichgewicht mit der Atmosphäre, was bei den vorliegenden Wassertemperaturen einer Konzentration von etwa 3 nmol l⁻¹ entspricht (=> Kap. 6). Mit einer mittleren Methankonzentration des die Nordsee verlassenden Wassers von ~9 nmol l⁻¹, einem minimalen Methangehalt des einströmenden Wassers von 3 nmol l⁻¹ und einem Wassertransport von ~2.5 Sv berechnet sich der maximale Fluß von Methan, das im Bereich der Nordsee aufgenommen wurde und durch den Wassertransport advektiv die Nordsee verläßt, zu 15 mol s⁻¹ (1.3 · 10⁶ mol d⁻¹).

5.6.3 Anthropogen verursachter Gasaustritt mit direktem Methaneintrag in die Atmosphäre

Die höchsten detektierten Methankonzentration von über 1000 nmol l⁻¹ wurden von einer Gasaustrittsstelle an der Position 57° 55'19.8'' N, 01°37'56.9'' E hervorgerufen. Dieser Austritt von Fluiden und Gasen ist durch Aktivitäten der erdölfördernden Industrie verursacht worden. Im November 1990 wurde in einer Sedimenttiefe von 375 m eine Akkumulation von Gas ("shallow gas") angebohrt, welches in den ersten Tagen nach dem Bohrunfall vehement an die Wasseroberfläche stieg ("blow out"). Obwohl die Flußraten nach dem Ereignis stark zurückgingen, ist auch vier Jahre später noch Gasaustritt zu beobachten [Fox, 1995] [Webster, 1995]. Die freigesetzten Gase entstammen einem Aquifer an der Basis des Quartärs. Von einer Änderung der Ausstromraten in den nächsten Jahren ist wegen der Größe des Reservoirs nicht auszugehen, obwohl wegen der geringeren Fließgeschwindigkeiten nach der ersten Phase ein Kollaps und damit ein Verschluß des Bohrloches möglich ist [Wilson, 1995 pers. Mitteilung]. Die Auswirkung auf die Hydrosphäre und den Austausch mit der Atmosphäre waren bisher noch nicht untersucht.

Zur Abschätzung der Methanemission in die Atmosphäre wurde auf der Basis der Meßwerte im Bereich 57.6°N, 0.65°W und 58°N, 1.6°W ein Rasternetz erstellt. Zum Stützen des Rasters wurden einige Punkte unter der Annahme von Isokonzentrationsellipsen mit Halbachsen entlang 1.6°W bzw. 58°N eingefügt. In Anlehnung an die gemessenen Konzentrationen des nicht beeinflussten Oberflächenwassers in der westlichen Nordsee von 3-4 nmol l⁻¹ (Abb. 5.3) wurde die Abweichung der Konzentration von der Konzentrationsebene 4 nmol l⁻¹ als auf den Gasaustritt zurückzuführende Abweichung interpretiert. Aufgrund der extremen Gradienten der Methankonzentrationen in der Nachbarschaft der Emissionsstelle wurde der dekadische Logarithmus als Parameter (P) der Gittererzeugung verwendet.

$$P = \log (C_w - 4 \text{ nmol l}^{-1}) \quad (5.1)$$

Zum Rastern wurde ein "continuous curvature gridding"-Algorithmus [Wessel & Smith, 1991 & 1993] [Wessel, 1995] verwendet. Das Ergebnis dieses Ansatzes ist zusammen mit den Meßwerten in Abb. 5.14 dargestellt. Die Meßwerte sind in dem Raster nahezu exakt wiedergegeben. Die Annahme der ellipsenförmigen Isokonzentrationslinien ist allerdings willkürlich.

Die mittlere Übersättigung aufgrund des Gasaustritts im gerasterten Gebiet wurde durch Delogarithmierung und anschließende numerische Integration über die Rasterpunkte ermittelt.

$$\overline{\Delta C_w} = \frac{\sum_i 10^P}{i} = 46.2 \text{ nmol l}^{-1} \quad (5.2)$$

Die Integrationsfläche beträgt 2500 km². Für die Flußberechnungen wurde die Fläche mit vier multipliziert, da nur ein Quadrant des Wirkungsbereichs des Gasaustritts behandelt wurde (A=10000km²).

Die Berechnung des Methanflusses in die Atmosphäre auf der Basis dieses Ergebnisses und den aktuell gemessenen Windgeschwindigkeiten ist in Kap. 5.6.4 behandelt. Es zeigt sich, daß nach der hier durchgeführten Untersuchung 25 Prozent der Methanabgabe der Nordsee in die Atmosphäre in einem Bereich lokalisiert war, der flächenmäßig nur 1.7 Prozent der Nordsee ausmacht. Die Quellstärke der Nordsee für atmosphärisches Methan ist also deutlich durch einen anthropogenen Eingriff verändert worden.

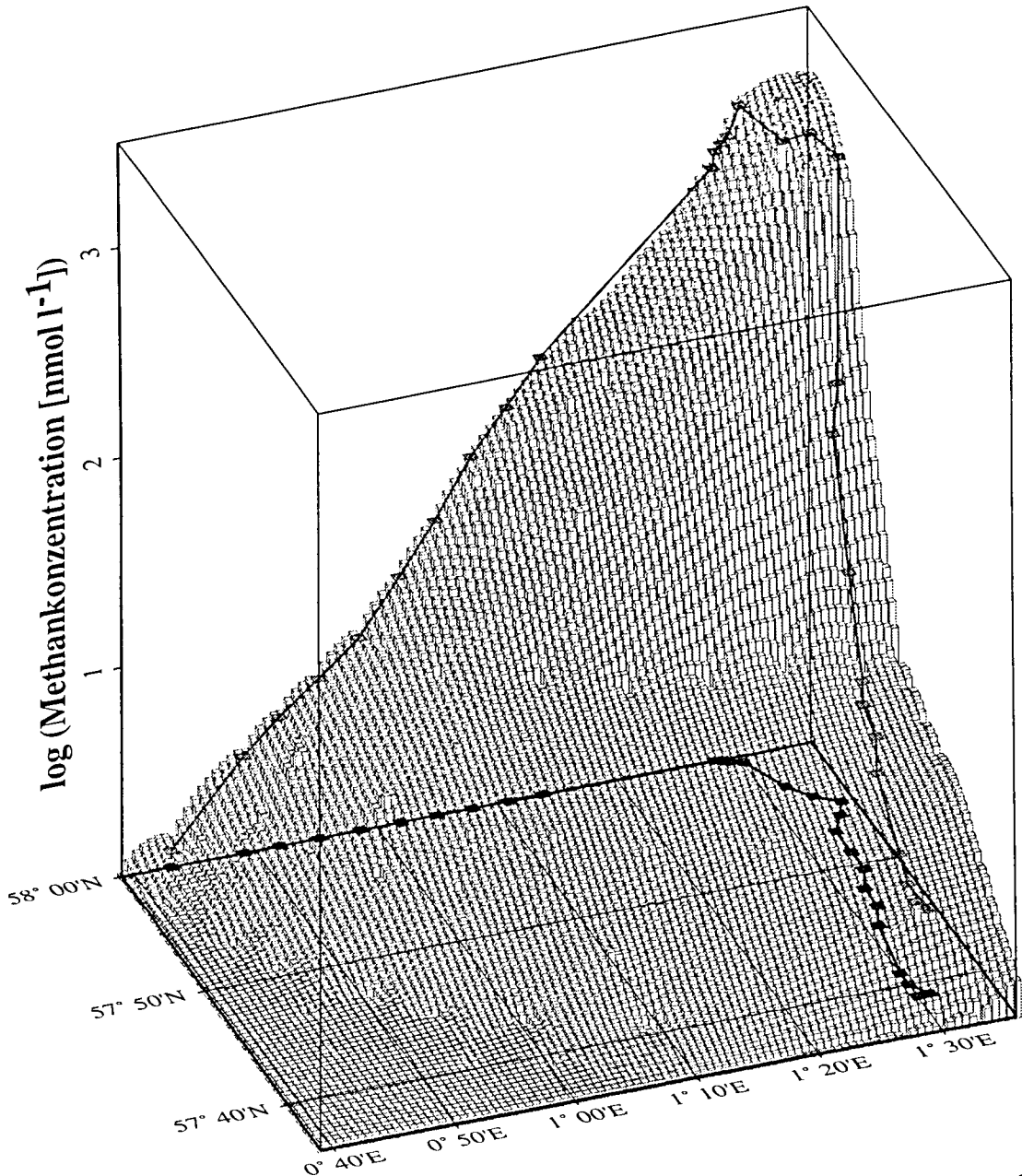


Abb. 5.14: Integration der Konzentrationsdifferenz zwischen Oberflächenwasser und der Hintergrundmethankonzentration von 4 nmol l^{-1} . Die hohen Methankonzentrationen sind durch Gasaustritt, verursacht durch einen Bohrunfall an der Position $57^{\circ} 55' 19.8'' \text{ N}$, $01^{\circ} 37' 56.9'' \text{ E}$, hervorgerufen. Die Auftragung ist logarithmisch. Farblich gekennzeichnet sind die Meßwerte, welche die Integration stützen.

Die hier gemachte Abschätzung ist an der unteren Grenze. Das Zentrum des Gasaustritts liegt nach der Information des Verursachers noch östlich des Fahrtverlaufs. Der maximale Gradient zwischen zwei Messungen (57.9°N , 1.57°W , $117.82 \text{ nmol l}^{-1}$; 57.917°N , 1.583°W , $1173.8 \text{ nmol l}^{-1}$) liegt genau am Punkt der größten Annäherung der Fahrtroute an diese Position. Weiterhin erfolgte die Integration unter der Annahme, daß die maximalen Meßwerte den maximalen auftretenden Konzentrationen entsprechen, was nicht der Fall sein muß. Schließlich ist auch die Annahme der ellipsoiden Konzentrationsverteilung zum Zeitpunkt der Messung eine niedrige Abschätzung. Die Ausbreitung eines kontinuierlich an der Gasaustrittslokation in die Wassersäule abgegebenen Tracers wurde für die zwei Wochen vor der Datenaufnahme mit dem Hamburger Zirkulationsmodell simuliert (Abb. 5.15).

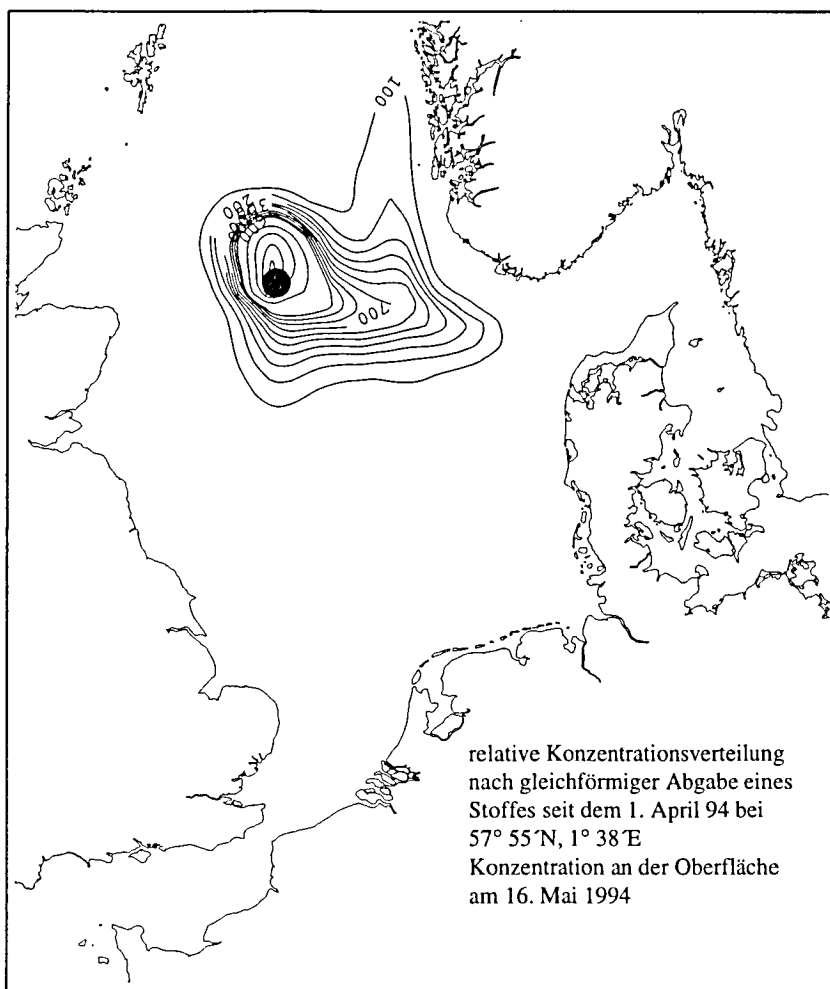


Abb. 5.15: Oberflächenausbreitung eines ab dem 1. April 1994 kontinuierlich in die Wassersäule abgegebenen konservativen Tracers als Ergebnis der Modellierung mit dem Hamburger Nordseeströmungsmodell.

Es handelt sich hierbei um eine Akkumulationsrechnung, die keinen Austausch mit der Atmosphäre berücksichtigen kann und lediglich der Ermittlung der Hauptausbreitungsrichtung

dient. Diese lag im Zeitintervall vor der Meßkampagne in nordöstlicher Richtung, während zur Abschätzung der Emission der südwestliche Quadrant verwendet wurde. Dieses kann zu einer zu geringen Abschätzung der Methanemission an die Atmosphäre geführt haben.

5.6.4 Der Austausch von Methan mit der Atmosphäre

a In-situ-Gastransfer

Auf der Grundlage der in situ gemessenen Windgeschwindigkeiten wurde nach Wanninkhof (W-92s) und Liss-Merlivat (LM-86) eine Abschätzung des Methanflusses von der Nordsee in die Atmosphäre zur Zeit der Untersuchung durchgeführt. Hierzu wurden die Daten um die Gasaustrittsstelle separiert, da sie aufgrund des speziellen hier ablaufenden Prozesses nicht repräsentativ für die Lage der gesamten Nordsee sind. Die Daten östlich von Neuwerk wurden nicht mitberücksichtigt, da sie nur repräsentativ für die geringe Fläche des Elbästuars sind und ihre Miteinbeziehung zu einer zu starken Gewichtung dieser Daten führen würde. Die während der Stationsarbeiten durchgeführten Messungen wurden für die jeweilige Position gemittelt, um eine Überrepräsentation zu verhindern. Da während der gesamten Meßkampagne eine relativ konstante Fahrtgeschwindigkeit und ein konstantes Probennahmeintervall beibehalten wurde, kommt diese Vorgehensweise einer Flächengewichtung gleich.

Aus den so erhaltenen 186 Meßpunkten ergibt sich eine mittlere Methanflußdichte von $10.3 \text{ mol km}^{-2}\text{d}^{-1}$ ($3766 \text{ mol km}^{-2}\text{a}^{-1}$) nach dem Modell von Wanninkhof bzw. $6.22 \text{ mol km}^{-2}\text{d}^{-1}$ ($2270 \text{ mol km}^{-2}\text{a}^{-1}$) nach Liss-Merlivat. Der mittlere Sättigungsgrad beträgt 217 %. Bei einer Fläche von 575000 km^2 der Nordsee, reduziert um das Areal des Gasaustritts, leitet sich hieraus ein Fluß von $5.82 \cdot 10^6$ (W-92s) bzw. $3.51 \cdot 10^6$ (LM-86) mol d^{-1} ab.

Für das getrennt behandelte Gebiet um die Bohrlokation berechnet sich unter Mittelung der Austauschkoeffizienten für die Messungen in diesem Gebiet eine Flußdichte von $198.1 \text{ mol km}^{-2}\text{d}^{-1}$ bzw. $120.2 \text{ mol km}^{-2}\text{d}^{-1}$. Durch Multiplikation mit der Fläche von 10^4 km^2 folgt ein Fluß von $1.98 \cdot 10^6 \text{ mol d}^{-1}$ bzw. $1.20 \cdot 10^6 \text{ mol d}^{-1}$, was somit etwa 25 % des Methanflusses aus dem gesamten Gebiet der Nordsee entspricht.

Die gesamte in-situ-Emission an die Atmosphäre als Summe der beiden Berechnungen beträgt $7.8 (4.7) \cdot 10^6 \text{ mol d}^{-1}$. Hiernach stellte der Austausch mit der Atmosphäre gegenüber dem advektiven Transport durch die Wasserzirkulation (max. $1.3 \cdot 10^6 \text{ mol d}^{-1}$, =>Kap. 5.6.2) den dominanten Transportweg von Methan aus der Nordsee zur Zeit der Untersuchung dar.

b Klimatologischer Ansatz

Zur Ermittlung der jährlichen Quellstärke der Nordsee für atmosphärisches Methan wurden mittlere Konzentrationsdifferenzen zwischen Oberflächenwasser und atmosphärischer Gleichgewichtskonzentration für unterschiedliche Regionen der Nordsee bestimmt. Grundlage hierfür ist die Einteilung nach ICES [1983] (Abb. 5.2), da die Unterscheidung der einzelnen Provinzen hier aufgrund hydrographischer Kriterien erfolgte. Die neun in der Studie unterschiedenen Regionen wurden um das Gebiet des Skagerraks (SK) sowie das getrennt behandelte Gebiet um die untersuchte Bohrlokation (III b) erweitert. Da dieses Areal im Bereich der Region 2 nach ICES liegt, wurde die Fläche der Region 2 um 10^4 km^2 verringert. Für die meisten Regionen wurden die Mittelwerte der Messungen aus der hier vorgestellten Studie für die Ermittlung der Konzentrationsdifferenz verwendet.

$$\overline{\Delta C_{w(\text{Region})}} = \frac{\sum \Delta C_w}{i} \quad (5.3)$$

Für die Region 5 sind Daten einer zweiwöchigen Untersuchung auf der Forschungsplattform R/P Nordsee ($54^\circ 42' \text{N}$, $7^\circ 10' \text{E}$) veröffentlicht [Bange et al., 1994a]. Die mittlere Sättigung von 126 % liegt im Bereich der hierzu benachbarten Messungen während dieser Untersuchung (140 %). Mit Annäherung an die Küste nahm der Methangehalt des Oberflächenwassers allerdings zu. Wegen der besseren Flächenabdeckung wurde den hier vorgestellten Daten der Vorzug gegeben. Werte östlich von Neuwerk unter direktem Ästuar einfluß wurden nicht mitberücksichtigt.

Die meisten veröffentlichten Untersuchungen wurden im Bereich der Region 4 durchgeführt (s. Quellen unter Tab. 5.1), vorwiegend allerdings unter direktem Einfluß von Rhein und Schelde. Außerhalb des direkten Einflußbereich der Flüsse sind von Conrad & Seiler Sättigungsgrade von 100 - 140 % und von Scranton & McShane 95 -130% gemessen worden, was mit Messungen während der Belgica Expedition 95/6 (=> Kap. 6) übereinstimmt. Unter direktem Einfluß von Rhein und Schelde sind allerdings extrem hohe Methangehalte bestimmt worden (Scranton & McShane; De Wilde & Duyzer; => Kap. 6 dieser Arbeit), die einen gegenüber der Elbe um eine Größenordnung höheren Methangehalt dokumentieren. Als Synthese der Ergebnisse der Untersuchungen in größerer Entfernung der Mündungen von Schelde und Rhein wurde für das Gebiet eine Übersättigung von 130 % zugrundegelegt.

Für die Region 1 existieren keine Daten, und der Methanfluß aus diesem Gebiet wurde nicht mitberücksichtigt. Diese Behandlung ist gerechtfertigt, wenn das Wasser, das hier aufgrund des Einstroms durch den Fair-Isle-Current vom Nordatlantik in die Nordsee gelangt, noch den typisch niedrigen Methangehalt des Oberflächenwassers des östlichen Nordatlantiks aufweist,

da dann die Quellstärke dieser Region in der Tat zu vernachlässigen ist. Ist dieses nicht der Fall, wäre eine Abschätzung ohne Datengrundlage rein spekulativ.

Region	Fläche [10 ³ km ²]	Studie	$\overline{\Delta C_w}$ [nmol l ⁻¹]	Sättigung [%]	Anzahl der Mess- ungen	Wind (mittel) [m s ⁻¹]	Wasser- temp. [°C]	Fluß W-92m [10 ⁶ mol a ⁻¹]	Fluß LM-86 [10 ⁶ mol a ⁻¹]
Sk	55	A	3.8	233	46	7.8	8.6	316	160
1	62	-			-	8.2	9		
2 *	44	A	5.89	295	24	8.0	9	425	213
3´	53	A	0.71	126	11	7.7	9.2	56.3	28.6
3´´	27	A				7.5			
4	44	E		100-140					
4	44	B		-12000b					
4	44	B		95-130a					
4	44	A*	0.1 - 400		34				
4	44	D	25 - 90	1000- 3000					
4	44	A*, B, E	0.9	130		7.8	10.5	63.2	32.0
5	40	C		126	117	8.0			
5	40	A	3.56	230	11		9.4	236	118
6	68	A	6.93	332	36	8.3	8.8	821	407
7´	98	A	0.585	120	55	8.2	9	98	49
7´´	74	A	1.88	168	33	8.0	9.5	228	115
III	10	A	46.2		29	8.4	9	831	410
Σ								3075	1533

Tab. 5.1: Relative Beiträge der Teilregionen der Nordsee (vgl. Abb. 5.2) zur Quellstärke für atmosphärisches Methan.

Quellen: A diese Arbeit
 A* Belgica 66/2, diese Arbeit, => Kapitel 6
 B [Scranton & McShane, 1991] a offene Nordsee b unter Ästuarinfluß
 C [Bange et al., 1994a]
 D [De Wilde & Duyzer, 1995] nur Rheinmündung
 E [Conrad & Seiler, 1988]

Zur Ermittlung der mittleren Gasaustauschgeschwindigkeiten wurden für die einzelnen Regionen die mittlere Oberflächentemperatur und die mittlere Windgeschwindigkeit dem Handbuch Nordsee, östlicher Teil [BSH, 1994] entnommen. Die Ermittlung der Methanflüsse erfolgte unter Verwendung der Gleichungen von LM-86 und W-92m für klimatologische Winde

(=> Kap. 3.2). Die eingesetzten Parameter sowie die jährlichen Methanflüsse der einzelnen Regionen sind in Tab. 5.1 zusammengestellt.

Die Gesamtquellstärke für atmosphärisches Methan beträgt hiernach $1533 \cdot 10^6 \text{ mol a}^{-1}$ (LM-86) beziehungsweise $3075 \cdot 10^6 \text{ mol a}^{-1}$ (W-92m). Die von Bange [1994a] gegebene Abschätzung der Quellstärke der Nordsee auf Basis seiner Messungen auf R/P Nordsee liegt mit $363 \cdot 10^6 \text{ mol a}^{-1}$ (LM-86) beziehungsweise $472 \cdot 10^6 \text{ mol a}^{-1}$ (E3-93) um über einen Faktor 4 niedriger. Die Behandlung der küstennahen Regionen ohne Berücksichtigung des Wattenmeeres und unter minimaler Berücksichtigung der Einflüsse der Gebiete in der Umgebung von Flußmündungen legt allerdings die Annahme nahe, daß auch die hier gemachte Abschätzung die Nordsee als Quelle für atmosphärisches Methan noch unterschätzt.

5.7 Zusammenfassung

Der atmosphärische Methanmolenbruch sowie die Methankonzentration des Oberflächenwassers wurden entlang 58°N von 10°E bis 1.5°W und weiter bis zum Elbeästuar bestimmt. Die vertikale Methanverteilung entlang des Ost-West-Schnittes wurde durch Beprobung an sechs Stationen ermittelt. Die Methangehalte des Oberflächenwassers wie auch innerhalb der Wassersäule waren extrem inhomogen. Sowohl der Einfluß von Süßwassereinträgen wie auch die Injektion von Methan aus dem Sediment konnte nachgewiesen werden. Die Elbe konnte als Gewässer mit vergleichsweise geringem Methangehalt identifiziert werden. Der mittlere Methaneintrag der Elbe in die Nordsee wurde zu 70 mmol s^{-1} abgeschätzt. Ein unverschlossenes Bohrloch nahe 58°N , $1^\circ 40'\text{E}$ war Ursache für etwa 25 % der Methanabgabe an die Atmosphäre (23 mol s^{-1}) im Bereich der offenen Nordsee. Durch Einbindung des vertikalen Konzentrationsprofils in ein 3-D-Zirkulationsmodell der Nordsee konnte der advective Methantransport aufgrund der Wasserzirkulation exemplarisch für den 16. Mai 1994 abgeschätzt werden. Unter Verwendung der in-situ-Windgeschwindigkeiten wurde die Methanabgabe der Nordsee an die Atmosphäre für den Zeitraum der Untersuchung abgeschätzt. Hiernach stellt der Austausch mit der Atmosphäre (90 mol s^{-1}) im Vergleich zur Wasserzirkulation (2.6 Sv, max. 15 mol s^{-1}) den dominanten Transportweg für Methan aus der Nordsee dar. Unter Verwendung der hydrographischen Regionen nach ICES [1983] und der klimatologischen Windstärken und Oberflächentemperaturen wurde die Quellstärke der Nordsee für atmosphärisches Methan zu $1533 \cdot 10^6 \text{ mol a}^{-1}$ (LM-86) beziehungsweise $3075 \cdot 10^6 \text{ mol a}^{-1}$ (W-92m) ermittelt. Hierbei sind Ästuargebiete sowie der Beitrag des Wattenmeeres nicht mitberücksichtigt.

6. Methan im östlichen Nordatlantik und am westeuropäischen Kontinentalrand

6.1 Untersuchungsgebiet und Probennahme

Die Datengrundlage dieser Untersuchung wurde während der Teilnahme an drei Forschungsfahrten gewonnen, die im Rahmen des europäischen OMEX-Projektes im Winter 1993/1994 und im Frühjahr und Spätsommer 1995 stattfanden. Eine Übersicht über die Fahrten sowie die beprobten Stationen ist in Abb. 6.1a gegeben.

Das OMEX-Projekt (Ocean Margin EXchange) wurde im Rahmen von MAST II ins Leben gerufen. Ziele des Projektes sind unter anderem die Quantifizierung von Stoffflüssen zwischen Ozean und Schelfgebieten über die Schelfkante hinweg, die Erfassung der in weiten Teilen des Kontinentalrandes erhöhten Primärproduktion sowie die Bestimmung des Verbleibs von über die Schelfkante transportiertem bzw. dort produziertem Material. Ein Teilaspekt hierzu ist die Untersuchung der Produktion und der Verbleibs von Spurengasen. Für Methan wurde hierzu der Sättigungszustand des Oberflächenwassers im Nordostatlantik und in der Nordsee (=> Kap. 5) untersucht, um die Situation im Schelfbereich und im offenen Ozean zu bestimmen. Im Hauptuntersuchungsgebiet der OMEX-Studie westlich Irlands wurde an einem Schnitt senkrecht zum Kontinentalrand die vertikale Verteilung in der Wassersäule bestimmt. Die offenen Fragen, ob Methanquellen am passiven europäischen Kontinentalrand existieren, ob der Methankreislauf einen nennenswerten Anteil am Kohlenstoffbudget ausmacht und ob die bathymetrische Grenze den Grenzverlauf zwischen den methanreichen Schelfgebieten und dem methanarmen offenen Ozean festlegt [Bange et al., 1994a], entsprechen der Zielsetzung des Projekts und werden im Folgenden untersucht.

Während der Fahrt M27/1 des FS Meteor vom 29. 12. 1993 bis 17. 1. 1994 [Pfannkuche, 1994] wurden vertikale Methanprofile an 7 Stationen entlang eines Schnittes senkrecht zum europäischen Kontinentalrand westlich Irlands (Goban Spur) in Wassertiefen zwischen 155 m und 4500 m beprobt. Zusätzlich wurde eine Station im südlich hierzu gelegenen King Arthur Canyon untersucht. Die Bestimmung der Methankonzentration erfolgte nach der VUS-Methode (=> Kap. 4.1.2). Zur Probennahme diente ein Kranzwasserschöpfer (12 · 10 l Niskin-Flaschen) mit CTD-Einheit. Nährstoffdaten an den Stationen wurden von der Arbeitsgruppe des Instituts für Biogeochemie der Universität Hamburg bestimmt, die ebenfalls Partner des OMEX-Projektes ist.

Die Forschungsfahrt 95/6 des FS Belgica (A962 der Belgischen Marine) vom 3. 3. - 17. 3. 1995 führte von Boulogne sùr mer nach Brest, von Brest nach Bayonne und von dort nach Seebrügge. Während des gesamten Fahrtverlaufs wurde kontinuierlich die Methankonzentration im Oberflächenwasser und das atmosphärische Mischungsverhältnis gemessen. An sechs Stationen wurden vertikale Methanprofile bestimmt, wobei jeweils eine Station auf dem Schelf und eine nahegelegene Station im Bereich der 2000-m-Isobathe beprobt wurde. Die Länge des zur Verfügung stehenden Einleiterkabels begrenzte die Beprobungstiefe auf 1600 m. Die räumlichen Gegebenheiten an Bord erforderten die Anwendung der Headspace-Methode (Kap. 4.1.1), obwohl diese für die niedrigen Konzentrationsbereiche $\leq 2.5 \text{ nmol l}^{-1}$ im offenen Ozean weniger geeignet ist als die VUS-Methode. Da die Ergebnisse der Stationsarbeiten gegenüber den während der M27/1-Expedition gewonnenen Daten keine zusätzliche Informationen bei schlechterer Datenqualität geben, sind sie nicht weiter diskutiert. Die Daten sind aber im Anhang (8a) dokumentiert. Die Aufnahme der meteorologischen Begleitdaten sowie von Temperatur und Salzgehalt des Oberflächenwassers erfolgte alle zwei Minuten.

Die Expedition 211 mit dem FS Poseidon im September 1995 ermöglichte die kontinuierliche Bestimmung des Sättigungszustandes des Oberflächenwassers für Methan von Reykjavik bis Lissabon. Aufgrund eines Ausfalls des Kranzwasserschöpfers gibt es keine Tiefenprofile von dieser Fahrt. Meteorologische Begleitdaten, Wassertemperatur und Salzgehalt wurden minütlich erfaßt [Mintrop, 1996].

6.2 Sättigungszustand des Oberflächenwassers und Austausch mit der Atmosphäre

6.2.1 Frühere Untersuchungen

Untersuchungen der Konzentration von Methan im Oberflächenwasser im Bereich des Atlantiks sind selten, insbesondere im östlichen Nordatlantik sind keine Daten vorhanden. Lamontagne und Mitarbeiter [1973] bestimmten Sättigungen von 120 -150 % anhand diskreter Proben sowohl im tropischen Westatlantik wie auch in der Norwegen- und Grönlandsee. Ward und Mitarbeiter [1987] fanden im Carioco-Basin eine Übersättigung des Oberflächenwassers von nur 4 %, obwohl die Wassersäule unterhalb ~ 300 m aufgrund anoxischer Bedingungen sehr hohe Methangehalte aufweist. Scranton & Brewer [1977] berichten von Sättigungen von 148 -231 % im subtropischen Westatlantik. Allerdings berechneten sie die atmosphärische Gleichgewichtskonzentration mit einem angenommenen und nach neueren Untersuchungen für das Jahr 1975 mindestens um 10 % zu niedrigen atmosphärischen Methangehalt von 1.3 ppmV.

Der umfassendste und aufgrund der Verwendung eines Equilibrationssystems auch verlässlichste bisher veröffentlichte Datensatz stammt von Conrad & Seiler [1988]. Während Expeditionen im Jan./Feb. 1979 von Hamburg über Dakar nach Freetown und im Okt./Nov. 1980 von Hamburg nach Montevideo wurde der Sättigungszustand des Oberflächenwassers bestimmt. Im Mittel war die Sättigung 110 %, wobei in Regionen mit Küstenauftrieb oder äquatoralem Auftrieb die höchsten Übersättigungen gemessen wurden. Nahezu Gleichgewicht mit der Atmosphäre im Bereich der Biskaya wurde als regionale Besonderheit dieses Seegebietes interpretiert.

In einer Abschätzung der marinen Methanemission in die Atmosphäre setzen Bange und Mitautoren [1994a] als Synthese aus diesen Untersuchungen eine mittlere Sättigung des Atlantiks von 124 % voraus. In einer kürzlich veröffentlichten Abschätzung der marinen Methanemission der freien Ozeane folgern Bates und Mitarbeiter [1996], daß die Methanemission des offenen Ozeans im Wesentlichen auf den Bereich zwischen 15°N und 30°S beschränkt ist. Sie postulieren, daß der Atlantik nördlich 30°N praktisch im Gleichgewicht mit der Atmosphäre steht und keinen nennenswerten Einfluß auf die Gesamtemission hat. Ihre Studie stützt sich allerdings nur auf Daten aus dem Pazifischen Ozean.

Die hier vorgestellte Bestimmung der Methankonzentration des Oberflächenwassers im östlichen Nordatlantik schließt also eine vorhandene Datenlücke und ermöglicht die Überprüfung der von Bates und Mitarbeitern aufgestellten These. Die Beprobung im Bereich der Biskaya erlaubt einen Vergleich mit den 1979/1980 durchgeführten Messungen von Conrad und Seiler [1988] in diesem Gebiet. Hierdurch kann untersucht werden, inwieweit die Methankonzentration und der Sättigungszustand des Oberflächenwassers durch den Anstieg des atmosphärischen Mischungsverhältnisses innerhalb der letzten 15 Jahre verändert worden sind.

6.2.2 Datenaufbereitung und Fehlerbetrachtung

Die Meßwerte wurden über Intervalle von 1° Länge · 1° Breite gemittelt. Im Falle der Poseidon 211-Expedition wurde nach Erreichen des westlichsten Punktes der Fahrt über alle Daten im Bereich eines Breitengrades gemittelt. Die Flächen, für welche die Meßwerte so zusammengefaßt wurden, sind entlang des Fahrtverlaufes durchnummeriert (#1 - #36, Abb. 6.1a). In Zusammenhang mit der Belgica Expedition wurden die Oberflächendaten der beiden Fahrtabschnitte kombiniert. Aufgrund der deutlich besseren Datenqualität während der Rückfahrt wurden bei zweifach durchquerten Gebieten nur die Daten der Rückfahrt verwendet.

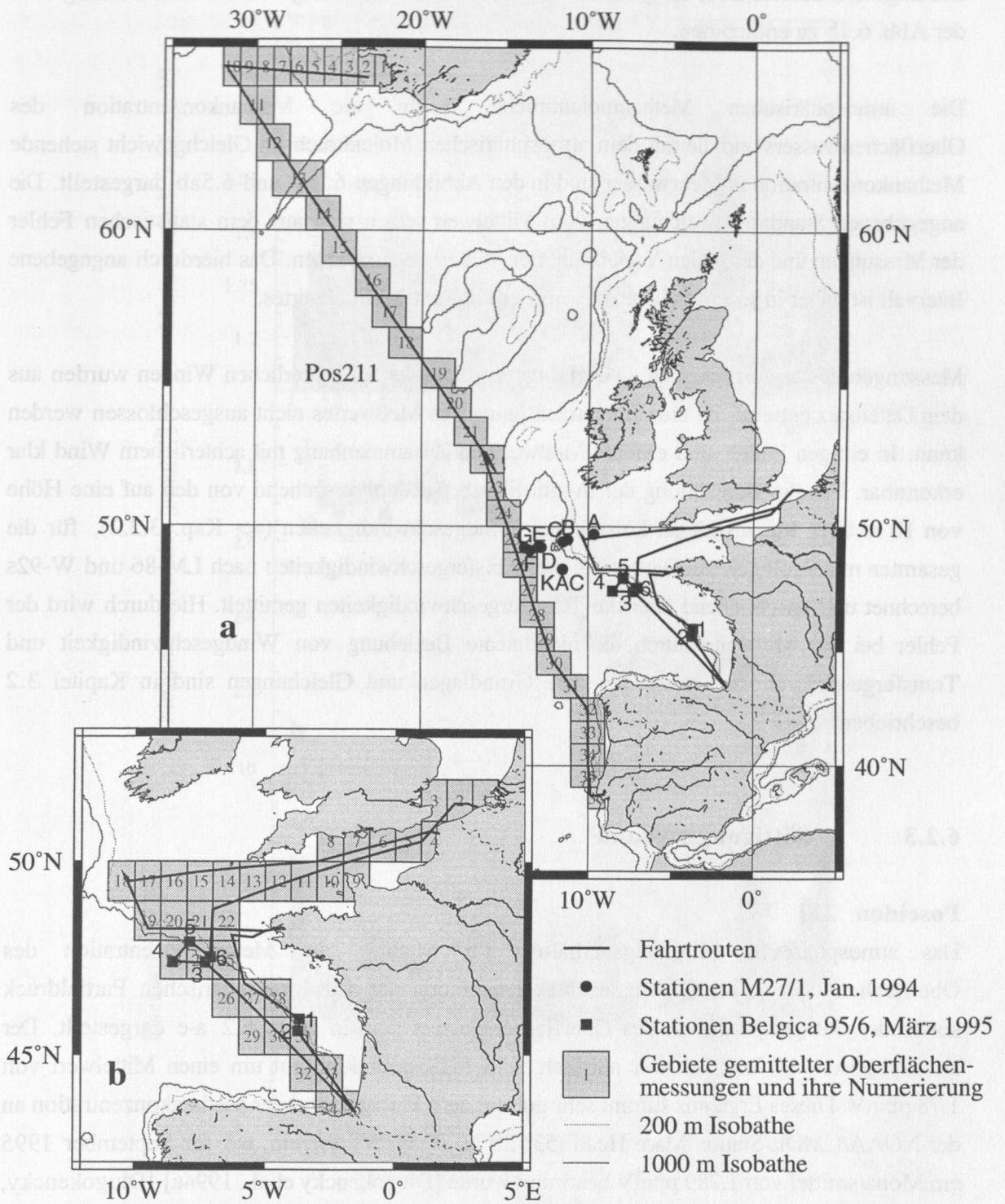


Abb. 6.1 Fahrtverläufe und Stationen der Untersuchungen im östlichen Nordatlantik.

Die Lage der Gebiete, über die gemittelt wurde, sowie die ihnen zugeordnete Numerierung sind der Abb. 6.1b zu entnehmen.

Die atmosphärischen Methanmolenbrüche sowie die Methankonzentration des Oberflächenwassers und die mit dem atmosphärischen Molenbruch im Gleichgewicht stehende Methankonzentration in Meerwasser sind in den Abbildungen 6.2ab und 6.5ab dargestellt. Die angegebenen Standardabweichungen vom Mittelwert setzen sich aus dem statistischen Fehler der Messungen und der realen Variabilität der Meßgröße zusammen. Das hierdurch angegebene Intervall ist daher in jedem Falle größer als der Fehler des Mittelwertes.

Messungen des atmosphärischen Mischungsverhältnisses bei achterlichen Winden wurden aus dem Datensatz entfernt, da eine Beeinträchtigung des Meßwertes nicht ausgeschlossen werden kann. In einigen Fällen sind erhöhte Meßwerte in Zusammenhang mit achterlichem Wind klar erkennbar. Für die Berechnung der in-situ-Flüsse wurden, ausgehend von den auf eine Höhe von 10 m über Meeresspiegel korrigierten Windgeschwindigkeiten (\Rightarrow Kap. 3.2.2), für die gesamten meteorologischen Datensätze die Transfargeschwindigkeiten nach LM-86 und W-92s berechnet und anschließend über die Transfargeschwindigkeiten gemittelt. Hierdurch wird der Fehler bei der Mittelung durch die nichtlineare Beziehung von Windgeschwindigkeit und Transfargeschwindigkeit vermieden. Die Grundlagen und Gleichungen sind in Kapitel 3.2 beschrieben.

6.2.3 Sättigungszustand

Poseidon 211

Das atmosphärische Mischungsverhältnis für Methan, die Methankonzentration des Oberflächenwassers, die Gleichgewichtskonzentration mit dem atmosphärischen Partialdruck sowie der Sättigungszustand des Oberflächenwassers sind in Abb. 6.2 a-c dargestellt. Der atmosphärische Molenbruch war nördlich 51°N (#23) sehr konstant um einen Mittelwert von 1.78 ppmV. Dieses Ergebnis stimmt sehr gut mit dem Monatsmittel der Methankonzentration an der NOAA/CMDL-Station Mace Head (53° 20'N, 9° 54'W) überein, wo für September 1995 ein Monatsmittel von 1.789 ppmV bestimmt wurde [Dlugokencky et al., 1994a] [Dlugokencky, 1996 pers. Mitteilung]. Westlich der iberischen Halbinsel liegen die atmosphärischen Methangehalte mit im Mittel 1.71 ppmV etwas niedriger, was der Abnahme entlang des interhemisphärischen Gradienten entspricht.

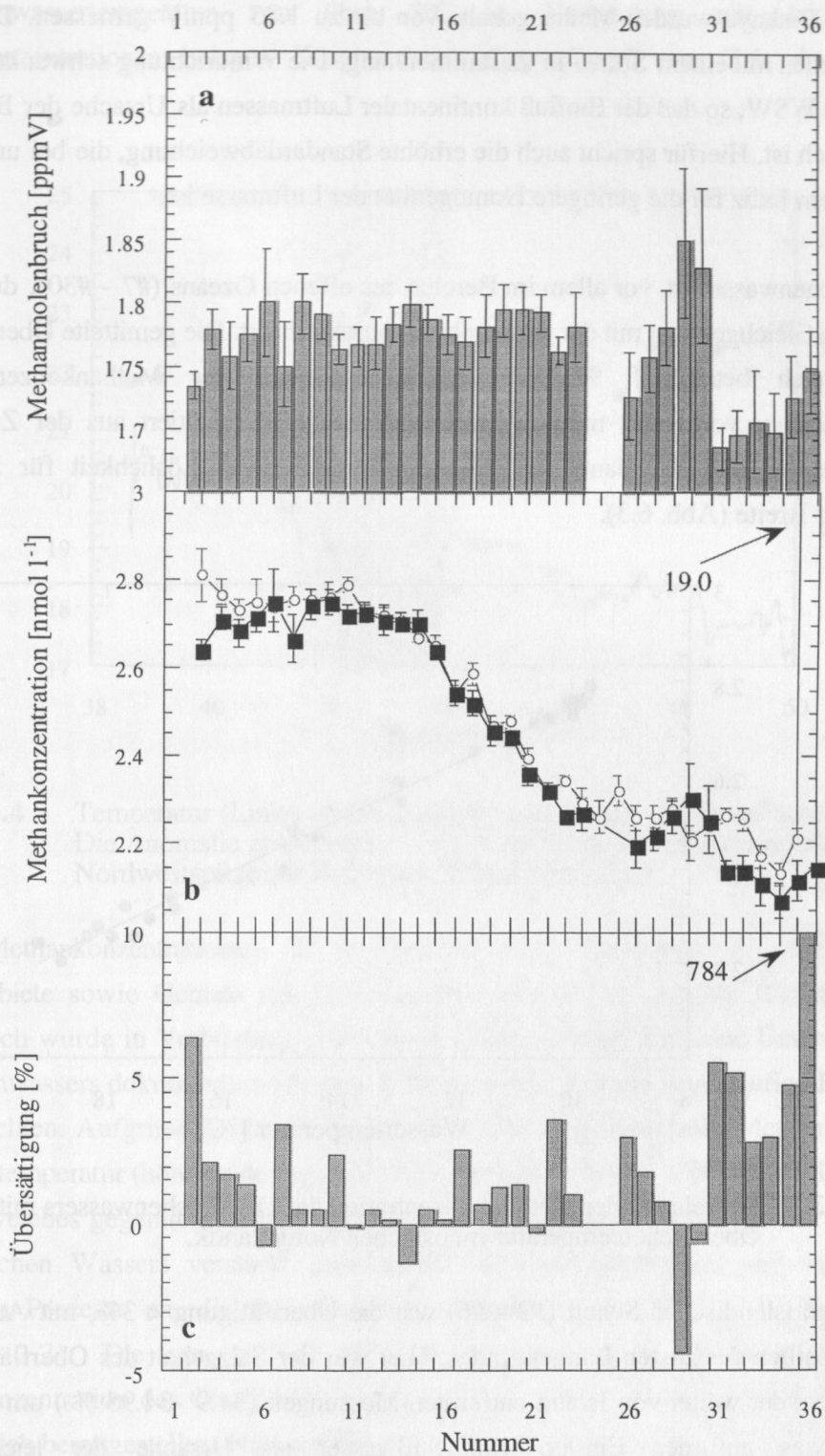


Abb. 6.2 (a) Atmosphärisches Mischungsverhältnis, (b) Methankonzentration des Oberflächenwassers (offene Kreise) und mit dem atmosphärischen Methangehalt im Gleichgewicht stehende Konzentration (gefüllte Quadrate) sowie (c) Sättigungszustand während der Expedition Pos 211. Numerisierung der Ordinate gemäß Abb. 6.1a.

Westlich der Biskaya wurden Methangehalte von bis zu 1.85 ppmV gemessen. Die erhöhten Meßwerte stehen mit einem Sturm in Zusammenhang. Die Windrichtung schwankte in diesem Zeitraum um WSW, so daß der Einfluß kontinentaler Luftmassen als Ursache der Beobachtung wahrscheinlich ist. Hierfür spricht auch die erhöhte Standardabweichung, die bei unveränderter Meßroutine ein Indiz für die geringere Homogenität der Luftmasse ist.

Das Oberflächenwasser ist, vor allem im Bereich des offenen Ozeans (#7 - #30), durch nahezu vollständiges Gleichgewicht mit der Atmosphäre charakterisiert. Die gemittelte Übersättigung in diesem Bereich beträgt 1 % (0.99). Die Abnahme der Methankonzentration im Oberflächenwasser von $\sim 2.8 \text{ nmol l}^{-1}$ auf $\sim 2.2 \text{ nmol l}^{-1}$ resultiert aus der Zunahme der Wassertemperatur und der damit verbundenen Abnahme der Löslichkeit für Methan mit abnehmender Breite (Abb. 6.3).

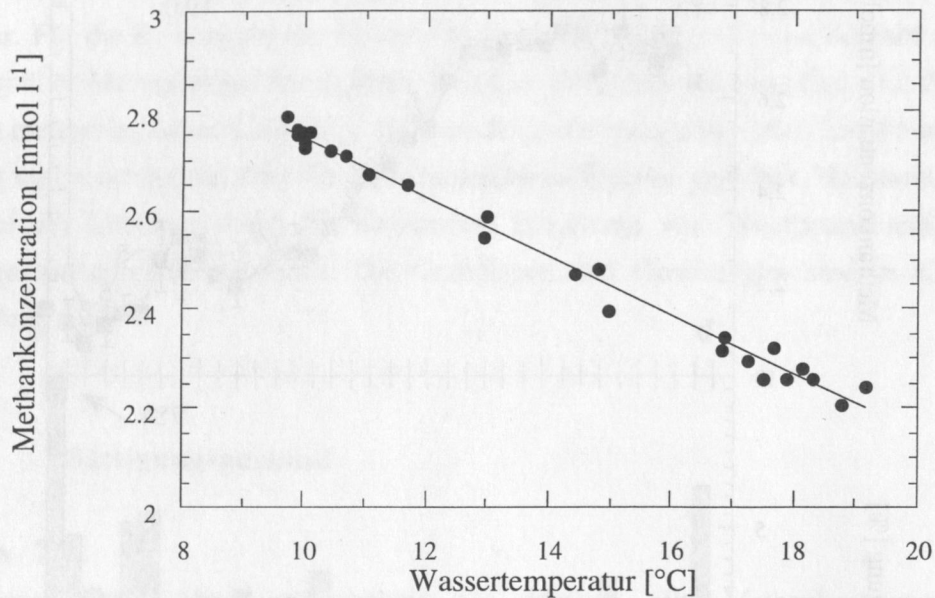


Abb. 6.3 Korrelation der Methankonzentration des Oberflächenwassers mit der Oberflächentemperatur im östlichen Nordatlantik.

Auch auf dem isländischen Schelf (#2 - #6) war die Übersättigung $< 3\%$, mit Ausnahme der Messungen östlich des 24sten Längengrades. Hier war der Salzgehalt des Oberflächenwassers gegenüber dem der weiter von Island entfernten Messungen (34.9 - 34.95 ‰) um etwa 0.4 ‰ erniedrigt, was auf den Einfluß von Süßwasser als Ursache der leicht erhöhten Oberflächenkonzentration schließen läßt. Die höchste Untersättigung der Untersuchung (4.4 %) im Bereich zwischen 45°N und 46°N (#29) ist durch den oben beschriebenen Anstieg des atmosphärischen Methangehalts bedingt. Entlang der iberischen Küste (#31 - #35) wurde eine Übersättigung von über 5 % zwischen 42°N und 44°N bestimmt. Ein Rückgang der

Oberflächenwassertemperatur von über 2°C in Verbindung mit leicht erhöhten Phosphatkonzentrationen belegen Küstenauftrieb ("upwelling") zur Zeit der Messungen (Abb. 6.4).

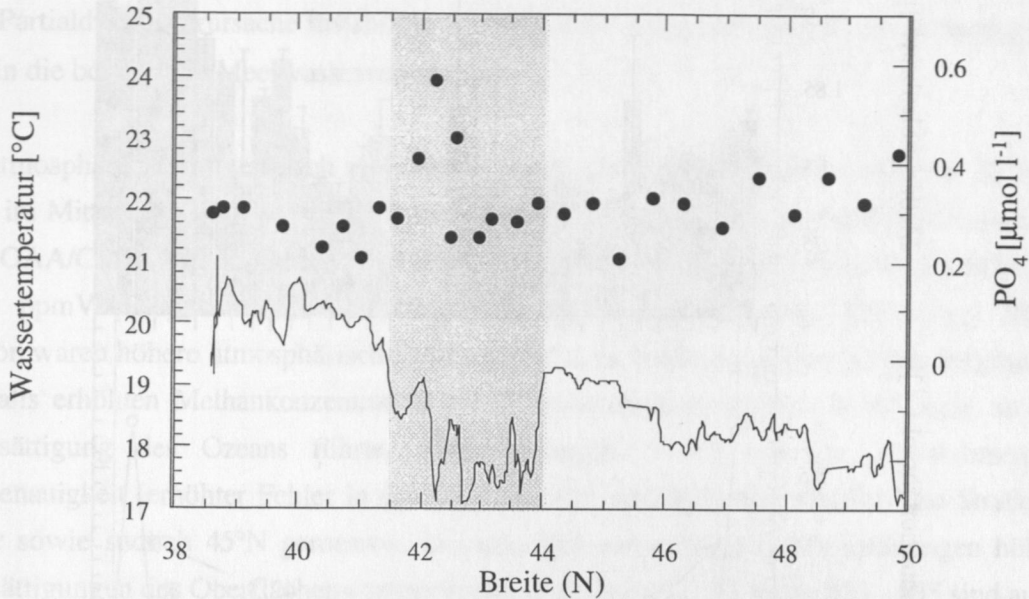


Abb. 6.4 Temperatur (Linie) und Phosphatgehalt (Punkte) des Oberflächenwassers. Die Anomalie zwischen 41.5°N und 44°N ist durch Küstenauftrieb an der Nordwestspitze der Iberischen Halbinsel bedingt.

Erhöhte Methankonzentrationen in Verbindung mit Upwelling ist für äquatoriale Auftriebsgebiete sowie Gebiete mit Küstenauftrieb beschrieben worden [Conrad & Seiler, 1988], jedoch wurde in Verbindung mit starkem Küstenauftrieb auch eine Untersättigung des Oberflächenwassers dokumentiert [Brooks & Sackett, 1973]. Zwei gegenläufige Prozesse sind hier zu beachten. Aufgrund der in der Regel mit der Tiefe abnehmenden Methankonzentration und Wassertemperatur (höhere Methanlöslichkeit) kann beim Auftrieb Wasser an die Oberfläche gelangen, welches gegenüber dem atmosphärischen Partialdruck untersättigt ist. Der Auftrieb nährstoffreichen Wassers verstärkt andererseits die Primärproduktion und regt damit die biologischen Prozesse an, die für eine in-situ-Produktion von Methan in Frage kommen (=> Kap. 2.2). Die nur südlich 43°N festgestellte, sehr schwache Zunahme der Phosphatkonzentration des Oberflächenwassers spricht dafür, daß ein Großteil der durch den Küstenauftrieb bereitgestellten Nährstoffe bereits aufgenommen worden ist. Dieses legt eine in-situ-Methanproduktion infolge des Küstenauftriebs als Ursache der erhöhten Übersättigung nahe.

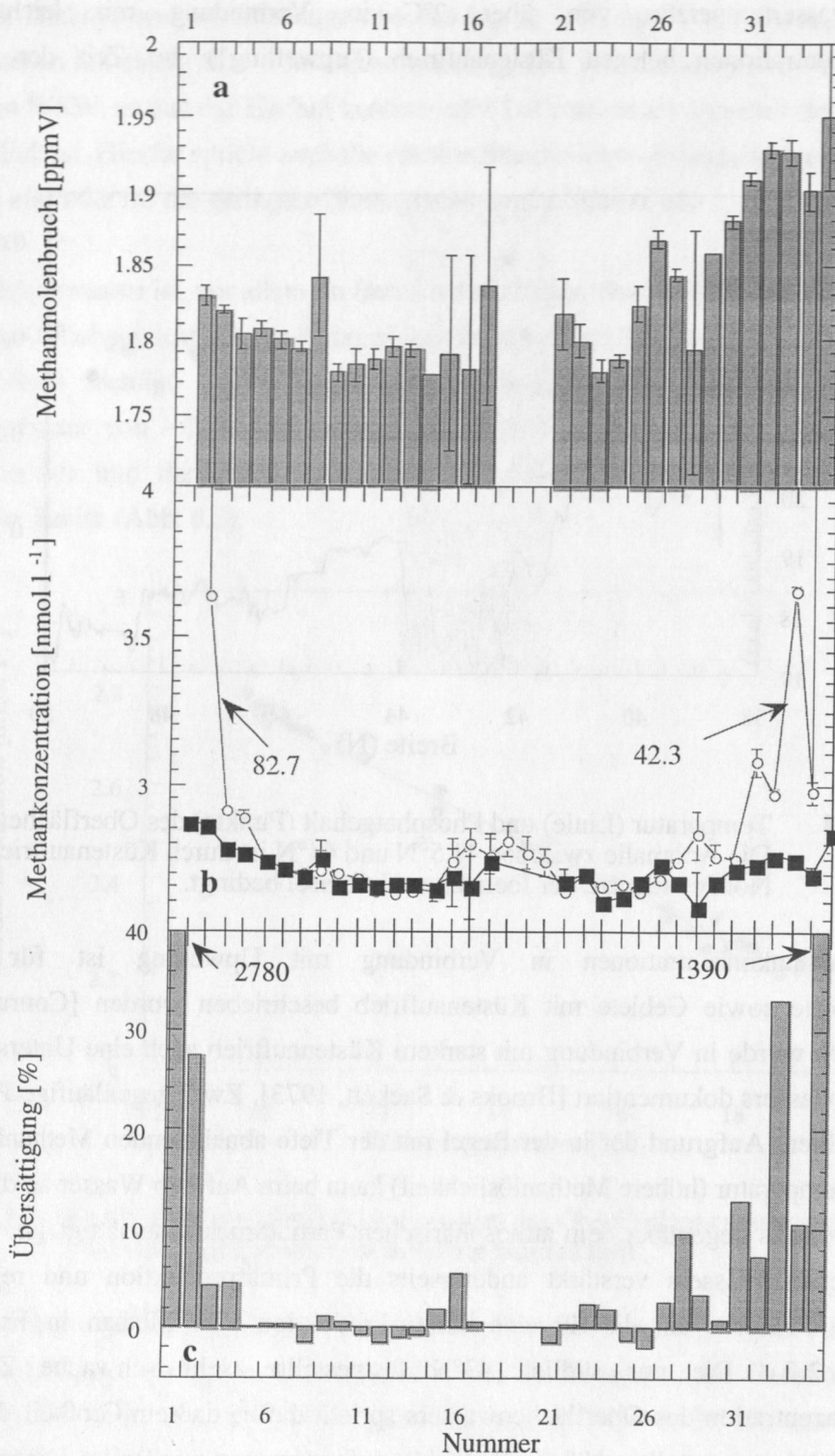


Abb. 6.5 (a) Atmosphärisches Mischungsverhältnis, (b) Methankonzentration des Oberflächenwassers (offene Kreise) und mit dem atmosphärischen Methangehalt im Gleichgewicht stehende Konzentration (gefüllte Quadrate) sowie (c) Sättigungszustand während der Expedition Belgica 95/6. Numerierung der Ordinate gemäß Abb. 6.1b.

Belgica 95/06

Die Meßwerte der Gebiete #8, #15-#21 und #28 auf der Datengrundlage des ersten Fahrtabschnitts von Boulogne sùr mer nach Bayonne sind mit deutlich größeren Fehlern behaftet als die übrigen Messungen. Ursache hierfür ist ein durch die gleichzeitige Messung des CO₂-Partialdrucks verursachte Instabilität der Basislinie sowie das sporadische Eindringen von Luft in die bordeigene Meerwasserversorgung.

Der atmosphärische Molenbruch von Methan (Abb. 6.5a) lag im Bereich zwischen 52°N und 46°N im Mittel bei 1.81 ppmV. Auch dieses Ergebnis stimmt sehr gut mit den Messungen an der NOAA/CMDL-Station Mace Head überein. Das Monatsmittel betrug hier für den März 1995 1.803 ppmV [Dlugokencky et al., 1994a] [Dlugokencky, 1996 pers. Mitteilung]. Südlich hiervon waren höhere atmosphärische Methangehalte zu beobachten, was jedoch aufgrund der ebenfalls erhöhten Methankonzentration des Oberflächenwassers (Abb. 6.5b) nicht zu einer Untersättigung des Ozeans führte. Übersättigungen > 3% wurden im Rahmen der Meßgenauigkeit (erhöhter Fehler in den Gebieten #16 und #28) nur nördlich der Straße von Dover sowie südlich 45°N gemessen. Die zum Teil um mehrere Größenordnungen höheren Übersättigungen des Oberflächenwassers in den Bereichen #1 - #2 sowie #33 - #35 sind auf die methanreichen Süßwassereinträge der Schelde beziehungsweise der Adour zurückzuführen (Abb. 6.6). In den nicht von Süßwassereintrag geprägten Gebieten (#3 - #32, #16 und #28 wegen Datenunsicherheit ausgeschlossen) beträgt die mittlere Übersättigung 1.4 %.

Zusammenfassend bleibt festzuhalten, daß das Oberflächenwasser des Nordostatlantiks außerhalb des Einflußgebietes von Flußmündungen einen Methangehalt aufweist, der nahezu vollständig mit dem atmosphärischen Partialdruck im Gleichgewicht steht. Selbst im Bereich der Schelfgebiete sind die Methankonzentrationen niedriger als im Gebiet des offenen Ozeans in tropischen Gewässern.

Der Einfluß von Flußeinträgen

In Küstennähe wurden Gebiete unter starkem Einfluß von Süßwassereinträgen der Schelde, des Tejo (Portugal) sowie der Adour (Frankreich) beprobt. Im Mündungsbereich der drei Gewässer steigt der Methangehalt des Oberflächenwassers mit abnehmendem Salzgehalt an (Abb. 6.6). In keinem Fall war eine lineare Abhängigkeit infolge eines einfachen konservativen Mischungsprozesses zu beobachten.

Bei der Annäherung an die Westerschelde wurde der Methangehalt bis zu einem Salzgehalt von 28.25 ‰ untersucht. Hier wurde die maximale Methankonzentration von 412 nmol l⁻¹

gemessen. Die Auftragung von Methan- zu Salzgehalt ist nahezu exponentiell, was auf den Verlust (Abgabe an die Atmosphäre) und/oder Verbrauch (mikrobielle Oxidation) von Methan im Untersuchungsgebiet schließen läßt. Scranton & McShane [1991] konnten für den Bereich nahe der Mündungen von Schelde und Rhein (52-53°N) zeigen, daß die Aufnahme durch die Atmosphäre gegenüber mikrobieller Oxidation die dominante Senke für Methan in diesem Bereich ist. Die im Rahmen dieser Untersuchung gemachten Messungen bestätigen den von De Wilde & Duyzer [1995] beschriebenen sehr hohen Methangehalt der Schelde. Bei ihrer Untersuchung der Westerschelde wurden Methangehalte $> 1 \mu\text{mol l}^{-1}$ detektiert. Ihre Messungen zeigen außerdem, daß Quellen und Senken im Ästuarbereich der Westerschelde den generellen Anstieg von Methangehalt mit abnehmendem Salzgehalt überlagern können.

Der Tejo weist eine positive Abweichung von der linearen CH_4 -S Beziehung auf. Dieses Verhalten läßt generell zwei unterschiedliche Interpretationen zu. Innerhalb des Meßgebietes kann eine Methanproduktion stattfinden, oder aber mit zunehmendem Salzgehalt wird das Verhältnis von Methanverlust zur durch die Strömung advektiv transportierter Methanmenge größer. Im Falle der hier durchgeführten Meßreihe ist die verstärkte Methanabnahme mit zunehmendem Salzgehalt bei $S \geq 35.2 \text{ ‰}$ als Folge der verstärkten horizontalen Ausbreitung des Oberflächenwassers zu verstehen, nachdem es durch den sehr engen Ästuarbereich bei Estoril in den Atlantik gelangt. Aufgrund des geringeren Salzgehaltes und der im Sommer höheren Temperatur breitet sich das aus dem Ästuar gelangende, methanreiche Wasser an der Oberfläche aus, wodurch die für den Gasaustausch zur Verfügung stehende Oberfläche vergrößert wird. Die Beprobung des Tejo im September 1995 kann nicht als typische Situation angesehen werden. Extrem niedrige Niederschläge, insbesondere in Portugal, in den Jahren 1994 und 1995 hatten zur Folge, daß der Oberwasserabfluß des Tejo in diesem Zeitraum deutlich niedriger war als über das Langzeitmittel.

Die Auftragung der Methankonzentration gegen den Salzgehalt für das Mündungsgebiet der Adour hat einen ähnlichen Verlauf wie im Falle der Schelde. Der exponentielle Abfall der Methankonzentration mit zunehmender Salinität ist allerdings durch ein Zwischenmaximum (38 nmol l^{-1}) im Bereich zwischen $S = 32 \text{ ‰}$ und $S = 33 \text{ ‰}$ gestört. Mögliche Ursache hierfür ist die Freisetzung von Methan aus dem Sediment. Zur Zeit der Annäherung an die Adour wurden infolge hohen Seegangs Sand und Partikel aufgewühlt, was sowohl durch die Trübung des Seewassers wie auch durch die Sedimentation von Partikeln in der Austauschammer festzustellen war.

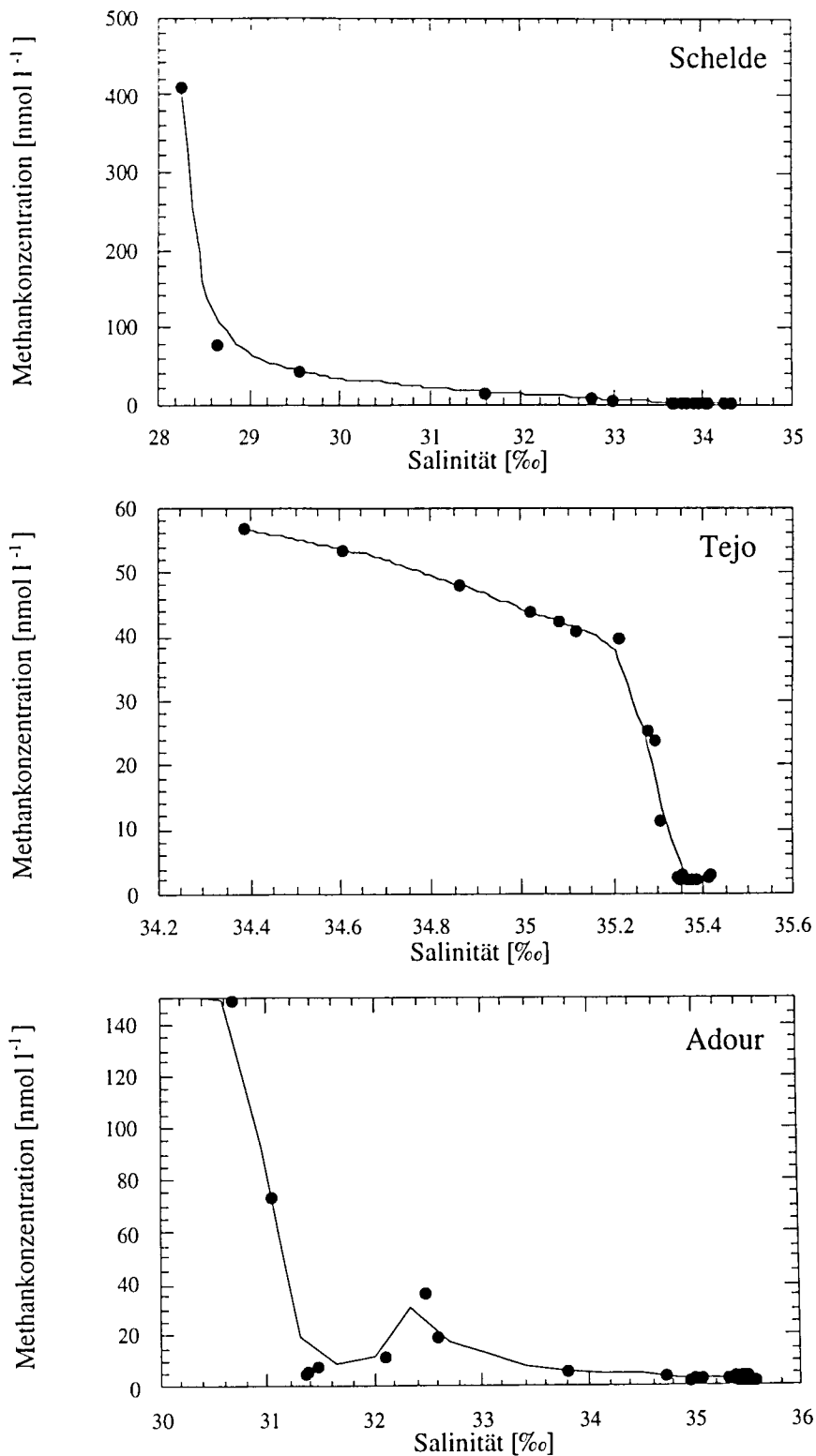


Abb. 6.6 Anstieg der Methankonzentration mit Abnahme der Salinität bei Annäherung an die Mündungen dreier europäischer Flüsse; Schelde (Niederlande), Tejo (Portugal), Adour (Frankreich).

Die Daten aus den drei Flußmündungsgebieten belegen die in der Regel sehr hohen Methankonzentrationen in Flüssen und Ästuargebieten [Bange et al., 1994a] (\Rightarrow Kap. 2.2). Zur Quantifizierung des Methaneintrags aus diesen Ästuargebieten und zur Bestimmung des Methangehalts der reinen Süßwasserkomponenten ist eine umfassendere Untersuchung unter Berücksichtigung der Saisonalität und eine Erweiterung der Messungen bis zu deutlich niedrigeren Salzgehalten erforderlich. Solche Untersuchungen liegen aber nicht mehr im Rahmen der Zielsetzung der hier vorgestellten Studie. Die Messungen stützen die Größenordnung der von Bange und Mitautoren gemachten Abschätzung von Methaneinträgen aus Ästuargebieten (1.3 Tg a^{-1}).

6.2.4 Austausch mit der Atmosphäre

a In-situ-Gastransfer

Die mittleren Transferkoeffizienten für Methan weisen infolge der Modulation der mittleren Windgeschwindigkeiten in den einzelnen Regionen zwischen 1.6 und 17.2 m s^{-1} (Pos 211) beziehungsweise 5.7 und 17.1 m s^{-1} (Belgica 95/6) eine große Variabilität auf. Dennoch ist der Gasaustausch im Wesentlichen durch die sehr starken Unterschiede des Sättigungszustandes im Bereich des offenen Ozeans und der von Süßwassereintrag beeinflussten Schelfgebiete gesteuert (Abb. 6.7 ab u. 6.8 ab). Dieses gilt sowohl für die Untersuchung des offenen östlichen Nordatlantiks wie auch der Biskaya. Lediglich im Bereich des Küstenauftriebs mit Übersättigungen zwischen 3 und 5% prägte der Übergang zwischen den Abschnitten mit höchster und niedrigster Windgeschwindigkeit der Fahrt die Charakteristik des Gasaustausches (Abb. 6.7, #31 - #35).

Im Folgenden sind für einige Gebiete die gemittelten Methanflußdichten angegeben. Hierbei sind zuerst die nach der Gleichung von Wanninkhof (W92s, in-situ-Windgeschwindigkeiten, Gl. 3.27) berechneten Flußraten, dahinter in Klammern die nach der Beziehung von Liss-Merlivat (LM-86, Gl. 3.22) ermittelten Werte angeführt. Auf dem isländischen Schelf (Abb. 6.7, #2 - #6) war die mittlere in-situ-Methanflußdichte 170 (89) $\text{mol km}^{-2}\text{a}^{-1}$, im offenen östlichen Nordatlantik (#7 - #30) 20 (11) $\text{mol km}^{-2}\text{a}^{-1}$, entlang des iberischen Kontinentalhangs unter Einfluß von Küstenauftrieb (#31 - #35) 223 (113) $\text{mol km}^{-2}\text{a}^{-1}$, und unter unmittelbarem Einfluß des Tejo (#36) 26600 (15000) $\text{mol km}^{-2}\text{a}^{-1}$. Die mittlere in-situ-Methanflußdichte der Biskaya und der Straße von Dover im März 1995 (Abb. 6.8, #4-#32) war 92 (52) $\text{mol km}^{-2}\text{a}^{-1}$. Methanflußdichten von 296000 (157000) $\text{mol km}^{-2}\text{a}^{-1}$ (#1) und 3980 (2120) $\text{mol km}^{-2}\text{a}^{-1}$ (#2), 1990 (1130) $\text{mol km}^{-2}\text{a}^{-1}$ (#33) und 32400 (19500) (#35) $\text{mol km}^{-2}\text{a}^{-1}$ dokumentieren den außerordentlichen Einfluß der Schelde und der Adour in der Nähe ihrer Mündungsgebiete.

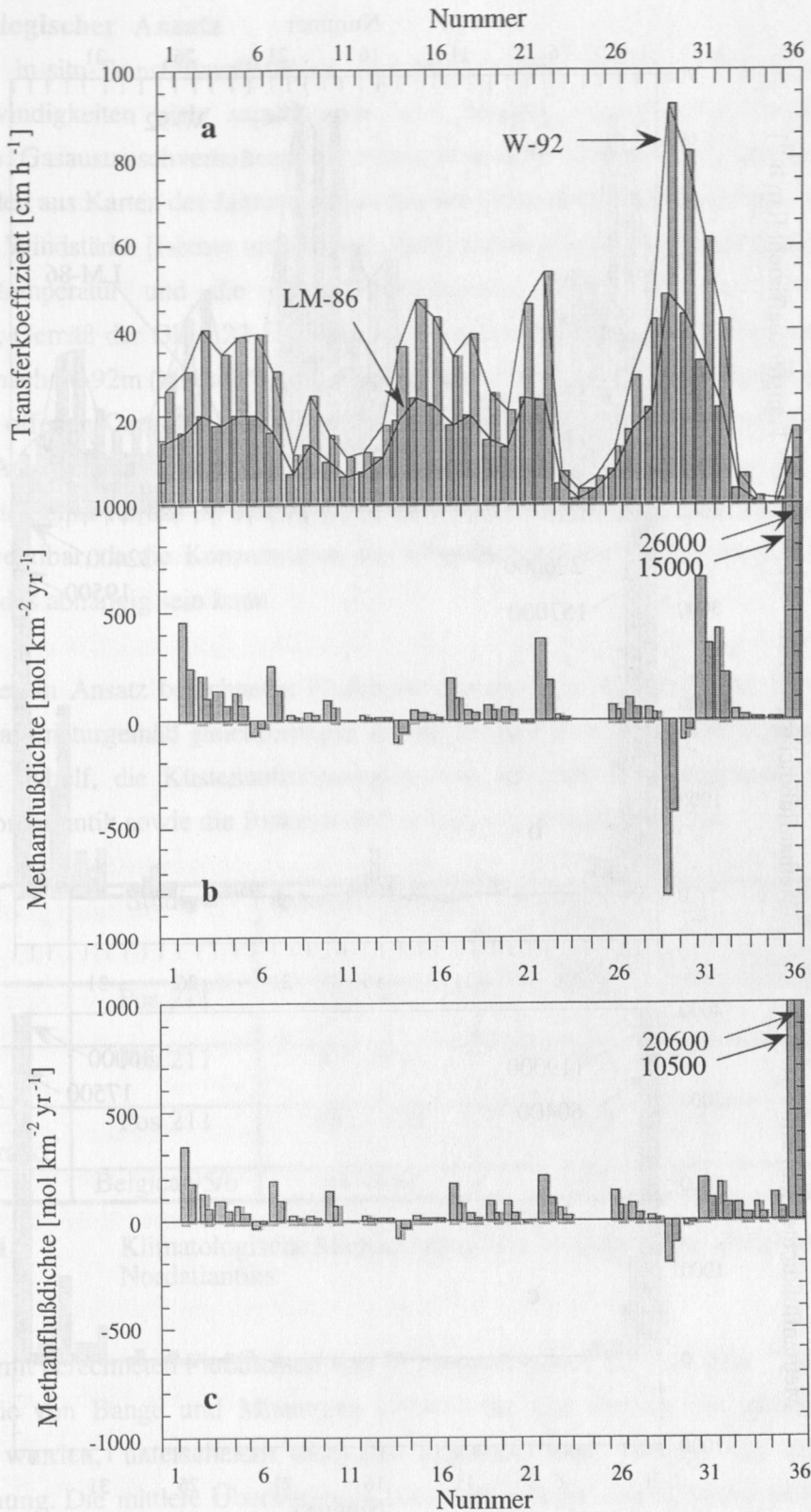


Abb. 6.7 (a) Mittlere Transferkoeffizienten (in situ) und (b) Methanflußdichten (in situ), während der Expedition Pos 211 sowie (c) berechnete Methanflußdichten unter Verwendung der Jahresmittelwerte der Oberflächentemperatur und der skalaren Windstärke.

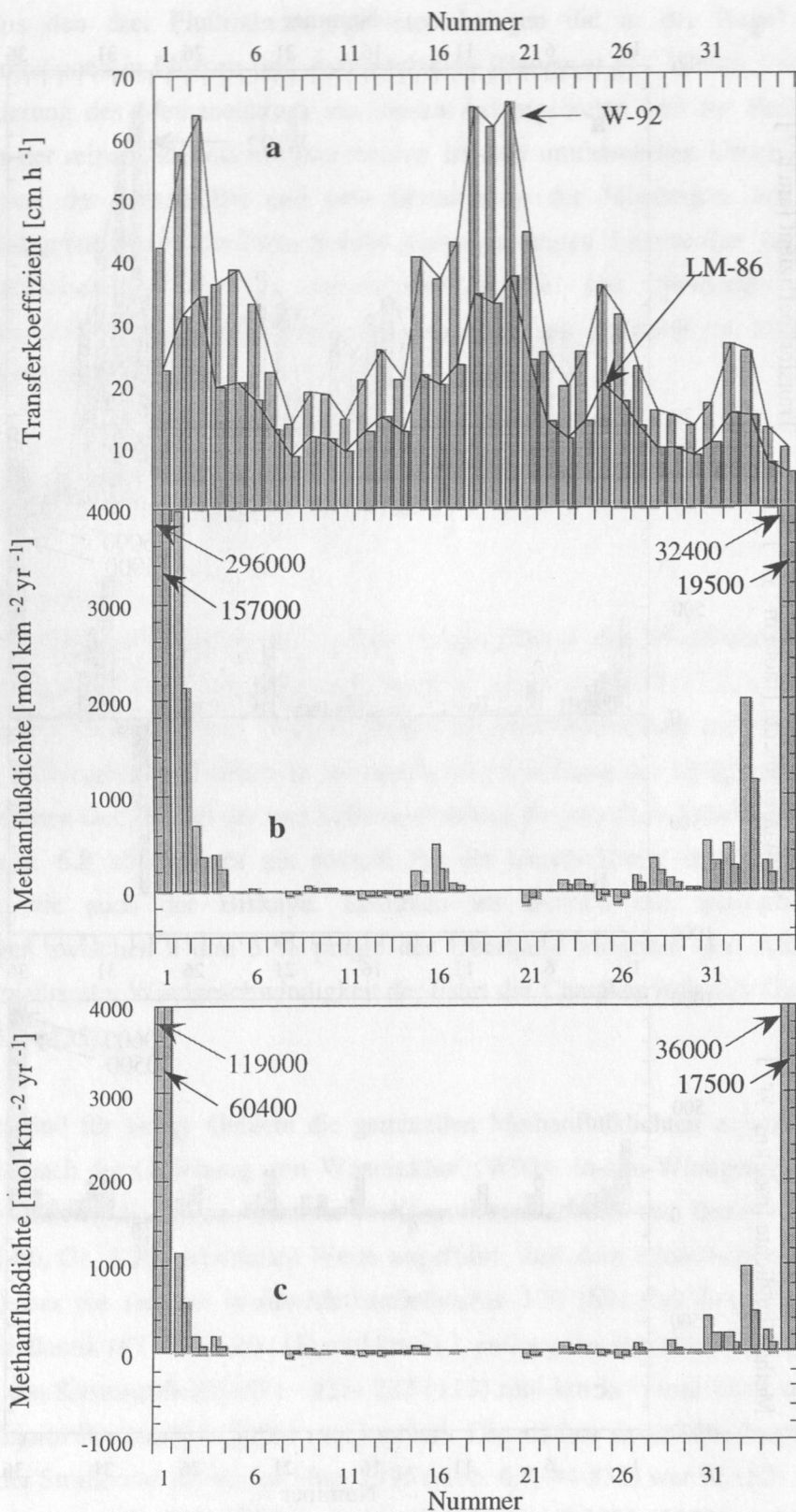


Abb. 6.8 (a) Mittlere Transferkoeffizienten (in situ) und (b) Methanflußdichten (in situ), während der Expedition Belgica 95/6 sowie (c) berechnete Methanflußdichten unter Verwendung der Jahresmittelwerte der Oberflächentemperatur und der skalaren Windstärke .

b Klimatologischer Ansatz

Da die in-situ-Transferkoeffizienten wegen der hohen Variabilität lokaler Windgeschwindigkeiten nicht repräsentativ sein können, wurden zur Bestimmung des langfristigen Gasaustauschverhaltens die klimatologischen Transferkoeffizienten berechnet. Hierzu wurden aus Karten des Jahresmittelwertes der Temperatur des Oberflächenwassers und der skalaren Windstärke [Isemer und Hasse, 1985] durch graphische Interpolation die mittlere Oberflächentemperatur und die mittlere Windgeschwindigkeit entlang der Fahrtrouten entnommen. Gemäß der Gl. 3.22 bzw Gl. 3.23 wurden hieraus die Gastransferkoeffizienten für Methan nach W-92m (klimatologischer Wind) und LM-86 berechnet. Dieser Ansatz stellt im Bereich des offenen Ozean sicherlich eine bessere Abschätzung des Methanflusses zwischen Ozean und Atmosphäre dar. In den Flußmündungsgebieten, wo die Abgabe an die Atmosphäre die wichtigste Senke für das im Süßwasser gelöste Methan sein kann, ist dieses Verfahren nur bedingt anwendbar, da die Konzentration des Oberflächenwassers hier von der Entwicklung des Windfeldes abhängig sein kann.

Die nach diesem Ansatz berechneten Flußdichten (Abb. 6.7c & 6.8c) sind im Bereich des offenen Ozeans naturgemäß gleichförmiger als die in-situ-Flußdichten. Die Ergebnisse für den isländischen Schelf, die Küstenauftriebsregion vor der iberischen Halbinsel, den offenen östlichen Nordatlantik sowie die Biskaya sind in Tab. 6.1 zusammengefaßt.

Region	Studie	Intervallnummer	Flußdichte (W-92m) [mol km ⁻² a ⁻¹]	Flußdichte (LM-86) [mol km ⁻² a ⁻¹]
isländischer Schelf	Pos 211	#2 -#6	120	57
östlicher Nordatlantik	Pos 211	#7 - #30	47	22
iberischer Kontinentalrand	Pos 211	#31 - #35	129	66
Biskaya	Belgica 95/6	#4 - #32	47	24

Tab. 6.1: Klimatologische Methanflußdichten im Bereich des östlichen Nordatlantiks

Verglichen mit berechneten Flußdichten von 1170 mol km⁻²a⁻¹ (E-93b) bzw. 725 mol km⁻²a⁻¹ (LM-86), die von Bange und Mitautoren [1994a] für den Bereich des gesamten Atlantiks angegeben wurden, unterscheidet sich das Ergebnis dieser Studie um mehr als eine Größenordnung. Die mittlere Übersättigung von etwa 1 % ist eine Größenordnung kleiner als die der Untersuchung von Conrad und Seiler [1988].

6.2.5 Diskussion

Die mittlere Übersättigung von 1 % im Bereich des östlichen Nordatlantiks und der Biskaya stehen im Einklang mit der Neuabschätzung der Methanemission durch den offenen Ozean von Bates und Mitarbeitern [1996], für die nur im Bereich des Pazifiks eine Datengrundlage existierte. Der Widerspruch zu der mittleren Übersättigung von 10 % nach Conrad & Seiler [1988] ist nur scheinbar. Ihre Untersuchung erstreckt sich vom Golf von Biskaya aus in Richtung Süden. Der Großteil des Datensatzes resultiert aus Messungen in gemäßigten Breiten, und die höhere Übersättigung in diesem Bereich steht in Einklang mit der Untersuchung von Bates und Mitarbeitern im Pazifik. Die hier vorgestellte Studie sowie die Arbeit von Conrad & Seiler belegen übereinstimmend ein fast vollständiges Gleichgewicht mit dem atmosphärischen Partialdruck im Bereich der Biskaya. Im Gegensatz zu der Interpretation von Conrad & Seiler ist dieses aber nicht eine regionale Eigenart der Biskaya. Vielmehr ist das Gleichgewicht mit der Atmosphäre die für Breiten $> 40^{\circ}\text{N}$ typische Situation im Nordatlantik, wie diese Studie zumindest im Bereich zwischen 40°N und 65°N dokumentiert. Die von Bates und Mitarbeitern [1996] postulierte Ähnlichkeit beider Ozeane bezüglich der Breitenabhängigkeit der Methanübersättigung ist durch diese Studie in Verbindung mit dem Datensatz von Conrad und Seiler bestätigt.

Bates und Mitarbeiter führen die Breitenabhängigkeit des Sättigungszustandes für Methan im Wesentlichen auf einen Temperatureffekt zurück. Kaltes, durch äquatorialen Auftrieb an die Oberfläche transportiertes Wasser wird erwärmt und ist infolge der abnehmenden Löslichkeit für Methan zunehmend übersättigt, was mit der Zeit durch die Abgabe von Methan an die Atmosphäre kompensiert wird. Allerdings würde eine Übersättigung von bis zu 30 %, wie sie von Conrad und Seiler [1988] in Zusammenhang mit Auftrieb detektiert wurde, eine Erwärmung des advektiv an die Oberfläche transportierten Wassers von über 13°C [Wiesenburg & Guinasso, 1979] erfordern, ohne daß gleichzeitig Austauschprozesse den Aufbau der Übersättigung vermindern. Auch die maximalen Übersättigungen von 20 % im äquatorialen Pazifik [Bates et al., 1996] erfordern noch eine Temperaturerhöhung von 10°C , wenn nur rein physikalische Prozesse die beobachteten höheren Übersättigungen bedingen sollten. Zudem sollte das aus mittleren Tiefen stammende Wasser aufgrund der generellen Abnahme der Methankonzentration des Wassers mit zunehmender Tiefe niedrigere Methankonzentrationen enthalten, als es dem Gleichgewicht mit der Atmosphäre entspricht. Die Verringerung der Methanlöslichkeit bei Temperaturerhöhung erscheint daher als alleinige Ursache der Breitenabhängigkeit der Methanübersättigung nicht zu genügen.

Der Auftrieb nährstoffreichen Wassers führt zu einer gesteigerten biologischen Aktivität. Die mikrobielle Methanbildung durch Zooplankton und in deren Ausscheidungen ist nachgewiesen [Karl & Tilbrook, 1994] [DeAngelis & Lee, 1994]. Es ist darüber hinaus bekannt, daß die mikrobielle Methanogenese eine starke Abhängigkeit von der Temperatur zeigt und mit zunehmender Temperatur steigt [Heyer, 1990]. Vor diesem Hintergrund erscheint die verstärkte mikrobielle Produktion, hervorgerufen durch Nährstoffzufuhr in einem Bereich mit hohen Temperaturen des Oberflächenwassers, als zusätzlicher Faktor für die höhere Methanübersättigung in Auftriebsgebieten wahrscheinlich.

Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß das Oberflächenwasser der Biskaya ozeanographisch mit dem des offenen Nordostatlantiks zu vergleichen ist [Schmitz & McCartney, 1993], zeigen die Untersuchungen im März und September des gleichen Jahres, daß keine nennenswerte saisonale Abweichung von diesem Verhalten zu erwarten ist. Verglichen mit der Untersuchung der Biskaya durch Conrad und Seiler 1979/80 hat sich zwar infolge des höheren atmosphärischen Methangehalts die Konzentration des Oberflächenwassers erhöht, was aber nicht zu einer Änderung des Sättigungszustandes führt. Dies stimmt mit dem Ergebnis einer 3-Box-Modellierung [Bange et al., 1994a] sowie mit den Beobachtungen von Bates und Mitarbeitern über einen Zeitraum von 7 Jahren im Pazifik überein.

Nach der Studie von Conrad & Seiler nimmt die Übersättigung südlich 40°N zu und erreicht in Küstenauftriebsgebieten über 30 %. Vor diesem Hintergrund kann die Frage, ob die in dieser Studie nachgewiesene Zunahme der Übersättigung auf ~ 5 % westlich der iberischen Küste eine Folge des beobachteten Küstenauftriebs oder des generellen Trends zu höheren Übersättigungen in niedrigeren Breiten ist, nicht eindeutig entschieden werden.

Die Daten dieser Untersuchung stützen die Neuabschätzung der Emissionsstärke des offenen Ozeans von Bates und Mitarbeitern, die mit $0.4 \text{ Tg CH}_4 \text{ a}^{-1}$ (nach W-92) eine Größenordnung niedriger ausfällt als die von Bange und Mitautoren ($4.4 \text{ Tg CH}_4 \text{ a}^{-1}$, nach Erickson III [1993]).

6.3 Vertikale Verteilung von Methan am westeuropäischen Kontinentalrand (Goban Spur)

6.3.1 Hydrographie des östlichen Nordatlantiks

Im Nordostatlantik sind nach Harvey [1982] sieben Wassermassen aufgrund ihrer unterschiedlichen Θ -S Charakteristik unterscheidbar. Mindestens fünf dieser Komponenten beeinflussen das Gebiet der Goban Spur (Abb. 6.9).

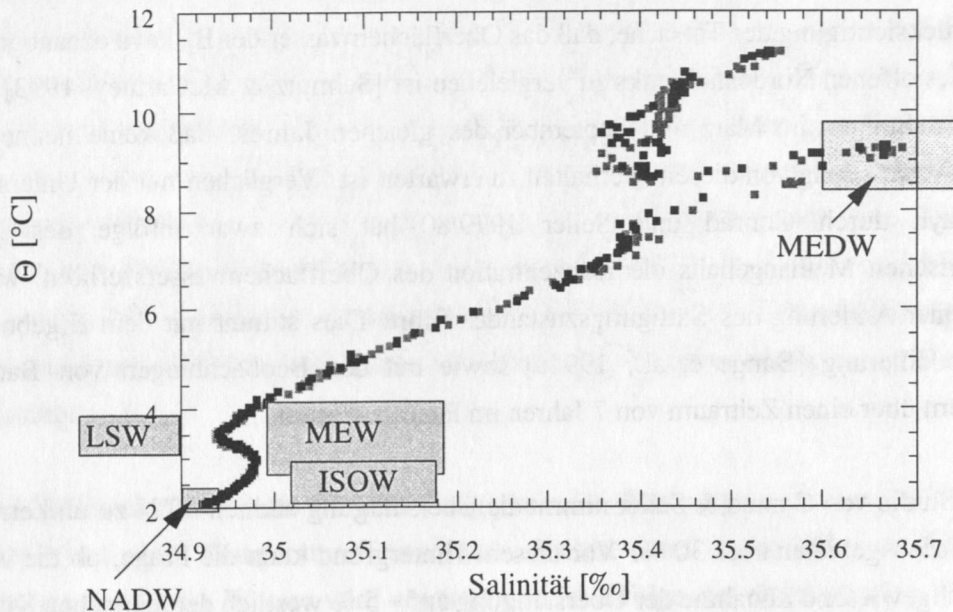


Abb. 6.9 Θ -S-Profil der Goban Spur Station G ($49^{\circ} 01' N$, $13^{\circ} 45' W$) im Januar 1994. Eingezeichnet sind die charakteristischen Θ -S-Bereiche einiger Wasserkörper [nach Harvey, 1982], deren partielle Vermischung zu dem beobachteten Profilverlauf führt.

Nordatlantisches Tiefenwasser (NADW) mit Potentiellen Temperaturen $\leq 2.4^{\circ}C$ und einem Salzgehalt $< 34.94 \text{‰}$ ist die älteste im Untersuchungsgebiet anzutreffende Wassermasse. Das Θ -S-Profil im Bereich $2^{\circ}C \leq \Theta \leq 3^{\circ}C$, welches dem Tiefenbereich von 5000 m bis etwa 2200 m entspricht, läßt sich als Mischung von NADW mit dem "Iceland-Shetland-Overflow-Water" (ISOW) oder mit Tiefenwasser mediterranen Ursprungs (MEW), beide gekennzeichnet durch $\Theta \leq 3^{\circ}C$ und $S \geq 34.98 \text{‰}$, interpretieren. Die beiden letztgenannten Wassermassen sind im Bereich um 50° nördlicher Breite durch identische Θ -S-Beziehungen charakterisiert, lassen sich aber durch den deutlich höheren Sauerstoffgehalt des ISOW unterscheiden [Arhan et al., 1989]. Obwohl südlich $50^{\circ}N$ MEW nach Harvey und Theodorou [1986] dominiert, lassen Sauerstoffgehalte $> 6 \text{ ml l}^{-1}$ auf einen deutlichen Einfluß von ISOW im Bereich der Goban Spur schließen. ISOW breitet sich nur in Form eines küstennahen Randstromes nach Süden aus, und

sein deutlicher Einfluß konnte von Arhan und Mitarbeitern [1989] küstennah bis 48°N nachgewiesen werden.

Oberhalb 2200 m befindet sich Wasser mit einer Komponente von Labradorseewasser (LSW) dessen Kern durch das Salzgehaltsminimum ($S \leq 34.94 \text{ ‰}$) bei einer potentiellen Temperatur von 3.4°C definiert ist. LSW wird im Winter durch Konvektion infolge von Abkühlung und Evaporation in der Labradorsee gebildet [Mc Cartney & Talley, 1982]. Der Salzgehalt liegt hier zunächst meist unter 34.88 ‰ und weist in Abhängigkeit von der Stärke der Konvektion beachtliche Schwankungen auf. Einer der Hauptausbreitungswege des LSW quert den Mittelatlantischen Rücken bei etwa 50°N ($S \leq 34.90 \text{ ‰}$) und führt weiter ostwärts und nordostwärts in Richtung Rockall Through ($S \leq 34.92 \text{ ‰}$) [Cunningham & Haine, 1995]. Die starke Variabilität der Tiefenkonvektion im Winter führt zu einer Änderung der Θ -S-Charakteristik [Talley & McCartney, 1982]. Durch Korrelation der Entwicklung des Salzgehaltes im Bildungsgebiet und im Rockall Through konnte die Dauer des Transportes des LSW bis zum Rockall Through auf etwa 20 Jahre abgeschätzt werden [Read & Gould, 1992] [Cunningham & Haine, 1995]. Die Θ -S-Charakteristik im LSW-Kernbereich der Goban Spur stimmt sehr gut mit den von Cunningham und Haine publizierten Werten auf Grundlage der Vivaldi-Expedition im Frühjahr 1991 überein.

Das darüberliegende intermediäre Wasser ist durch ein Maximum der Salinität ($S \geq 35.68 \text{ ‰}$) bei einer potentiellen Temperatur von etwa 9.3°C gekennzeichnet. Diese Wassermasse ist zum Teil mediterranen Ursprungs (MEDW). Sie läßt sich bis zur Straße von Gibraltar zurückverfolgen und entsteht durch Mischung von Mittelmeerwasser mit oberflächennahem Wasser des Nordatlantiks [Reid, 1978 & 1979]. Aufgrund seiner Dichte liegt ihr Kern in der Nähe des Bildungsgebietes in einer Tiefe von 1100-1200 m. Während der Großteil des MEDW sich westwärts über den Nordatlantik ausbreitet, wird ein Teil küstennah nordwärts transportiert, wobei die Tiefe nach Norden hin abnimmt. Im Meßgebiet lag der Kern des MEDW im Januar 1994 in einer Tiefe von etwa 900 m.

Oberhalb des MEDW befindet sich das "Eastern North Atlantic Water (ENAW), welches nach Harvey [1982] im Bereich des Nordostatlantiks selbst infolge der extremen Vertiefung der durchmischten Schicht im Winter gebildet wird. Zum Zeitpunkt der Meteor 27/1-Expedition reichte die durchmischte Schicht bis zu einer Tiefe von etwa 300 m.

6.3.2 Ein Querschnitt der Methanverteilung entlang der Goban Spur - Eintrag aus dem Sediment am passiven Kontinentalrand?

Die im Januar 1994 beprobten Stationen A-G entsprechen einem Schnitt senkrecht zum europäischen Kontinentalrand westlich des Ausgangs der Straße von Dover (Goban Spur). Es wurden Stationen mit Wassertiefen zwischen 155 m und 4500 m beprobt. Ein auf Grundlage der Profile erstellter Querschnitt der Methanverteilung entlang der Goban Spur sowie die Stationspositionen und die Bathymetrie sind in Abb. 6.10 dargestellt. Die Methankonzentration des Oberflächenwassers an allen Stationen liegt zwischen 2.5 und 2.7 nmol l⁻¹ und entspricht dem erwarteten Gleichgewicht mit der Atmosphäre (Kap. 6.2). Dieser Methangehalt bleibt im Bereich der durchmischten Schicht (300 m) konstant.

Während an den nahe des Kontinentalfußes gelegenen Stationen F und G die Methankonzentration bis zu einer Tiefe von 650 m nahezu unverändert bleibt und dann weiter abnimmt, steigt an Station C (Wassertiefe 660 m) der Methangehalt zum Meeresboden hin bis auf 3.7 nmol l⁻¹ an. Dieses Konzentrationsmaximum scheint in stark abgeschwächter Form bis zu den Stationen D und E (Abb. 6.12) ausgedehnt zu sein. Aufgrund der schlechten Seebedingungen war die geplante Beprobung im Bereich der 1000-m-Isobathe nicht möglich, so daß die genaue Ausdehnung der Wassermasse mit erhöhtem Methangehalt wegen des großen Abstandes der Stationen C und D nicht eindeutig bestimmt werden kann. In jedem Falle ist aber ein Maximum der Methankonzentration in einer Wassertiefe unterhalb 600 m zu beobachten, welches an der Station C, wo die Lage des Maximums mit der Wassertiefe der Station in etwa übereinstimmt, am stärksten ausgeprägt ist.

Drei Ursachen der Herkunft dieses Methans erscheinen prinzipiell möglich: lokale Injektion aus dem Sediment ("seepage"), in-situ-Produktion in der Wassersäule und Freisetzung vom Meeresboden infolge der Resuspension des Sedimentes. Die lokale Injektion aus dem Sediment durch Fluidadvektion aus tieferen Sedimentschichten ("seepage") erscheint hierbei am wahrscheinlichsten. Das Vorkommen von Pogonophorenarten in einem südöstlich des Gebietes gelegenen Canyon [Southward & Southward, 1958 & 1959] ist ein Hinweis auf solche Methanquellen aus dem Boden, da sie in Endosymbiose mit Bakterien Methan als Kohlenstoffquelle nutzen können. Ähnliche biologische Vergesellschaftungen wurden auch entlang des Kontinentalhangs in der Biskaya gefunden [Southward & Dando, 1988]. Allerdings wurde ein direkter Beweis für die Nutzung von Methan als Energiequelle für die am westeuropäischen Kontinentalhang gefunden Pogonophorenarten bisher nicht erbracht [Southward & Southward, 1996 pers. Mitteilung].

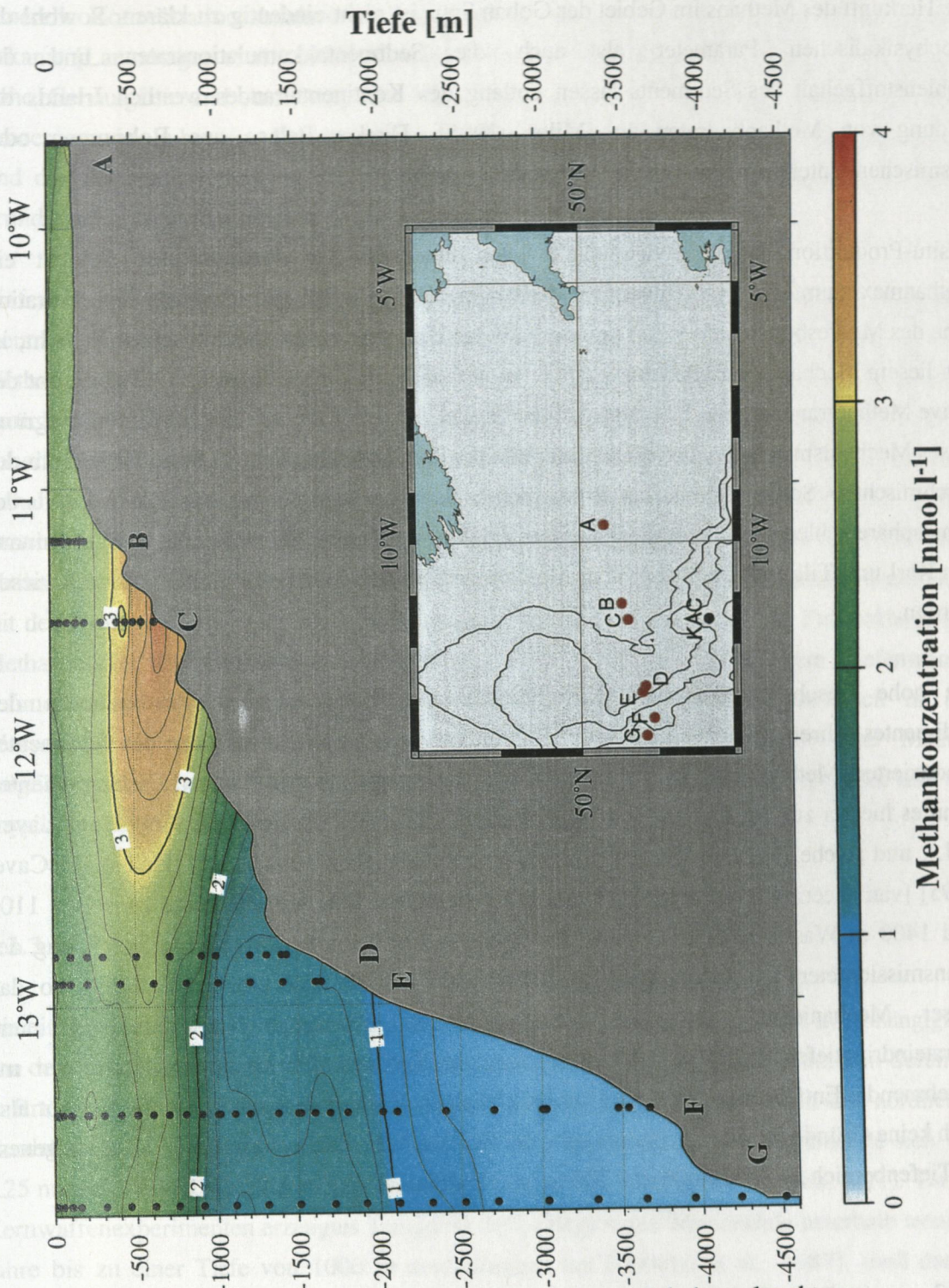


Abb. 6.10 Querschnitt der Methanverteilung an einem Schnitt senkrecht zum europäischen Kontinentalrand (Goban Spur) mit Isokonzentrationslinien (Intervall: 0.2 nmol l^{-1}); Karte der Stationen mit eingezeichneten 1000 - 4000 m Isobathen.

Die Herkunft des Methans im Gebiet der Goban Spur ist nicht eindeutig zu klären. Sowohl die geophysikalischen Parameter als auch die Sedimentakkumulationsraten und der Kohlenstoffgehalt des Sediments lassen entlang des Kontinentalrandes westlich Irlands die Bildung von Methanhydraten zu [Miles, 1995]. Direkte Belege aus Bohrungen oder seismischen Untersuchungen sind jedoch nicht bekannt.

In-situ-Produktion in der Wassersäule kann unterhalb der durchmischten Schicht ein Methanmaximum erzeugen (subsurface maximum => Kap 2.2). Die maximale Konzentration nahe des Meeresbodens, über 300 m unterhalb der Untergrenze der durchmischten Schicht, ist mit diesem Mechanismus allerdings schwer vereinbar. Nach Karl & Tilbrook [1994] nimmt der aktive Methantransport durch herabsinkende Partikel mit der Tiefe ab. Ein Maximum aufgrund dieses Mechanismus sollte also direkt unterhalb der durchmischten Schicht liegen; innerhalb der durchmischten Schicht kann das freiwerdende Methan wegen des Austausches mit der Atmosphäre schlechter akkumuliert werden. In Wassertiefen > 500 m konnte darüber hinaus von Karl und Tilbrook überhaupt kein Methantransport durch sinkende Partikel nachgewiesen werden.

Die hohe Geschwindigkeit von Küstenrandströmen kann zu einer Resuspension des Sedimentes führen. Prinzipiell ist so der Eintrag von in der anoxischen Zone des Sedimentes produziertem Methan denkbar. In Bereichen der Wassersäule mit einem hohen Dichtegradienten kann es hierbei zur Ausbildung von Nepheloidlagen kommen (Intermediate Nepheloid Layer, INL), und solche Prozesse wurden phasenweise im Meßgebiet beobachtet [Hall & McCave, 1995] [van Weering & de Stigter, 1995]. Die beobachtete INL lag allerdings zwischen 1100 und 1400 m Wassertiefe, im Bereich des höchsten Dichtegradienten. Die Aufzeichnung des Transmissiometers an der Station C zeigt keinerlei Indiz für eine erhöhte Trübung, so daß dieser Mechanismus als eher unwahrscheinlich anzusehen ist. Sauerstoff und Nitrateindringtiefen sowie der Anteil organischen Kohlenstoffs im Sediment nehmen mit zunehmender Entfernung vom Schelf kontinuierlich zu [Helder & Epping, 1995]. Es gibt also auch keine Gründe für eine besonders nahe der Sedimentoberfläche einsetzende Methanogenese im Tiefenbereich zwischen 600 und 700 m am Kontinentalhang entlang der Goban Spur.

6.3.3 Das Tiefenverteilungsmuster der Methankonzentration

In Übereinstimmung mit früheren Untersuchungen im östlichen Nordatlantik existiert im küstenferneren Bereich des Goban Spur Profils kein ausgeprägtes Maximum der Methankonzentration unterhalb der durchmischten Schicht [Conrad & Seiler, 1988]. Auch die

generelle Konzentrationsabnahme mit zunehmender Tiefe im Ozean ist aus früheren Studien bekannt [Lamontagne et al., 1973] [Conrad & Seiler, 1988] [Scranton & Brewer, 1977]. Die hohe Genauigkeit und Auflösung der Messungen, die Korrelation mit ozeanographischen Tracern sowie ein besseres Verständnis der Geschichte der atmosphärischen Zusammensetzung und des Sättigungsverhaltens des Oberflächenwassers in hohen Breiten erlauben aber eine grundlegende Neuinterpretation dieser Befunde.

Tiefenwasser entsteht durch Absinken von Oberflächenwasser im Winter in hohen Breiten, wenn infolge von Abkühlung und Evaporation die Dichte erhöht wird. Der geringe Methangehalt des Tiefenwassers wurde bisher auf oxidativen Verbrauch in der Wassersäule zurückgeführt. Wie in Kap. 6.2 ausgeführt, ist die Übersättigung des Oberflächenwassers in hohen Breiten vernachlässigbar. Die Methankonzentration ist durch den atmosphärischen Gehalt und die Löslichkeit bestimmt. Der Methanpartialdruck der Atmosphäre hat sich in den letzten 150 Jahren mehr als verdoppelt (\Rightarrow Kap. 2.1). Aus diesem Grunde kann z.B. eine Methankonzentration in älteren Wassermassen, die nur 40 % der Gleichgewichtskonzentration mit dem heutigen atmosphärischen Methangehalt entspricht, allein durch die Entwicklung des Methangehalts der Atmosphäre erklärt werden. Allerdings sind die in altem Tiefenwasser gefundenen Methankonzentrationen zu gering, um ohne zusätzlichen Verbrauch in der Wassersäule interpretiert zu werden. Im folgenden wird dokumentiert, daß Methan möglicherweise als neuer "transient tracer" verwendet werden kann, um Wassermassen und die physikalische Aufnahme von Gasen zu untersuchen.

6.3.3.1 Frühere Untersuchungen

Die einzige Untersuchung mit dem Ziel, die Abnahme der Methankonzentration in Abhängigkeit von der Zeit nach dem letzten Kontakt mit der Atmosphäre zu bestimmen, stammt von Scranton & Brewer [1978]. Die Autoren untersuchten ein Profil im westlichen Becken des nördlichen Nordatlantiks in Tiefen zwischen 1000 und 3500 m. Die Konzentration verminderte sich von 2.25 nmol l^{-1} in 1000 m Tiefe auf 1.21 nmol l^{-1} ab 2000 m Wassertiefe (Abb. 6.11). Da bei Kernwaffenexperimenten erzeugtes Tritium in dieser Region die Wassersäule innerhalb weniger Jahre bis zu einer Tiefe von 1000 m durchdrungen hat [Östlund et al., 1987], muß das in 1000 m liegende Wasser in diesem Zeitraum Kontakt mit der Atmosphäre gehabt haben. Die Datierung nach der $^3\text{H}/^3\text{He}$ -Methode ergab ein Alter von drei Jahren [Jenkins & Clark, 1976]. Die Altersbestimmung der Wassermassen unterhalb 1200 m ergab ein Alter zwischen 10 und 25 Jahren, und auf diese gründet sich letztlich das in der Arbeit von Scranton & Brewer angenommene Alter von 10 Jahren für Tiefen unterhalb von 1200 m. Die Altersdatierung mit

dieser Methode ist aber im Falle der Mischung von Wassermassen mit Vorsicht zu interpretieren. Mischung von jungem, tritiumreichen mit altem, tritiumarmen Wasser führt nicht zu einer nennenswerten Änderung des $^3\text{H}/^3\text{He}$ -Alters, ist aber an dem geringeren Tritiumgehalt zu erkennen. In der Tat war die Konzentration des Tritiums in 2000 m Tiefe bei der Altersdatierung von Jenkins nur 25 % des Tritiumgehalts oberhalb 1000 m (Abb. 6.11) [Östlund et al., 1987] . Als Ergebnis der Studie wurde eine mittlere Oxidationsrate von 0.15 nmol a^{-1} für die ersten 10 Jahre bestimmt, wohingegen für Proben älter als 150 Jahre nur noch eine Rate von $22 \cdot 10^{-4} \text{ nmol a}^{-1}$ ermittelt wurde. Die Berechnung der Ausgangskonzentration unter der falschen Annahme einer über die Zeit konstanten atmosphärischen Zusammensetzung beeinträchtigt das Ergebnis dieser Untersuchung ebenso wie ein eventueller Fehler bei der Altersabschätzung mit der $^3\text{H}/^3\text{He}$ -Methode und führen zu einer Überschätzung der berechneten Oxidationsrate.

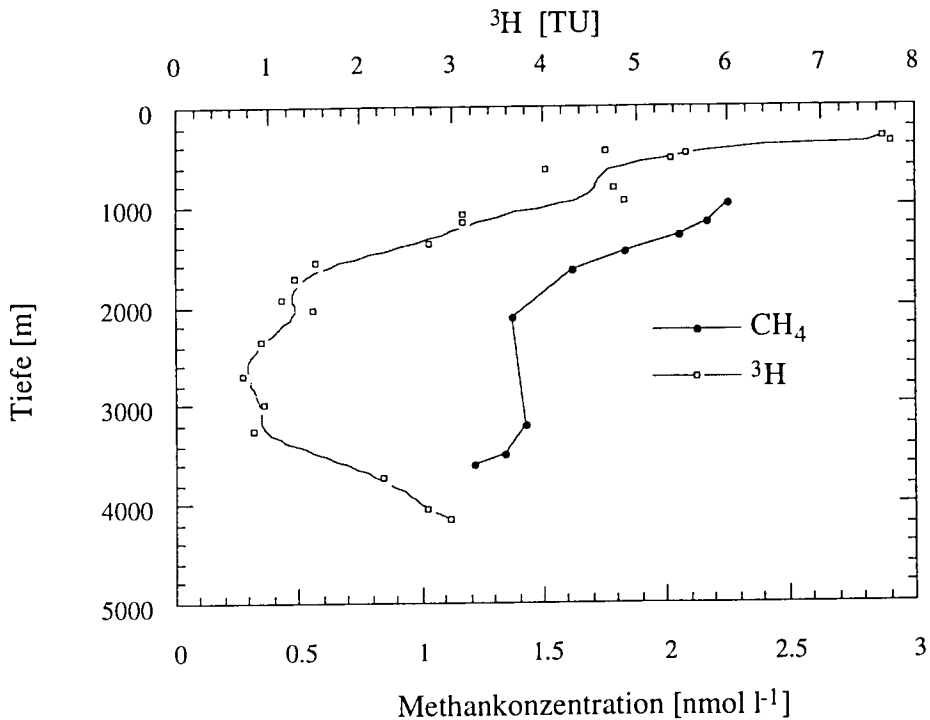


Abb. 6.11 Profile der Konzentrationen von Methan [Scranton & Brewer, 1978] und Tritium [Östlund et al., 1987] im nördlichen Nordatlantik; $51^{\circ}41.5' \text{ N}$, $35^{\circ} 59' \text{ W}$ (CH_4); 51°N , 43°W (^3H).

Es wurden mehrfach Untersuchungen der Oxidationsgeschwindigkeit in der Wassersäule durchgeführt. Einige der Ergebnisse für die Wassersäule in Anwesenheit von Sauerstoff (aerobe Bedingungen) sind in Tabelle 6.2 aufgeführt.

Die gemessenen Turnover-Zeiten für Methan liegen in der Regel in der Größenordnung von 30 - 100 Jahren. Die Verdopplung des atmosphärischen Methangehalts innerhalb von 100 Jahren entspricht einem virtuellen Abbau von Methan mit einer Turnover-Zeit von 140 Jahren. Beide Prozesse sollten also auf einer vergleichbaren Zeitskala stattfinden und zusammen die Methanverteilung im Ozean in nicht durch zusätzliche Quellen beeinflussten Gebieten bestimmen.

Studie	Wassertiefe	Turnover-Zeit
Ward et al., 1987	10-60 m	67 (+34,-17) a
Ward, 1992	1-125 m	>400 a (1 Ausnahme: 1a)
Jones & Amador, 1993	Oberfläche	30 - 40 *
Jones, 1991	≤ 200 m	5 - >100 a
Jones, 1991	≤ 300 m	>100 a

Tab 6.2 Turnover-Zeiten der Methanoxidation in oligotrophen Meerwasser

* Atlantikvergleichsstationen, Karibikuntersuchung durch den Einfluß des Orinoco geprägt

6.3.3.2 Das Methanprofil westlich Goban Spur

Außerhalb des Einflusses der Methanquelle zwischen 600 und 700 m Wassertiefe zeigt sich ein sehr einheitliches Bild der Methanverteilung in der Wassersäule (Abb. 6.12). Die Methankonzentration bleibt bis zu einer Tiefe von 650 m konstant um 2.6 nmol l^{-1} und nimmt dann bis auf etwa 1.3 nmol l^{-1} in einer Tiefe von 1100 m ab. Dieser Gehalt bleibt bis zu einer Wassertiefe von 1900 m nahezu unverändert; ein schwach ausgeprägtes Zwischenmaximum (1.4 nmol l^{-1}) existiert in einer Wassertiefe von 1750 m. Im Bereich zwischen 1900 m und 2600 m Wassertiefe nimmt die Methankonzentration bis auf 0.5 nmol l^{-1} ab und sinkt mit sehr viel schwächerem Gradienten weiter bis zur geringsten gemessenen Konzentration von 0.27 nmol l^{-1} in 4500 m Wassertiefe (Station G).

6.3.3.3 Korrelation mit den Wassermassen

Anhand der Tiefenprofile des Salzgehaltes und der Methankonzentration (Abb. 6.13, Station G) kann, unter Kenntnis der Hydrographie (Kap. 6.3.1), ein Zusammenhang zwischen der Methanverteilung und den unterschiedlichen Wassermassen hergestellt werden.

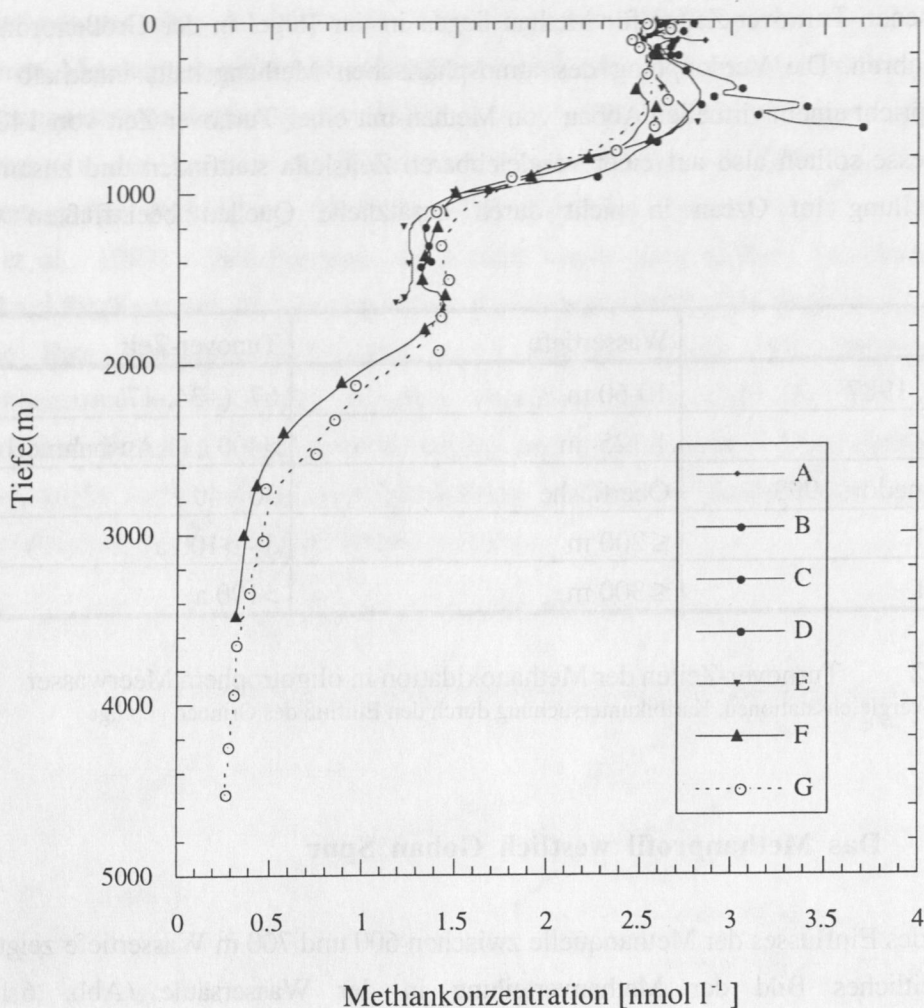


Abb. 6.12 Profile der Methankonzentration der Stationen A-G, Goban Spur.

Die annähernd gleichbleibende Konzentration bis zu einer Tiefe von über 600 m, also 300 m unterhalb der Untergrenze der durchmischten Schicht zur Zeit der Beobachtung, ist durch die größte Mächtigkeit der durchmischten Schicht im Spätwinter bedingt [Harvey, 1982]. Diese legt die maximale Tiefe fest, bis zu der ein direkter Kontakt mit der rezenten Atmosphäre erfolgt. Bei einer Verringerung der Dicke der "mixed layer" bleibt die charakteristische Gleichgewichtskonzentration mit der Atmosphäre erhalten, da vertikale turbulente Diffusion und mikrobielle Oxidation auf dieser Zeitskala (1 Jahr) den Methangehalt der Wassermasse nur wenig beeinflussen können.

Der Tiefenbereich zwischen 600 m und 1400 m mit der Lage MEDW zwischen 800 und 1000 m ist nur schwer mit dem Methanprofil in Verbindung zu bringen, zumal das MEDW durch Mischung zweier Wassermassen ohne Kontakt mit der Atmosphäre entsteht [Bryden & Kinder, 1991] und daher kein einheitliches Alter hat. Starke Mischungsprozesse erschweren

generell die Interpretation ozeanographischer Tracer. Darüber hinaus ist die Geschichte des Herkunft des Wassers nicht-mediterranen Ursprungs in diesem Tiefenbereich nicht überzeugend geklärt.

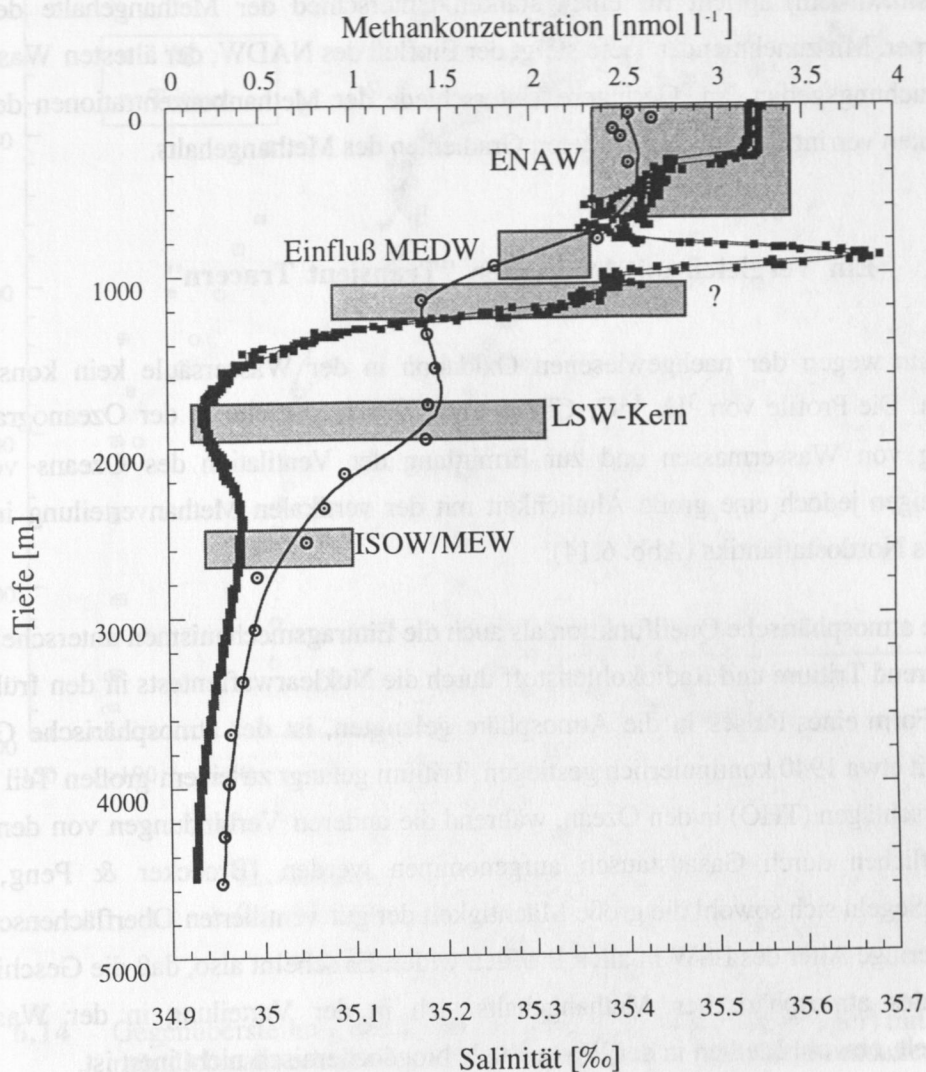


Abb. 6.13 Tiefenprofil des Methan- und Salzgehaltes der Station G sowie die Zuordnung der identifizierbaren Wassermassen; kleine Quadrate: Salzgehalt, Kreise: Methanmessungen; Bezeichnungen der Wassermassen nach Kap. 6.3.1.

Der Bereich zwischen 1400 m und 1900 m ist durch das LSW, erkennbar an einem Minimum des Salzgehaltes, geprägt. Das Alter dieser Wassermasse ist relativ gering. Auf der Grundlage eines Alters von 20 Jahren im Bereich des Rockall Through [Cunningham & Haine, 1995] sollte das LSW im Bereich der Goban Spur Region nicht älter als 25 Jahre sein. Das leicht ausgeprägte Zwischenmaximum der Methankonzentration fällt mit dem Kern des LSW zusammen.

Der Abfall der Methankonzentration von 1.4 nmol l^{-1} auf 0.6 nmol l^{-1} zwischen 1900 m und 2400 m, dem Bereich unter maximalem Einfluß von ISOW/MEW (lokales Salzgehaltsmaximum) spricht für einen starken Unterschied der Methangehalte der beiden Wasserkörper. Mit zunehmender Tiefe steigt der Einfluß des NADW, der ältesten Wassermasse im Untersuchungsgebiet, an. Geringere Unterschiede der Methankonzentrationen der beiden Komponenten verringern den beobachteten Gradienten des Methangehalts.

6.3.3.4 Ein Vergleich mit bekannten "Transient Tracern"

Methan kann wegen der nachgewiesenen Oxidation in der Wassersäule kein konservativer Tracer sein. Die Profile von ^3H , ^{14}C , CFCl_3 und CF_2Cl_2 , welche in der Ozeanographie zur Verfolgung von Wassermassen und zur Ermittlung der Ventilation des Ozeans verwendet werden, zeigen jedoch eine große Ähnlichkeit mit der vertikalen Methanverteilung in diesem Bereich des Nordostatlantiks (Abb. 6.14).

Sowohl die atmosphärische Quellfunktion als auch die Eintragsmechanismen unterscheiden sich stark. Während Tritium und Radiokohlenstoff durch die Nuklearwaffentests in den frühen 60er Jahren in Form eines Pulses in die Atmosphäre gelangten, ist der atmosphärische Gehalt an Freonen seit etwa 1940 kontinuierlich gestiegen. Tritium gelangt zu einem großen Teil in Form von Niederschlägen (THO) in den Ozean, während die anderen Verbindungen von den Meeren im Wesentlichen durch Gasaustausch aufgenommen werden [Broecker & Peng, 1982]. Dennoch spiegeln sich sowohl die große Mächtigkeit der gut ventilierten Oberflächenschicht als auch das geringe Alter des LSW in allen Profilen wider. Es scheint also, daß die Geschichte der Zunahme des atmosphärischen Methangehalts sich in der Verteilung in der Wassersäule widerspiegelt, obwohl Methan in der Wassersäule biogeochemisch nicht inert ist.

6.3.3.5 Sättigung, atmosphärische Geschichte und scheinbarer Methanverbrauch

Um die Frage zu klären, inwieweit unterschiedliche Annahmen bezüglich der Ausgangskonzentration beim Kontakt mit der Atmosphäre die Schlußfolgerungen über den Methanverbrauch in der Wassersäule beeinflussen, wurde für drei atmosphärische Molenbrüche der Gleichgewichtsmethangehalt berechnet. Hierbei wurde die potentielle Temperatur und der Salzgehalt der Station G zur Berechnung der Löslichkeitskoeffizienten verwendet.

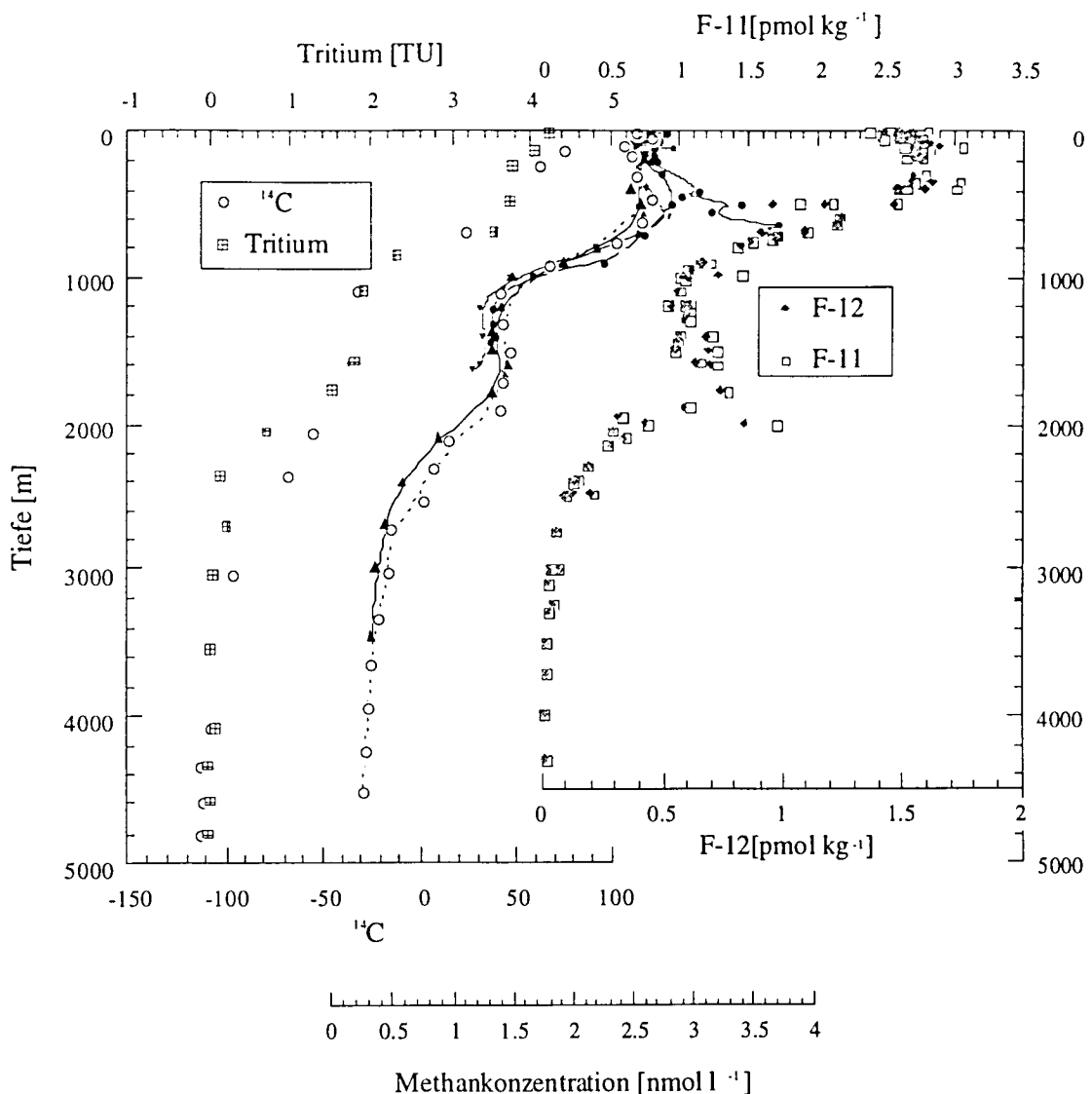


Abb. 6.14 Gegenüberstellung des Tiefenprofile von Methan (Goban Spur) mit räumlich nahegelegenen Profilen bekannter zur Wassermassendatierung verwendeter "Transient tracer".
 links: ^{14}C und ^3H der TTO-Station 117 ($49^\circ 31' \text{N}$, $16^\circ 43' \text{W}$, Juni 1981) [Östlund & Grall, 1987]
 rechts: Freon 11 und Freon 12 der Stationen 437-448, Meteor 30 (Nov. 1994) [Koltermann et al, 1996], zur Verfügung gestellt von A.Putzka & H.Rose, Universität Bremen, Umweltphysik, Abt. Tracer-Ozeanographie.

Der Molenbruch von 0.75 ppmV (Abb. 6.15, I) entspricht dem Methangehalt der Atmosphäre vor Beginn der Industrialisierung und sollte daher die Ausgangskonzentration von Wassermassen bestimmen, deren letzter Kontakt mit der Atmosphäre länger als 150 Jahre zurückliegt. 1.789 ppmV (II) ist der Mittelwert der Messungen an der NOAA/CMDL Station Mace Head ($53^\circ 20' \text{N}$, $9^\circ 54' \text{W}$) [Dlugokencky et al., 1994a] für den Januar 1994 und legte die Methankonzentration der durchmischten Schicht zum Zeitpunkt der Messung fest. Zur

Abschätzung des atmosphärischen Methangehalts bei der Bildung des LSWs wurde von einer Bildung im Jahre 1970 ausgegangen [Cunningham & Haine, 1995]. Zu dieser Zeit wurden noch keine regelmäßigen Untersuchungen der Atmosphäre durchgeführt. Anhand der Daten des DE08-Eiskernes (Law Dome, Antarktis) wurde der Methangehalt über der Antarktis für 1970 zu 1.366 ppmV bestimmt [Etheridge et al., 1992] (vgl. Abb. 2.3). Wegen des interhemisphärischen Gradienten ist der Methangehalt in hohen nördlichen Breiten im Mittel um etwa 7 % größer als über der Antarktis [Nakazawa et al., 1993] [Dlugokencky et al., 1994a], also etwa 1.470 ppmV im Jahre 1970 (III).

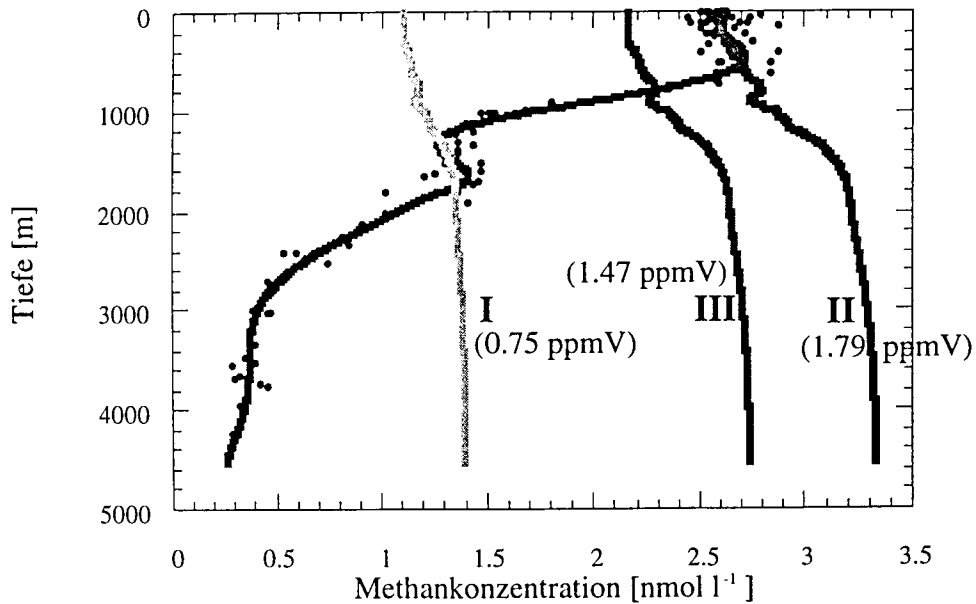


Abb. 6.15: Methanmessungen der Stationen A-G (ohne C) mit Fitfunktion (Polynom 9ter Ordnung) sowie die berechneten Gleichgewichtskonzentrationen zu 3 atmosphärischen Methanmolenbrüchen. Die Ermittlung der Löslichkeitskoeffizienten erfolgte auf Grundlage der Daten von Salzgehalt und pot. Temperatur der Station G und einem Druck von 1013 mbar.
 I: 0.75 ppmV als Näherung für die vorindustrielle Situation.
 II 1.79 ppmV; Monatsmittel des Methanmolenbruchs der NOAA/CMDL-Station Mace Head (53° 20'N, 9° 54'W) im Januar 1994 [Dlugokencky et al., 1994, Dlugokencky, 1996, pers. Mitteilung]
 III: 1.47 ppmV als abgeschätzter Methanmolenbruch zum Zeitpunkt der Bildung des LSW's (siehe Text).

Die Meßwerte der Stationen A-G (ohne C) wurden durch ein Polynom neunter Ordnung angenähert. Die Übereinstimmung der gemessenen Methankonzentrationen im Oberflächenwasser mit der Gleichgewichtskonzentration mit der Atmosphäre über Mace Head im Januar 1994 (II) im Bereich der durchmischten Schicht bestätigt die hohe Genauigkeit des Absolutwertes der Messungen. Ein Vergleich mit dem Profil auf Grundlage des vorindustriellen

Methangehalts (I) verdeutlicht, daß die gemessenen Konzentrationen unterhalb 2000 m zu niedrig sind, um ohne einen Verbrauch in der Wassersäule erklärbar zu sein.

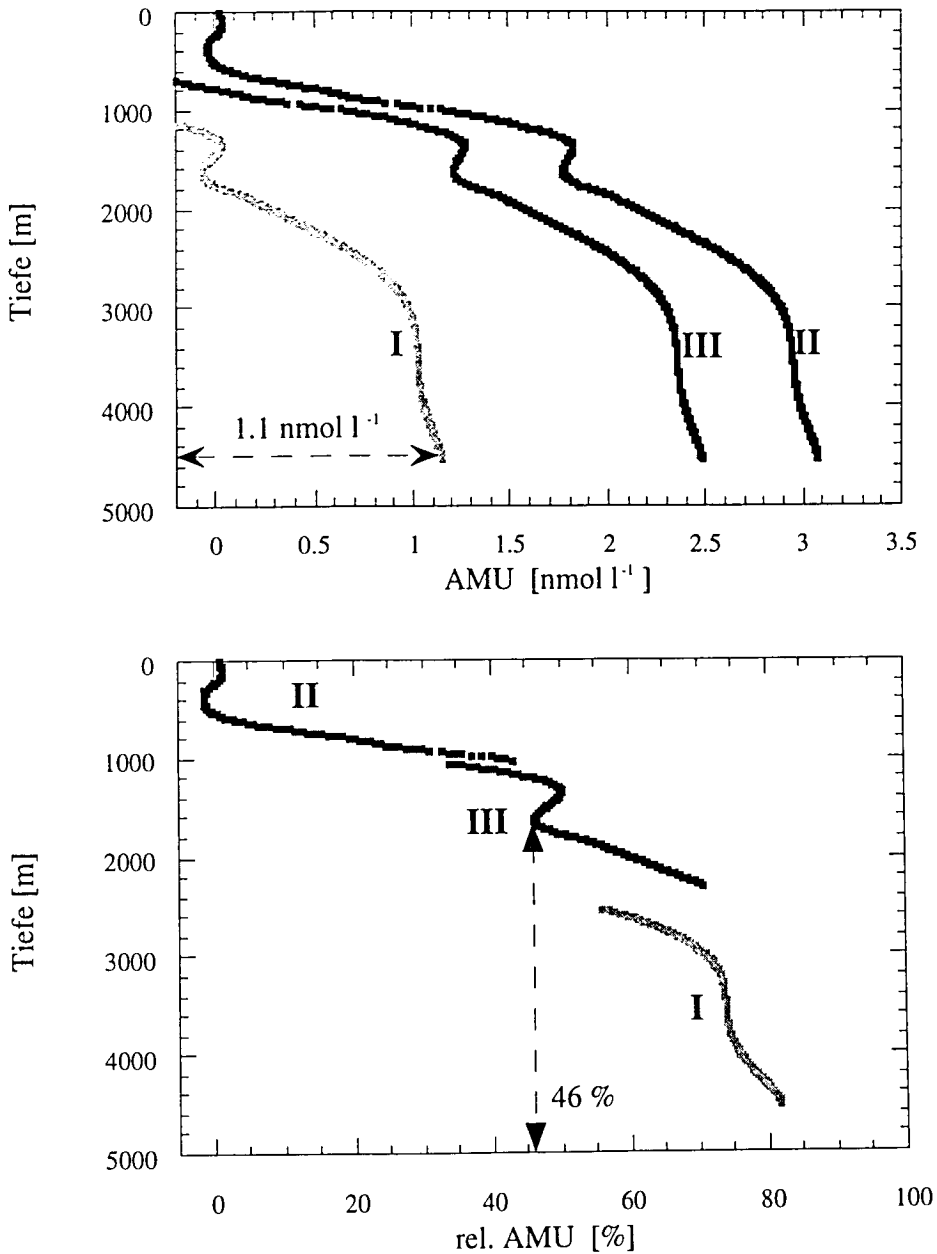


Abb. 6.16: **a:** Differenz zwischen dem berechneten GGW mit einem atmosphärischen Methangehalt von 0.75 ppmV (I), 1.79 ppmV (II) und 1.470 ppmV (III) und der Fitfunktion der Methankonzentration (Goban Spur), bezeichnet als AMU (apparent methane utilisation).
b: relative AMU; Verhältnis zwischen AMU und berechneter Gleichgewichtskonzentration für die 3 Szenarien.

Die von Scranton & Brewer [1978] als AMU (apparent methane utilisation) bezeichnete Differenz zwischen der unter Annahme des Gleichgewichts mit der Atmosphäre berechneten

und der gemessenen Methankonzentration ($AMU = C_{CH_4GGW} - C_{CH_4gem.}$) ist für alle drei Fälle in Abb. 6.16a dargestellt. Es zeigt sich, daß die dem Tiefenwasser durch Oxidation entzogene Methanmenge für die älteste Wassermasse etwa 1.1 nmol l^{-1} beträgt, wenn die (realistische) Annahme zugrunde gelegt wird, daß die Ausgangskonzentration dieses Wassers durch den vorindustriellen atmosphärischen Molenbruch von 0.75 ppmV festgelegt war. Dieser Wert ist um fast einen Faktor 3 geringer als derjenige, der in Bezug auf den rezenten atmosphärischen Methangehalt folgen würde.

Um eine Aussage über den prozentualen Anteil des Methans zu machen, welcher schon verbraucht wurde, muß die verbrauchte Menge ins Verhältnis zu der vormals vorhandenen gesetzt werden, also zu der Konzentration, die zur Zeit des Absinkens der Wassermasse (t_0) durch den Gleichgewichtszustand vorgegeben war (Abb. 6.16b).

$$\text{rel. AMU} = \frac{AMU}{C_{(t=t_0)}} \cdot 100 \quad (6.1)$$

$t_0 =$ Zeitpunkt des letzten Kontaktes des Wassers mit der Atmosphäre

Die Oxidation folgt bezüglich der Methankonzentration einer Kinetik erster Ordnung [Ward, 1987] [Jones & Amador, 1993]. Dieses motiviert die Annahme einer Beziehung zwischen Methankonzentration und Zeit der Form

$$C_t = \beta \cdot X_{\text{atm}(t_0)} \cdot \exp \frac{(t-t_0)}{\tau} \quad (6.2)$$

mit $C_t =$ Methankonzentration zur Zeit t
 $\beta =$ Löslichkeitskoeffizient
 $X_{\text{atm}} =$ atm. Methanmolenbruch
 $\tau =$ Turnover-Zeit der Methanoxidation

Mit der Annahme, daß das 1994 im Meßgebiet untersuchte LSW etwa um 1970 ($t_0 = 1970$, $t = 1994$, $(t-t_0) = 24 \text{ a}$) zum letzten Mal mit der Atmosphäre in Kontakt stand (Abb. 6.15, III), läßt sich die prozentuale Abnahme des Methangehalts des LSWs zu 46% (Abb. 6.16b, III) ermitteln. Hieraus berechnet sich die Turnover-Zeit der Methanoxidation nach

$$\tau = - \frac{t}{\ln \frac{C_t}{C_{t=0}}} = - \frac{t}{\ln \left(1 - \frac{(\text{rel. AMU})_t}{100} \right)} = 39 \text{ a} \quad (6.3)$$

Dieses Ergebnis liegt in der Größenordnung der bereits veröffentlichten Methanoxidationsgeschwindigkeiten (Tab. 6.2) auf der Basis von ^{14}C -Markierungsversuchen.

6.3.3.6 Ausblick

Sicherlich folgt die Methanoxidation über einen langen Zeitraum betrachtet und unter sich ändernden hydrostatischen Drücken nicht streng der in Gleichung 6.2 postulierten Kinetik, da eine Druckabhängigkeit der Abbaurates nicht auszuschließen ist. Es ist möglich, daß im Tiefenwasser unterhalb einer minimalen Konzentration kein Methanabbau mehr stattfindet. Dieses Verhalten ist für die Methanoxidation im Sediment nachgewiesen worden [Whiticar & Faber, 1986]. Zudem erschwert die nichtlineare Zeitabhängigkeit die Interpretation bei Mischungsprozessen. Eine Datierung der Wassermassen mit Hilfe eines Multi-Tracer-Ansatzes (Freon 11, Freon 12, Freon 113, CCl₄) auf Grundlage der Daten der Meteor Expedition 30/2, deren Fahrtverlauf am europäischen Kontinentalrand sehr nahe am Goban-Spur-Profil verlief, wird zur Zeit durchgeführt [Putzka, 1996 pers. Mitteilung]. Eine solche Altersbestimmung über einen großen Bereich der Wassersäule wird das Verständnis der Methanverteilung weiter fördern.

Die Messung des Verhältnisses der stabilen Kohlenstoffisotope im Methan könnte wertvolle zusätzliche Information geben. Das Isotopenverhältnis des stabilen Kohlenstoffs im atmosphärischen Methan hat sich, im Unterschied zum Methangehalt, nur geringfügig geändert [Lowe et al., 1988] [Quay et al., 1991] [Stevens & Engelkemeir, 1988]. Beim Austausch an der Phasengrenze Wasser-Luft tritt praktisch keine Fraktionierung auf [Knox et al., 1992] [Fuex, 1980]. Hingegen ist die mikrobielle Oxidation mit einer starken Fraktionierung verbunden [Barker & Fritz, 1981] [Coleman & Risatti, 1981] [Whiticar & Faber, 1986]. Die Bestimmung des Isotopenverhältnisses sollte daher eine bessere Identifizierung der auf den oxidativen Verbrauch zurückzuführenden Abnahme der Methankonzentration mit der Zeit ermöglichen.

6.4 Zusammenfassung

Der Methangehalt des Oberflächenwassers und der marinen Atmosphäre wurde im März 1995 im Bereich der Biskaya und im September 1995 zwischen Island und Portugal bestimmt. Die vertikale Verteilung von Methan in der Wassersäule wurde an einem Schnitt senkrecht zum europäischen Kontinentalrand südwestlich Irlands (Goban Spur) untersucht. Das Oberflächenwasser des Nordostatlantiks und der Biskaya steht bezüglich seines Methangehalts nahezu exakt im Gleichgewicht mit der Atmosphäre. Der offene Nordostatlantik ist als Quelle für atmosphärisches Methan daher nicht von Bedeutung. Die jüngst aufgestellte These, wonach die Abgabe von Methan an die Atmosphäre durch den offenen Ozean im Wesentlichen in

niederen Breiten erfolgt [Bates et al., 1996], wird durch diese Studie bestätigt. In den Flußmündungsgebieten der Schelde, des Tejo und der Adour wurden bis zu 2 Größenordnungen höhere Methankonzentrationen detektiert.

Die Methanverteilung entlang des Goban-Spur-Profiles weist auf eine Bodenquelle für Methan in einer Tiefe von ca. 600 m hin. Eine exakte Lokalisierung erfordert weitere Untersuchungen. Das Tiefenverteilungsmuster der Methankonzentrationen zeigt eine bemerkenswerte Ähnlichkeit mit der Verteilung einer Reihe von bekannten "transient tracers". Neben der mikrobiellen Oxidation wird erstmals der starke Anstieg des atmosphärischen Methangehalts im Zeitraum der letzten 150 Jahre als steuernder Parameter der Methanverteilung im Ozean identifiziert.

7. Methan im Nordwestpazifik: Kuroshio-Randstrom Ostchinesisches Meer und Südchinesisches Meer

7.1 Untersuchungsgebiet und Probennahme

Die Datengrundlage dieser Untersuchung wurde während der Expedition SO97-3 des Forschungsschiffes FS SONNE von Hakodate über Tokio nach Singapur gewonnen. Die Reise fand im Spätsommer 1994 in der Zeit vom 4. September bis 19. September statt. Die Route führte entlang der Ostküste Japans, dann westlich der Osumi-Inseln in den östlichen Teil des Ostchinesischen Meeres. Südlich Okinawas wurde das Ostchinesische Meer wieder verlassen und eine erneute Beprobung des Pazifiks im Einflußbereich des Kuroshio-Randstromsystems durchgeführt. Dann führte die Route durch die Straße von Luzon in das Südchinesische Meer und entlang der Westküsten von Luzon, Palawan und Borneo bis nach Singapur (Abb.7.1). Diese Route erlaubte eine Betrachtung der Wassermassen im Übergang vom Oyashio- zum Kuroshio-Randstromsystem nahe der japanischen Küste unter Einfluß des Tsugaru-Zustroms aus der Japansee, ein mehrmaliges Queren der Kuroshio-Wassermasse und einen Vergleich der Oberflächenwasser des Ostchinesischen und des Südchinesischen Meeres. Hierbei wurde mehrmalig die Grenze zwischen Schelfgebieten und Tiefseegebieten überquert.

Es war ein Hauptziel dieser Expedition zu überprüfen, ob der Kuroshio ein dem offenen Pazifik analoges Verteilungsmuster für Methan zeigt oder aufgrund der Wechselwirkung mit dem Wasser der Nebenmeere oder den angrenzenden Landmassen höhere Methankonzentrationen aufweist. Die erstmalige Bestimmung der Methankonzentration in einem Teil des Südchinesischen Meeres mit der Möglichkeit des Einflusses von Bodenquellen oder Beeinträchtigungen durch die Öl und Gas fördernde Industrie stellt einen zweiten Schwerpunkt der Untersuchung dar.

Während der SO97-3-Expedition konnten aus zeitlichen Gründen keine Tiefenprofile gewonnen werden. Begleitende meteorologische Parameter, Salzgehalt und Oberflächentemperatur wurden minütlich erfaßt. Im Unterschied zu der Beschreibung des analytischen Aufbaus in Kap. 4.2 erfolgte die kontinuierliche Messung der Methankonzentration und des CO₂-Partialdrucks am gleichen Detektor (FID) und unter Verwendung einer einzelnen 1 ml-Probenschleife, so daß die Einstellungen des Gaschromatographen nicht für beide Gase unabhängig voneinander optimiert werden konnten. Dieses bedingt eine Standardabweichung für die Messung des Methangehalts von etwa 2.5 %. Wegen der hohen Anzahl der Messungen und der deutlich größeren Übersättigung beeinträchtigt dieses die Auswertung der Daten aber kaum.

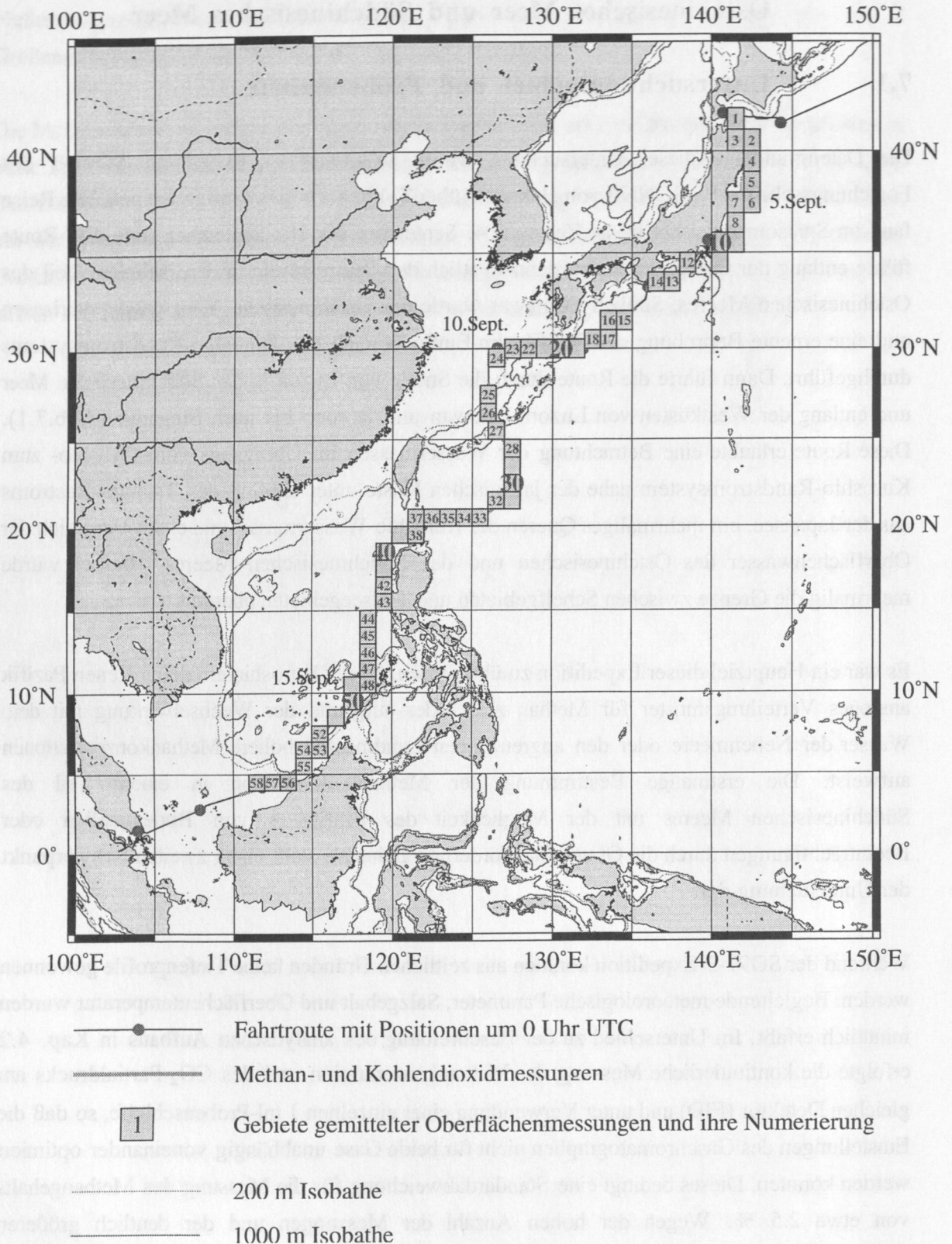


Abb. 7.1 Fahrtverlauf der Expedition 97-3 des FS SONNE im Pazifischen Randstromsystem, im Ostchinesischen und im Südchinesischen Meer.

7.2 Oberflächenzirkulation

Für die Interpretation der gewonnenen Daten ist die Betrachtung der vorherrschenden Strömungen im westpazifischen Randstromsystem erforderlich. Obwohl der Oyashio wie auch der Kuroshio bis in größere Tiefen deutlich unterhalb der Thermokline ausgeprägt sind, sollen hier nur die oberflächennahen Strömungen betrachtet werden.

Die Hauptströmungswege bis zur Straße von Taiwan sind in Abbildung 7.2 dargestellt. Große Teile des untersuchten Seegebietes sind vornehmlich durch den Kuroshio-Strom geprägt. Dieser westliche Randstrom, Teil des nördlichen subtropischen Wirbels, hat seinen Ursprung in dem Seegebiet nördlich der Philippinen, wo der nordäquatoriale Strom nordwärts geführt wird. Er quert die Schelfkante, die zwischen Taiwan, Okinawa und Kyushu verläuft und führt, teilweise auf dem Schelf, weiter entlang des Kontinentalhangs an der Ostseite des Ostchinesischen Meeres.

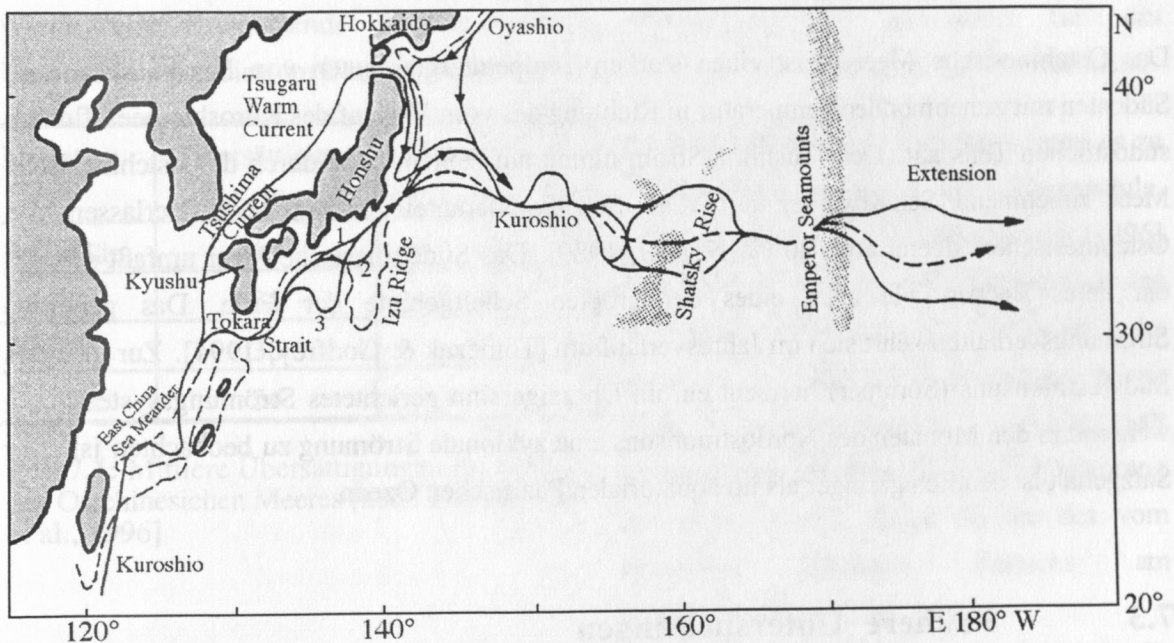


Abb. 7.2 Hauptströmungsachsen des Oyashios und Kuroshios sowie abgeleiteter Ströme der westpazifischen Randmeere [nach Tomczak & Godfrey, 1994].

Während der Hauptströmungsweg durch die Straße von Tokara und entlang der Ostküsten Kyushus und des südlichen Honshus entlang führt, löst sich ein Teil bei etwa 30°N als Tsushima-Strom vom Hauptstrom ab und wird südwärts durch die Straße von Korea in die Japansee umgelenkt [Kim & Legeckis, 1986]. Südlich Honshus alterniert der Hauptströmungsweg des Kuroshio über Jahre bis Jahrzehnte zwischen einem durch einen Meander verlängerten Weg (3, Abb. 7.2) und einem direkt südwärts gerichteten Verlauf (1,2)

und biegt bei etwa 37° nördlicher Breite nach Osten in den offenen Pazifik ab ("Kuroshio extension"). Das durch den Kuroshio transportierte Wasser zeichnet sich durch eine extreme Verarmung an Nährstoffen und geringe biologische Aktivität aus. Der geringe Chlorophyllgehalt bestimmt auch die Namensgebung des Stroms (Kuroshio = schwarzer Strom). Der advective Wärmetransport in höhere Breiten ist von großer klimatischer Bedeutung. Der von Norden her kaltes, nährstoffreiches Wasser transportierende Oyashio löst sich ebenfalls südlich der Insel Hokkaido vom Kontinentalrand ab. Das Aufeinandertreffen dieser beiden großen Stromsysteme führt zu einem extrem starken Temperaturgradienten in Nord-Süd-Richtung und zur Ausbildung der Polarfront. Nahe der japanischen Küste wird die Hydrographie durch den Zufluß des "Tsugaru Warm Current" aus der Japansee komplex [Vastano & Bernstein, 1984] (=> Kap. 7.4.2.2). Durch den Tsugaru Warm Current, der zu einem Großteil durch den Tsushima Current genährt wird [Nozaki, 1989], gelangt warmes Oberflächenwasser weiter nach Norden als durch den Hauptarm des Kuroshio und bedingt so die Verschiebung der Polarfront nach Norden an der Ostküste Japans.

Das Ostchinesische Meer weist einen starken Temperaturgradienten von Nordwesten nach Südosten mit zunehmender Temperatur in Richtung des vom Verlauf des Kuroshio beeinflussten südöstlichen Teils auf. Der Tsushima-Strom nimmt auf seinem Weg durch das ostchinesische Meer zunehmend Schelfwasser auf. Der Schelfwasseranteil beträgt beim Verlassen des Ostchinesischen Meeres etwa 20 % [Nosaki, 1989]. Das Südchinesische Meer umfaßt sowohl ein tiefes Becken wie auch eines der größten Schelfgebiete der Erde. Das generelle Strömungsverhalten kehrt sich im Jahresverlauf um [Tomczak & Godfrey, 1994]. Zur Zeit des Südwestmonsuns (Sommer) herrscht ein im Uhrzeigersinn gerichtetes Strömungssystem vor, während in den Monaten des Nordostmonsuns eine zyklonale Strömung zu beobachten ist. Der Salzgehalt ist deutlich geringer als im äquatorialen Pazifischen Ozean.

7.3 Frühere Untersuchungen

Eine umfangreiche Untersuchung der Methankonzentration des Oberflächenwassers im Pazifik wurde kürzlich publiziert [Bates et al., 1996]. Die im Rahmen von 6 Forschungsfahrten zwischen 1987 und 1994 gewonnenen Daten zeigen eine Methanübersättigung von im Mittel 9 % im Bereich des inneren tropischen Gürtels und von weniger als 2 % in höheren Breiten. Watanabe und Mitarbeiter [1995a] berichten hingegen auf der Basis diskreter Proben von einer mittleren Übersättigung im offenen Pazifik von über 30 %. Allerdings wurde von diesen Autoren der atmosphärische Methangehalt nicht direkt bestimmt, sondern ein Wert von 1.75 ppmV angenommen.

Sehr hohe Methangehalte von bis zu 300 nmol l⁻¹ wurden im Bodenwasser der Funka Bay (Japan) unmittelbar nördlich von Hakodate gemessen [Watanabe et al., 1994b]. Die Methankonzentration des Oberflächenwassers ging im Verlaufe eines Jahres (August 1990 bis Juli 1991) kontinuierlich von über 100 nmol l⁻¹ auf etwa 8 nmol l⁻¹ zurück. Eine Vergleichsmessung im Sommer 1993 bestätigt Oberflächenkonzentrationen zwischen 6 und 8 nmol l⁻¹.

In jüngster Zeit sind die Ergebnisse von zwei Untersuchungen im Bereich des Ostchinesischen Meeres veröffentlicht worden. Die saisonale Entwicklung der Methanverteilung entlang eines Schnittes von der Mündung des Jangtsekiang bis zu den Amani Inseln (PN-line; 31.2°N, 122.1°E - 27.5°N, 128.3°E) wurde 1993/94 untersucht [Tsurushima et al., 1996]. Die Daten dokumentieren eine zunehmende Anreicherung von Methan im Bodenwasser des Schelfbereichs, die mit der Ausbildung der Schichtung im Spätherbst beginnt. Im Oktober wurden im Bodenwasser Methankonzentrationen von bis zu 15 nmol l⁻¹ gemessen. Gleichzeitig wurde eine zunehmende Sauerstoffzehrung beobachtet. Der südöstliche Teil des Untersuchungsgebiets im Bereich des Kuroshios zeigt ein solches Verhalten naturgemäß nicht.

Monat	Übersättigung (Schelf) [%]	Übersättigung (Kuroshio) [%]
Feb./März	13	47
Juni	35	29
August	38	11
Oktober	54	19

Tab.7.1: Mittlere Übersättigungen im Bereich des Ostchinesischen Meeres [nach Tsurushima et al., 1996]

Zwischen Oktober und Februar kommt es zu einer Homogenisierung der Wassersäule. Nach Tsurushima und Mitarbeitern [1996] entsprach im Februar der Methangehalt des gesamten Schelfwassers annähernd der Konzentration, die einem Gleichgewicht mit dem atmosphärischen Methangehalt gleichkommt. Im Mittel ist die Übersättigung des Schelfbereichs höher als die des vom Kuroshio geprägten Bereichs am Kontinentalhang (Tab. 7.1).

Im Januar und Februar 1993 untersuchten Watanabe und Mitarbeiter [1995b] die Methanverteilung im Bereich des "Okinawa Through" in einem Gebiet, in welchem hydrothermale Lösungen in Tiefen > 1400 m aus dem Meeresboden entweichen (Izena Cauldron; 27° 15'N, 127° 04'E) und fanden methanhaltige "plumes" mit Methankonzentrationen von bis zu 700 nmol l⁻¹. Aus den gegebenen Methankonzentrationen des Oberflächenwassers (8 Messungen) und den ebenfalls veröffentlichten Werten des Salzgehaltes läßt sich die mittlere Übersättigung berechnen. Hierzu wurde ein Methangehalt der Atmosphäre von 1.77 ppmV angenommen, was dem Monatsmittelwert der Station Midway (28° 13'N, 177° 22'W) des NOAA/CMDL Netzwerkes entspricht [Dlugokencky et

al., 1994a] [Dlugokencky, 1996 pers. Mitteilung]. Die mittlere Übersättigung betrug hiernach 9.5 %, was im Widerspruch zu dem von Tsurushima und Mitautoren ermittelten Wert von 54 % für den vom Kuroshio geprägten Teil des Ostchinesischen Meeres (Tab. 7.1) im Winter steht.

Es existieren keine Daten über die Verteilung von Methan im Südchinesischen Meer. In verschiedenen Bereichen des Schelfs ist von Bodenstrukturen berichtet worden, die auf rezenten oder ehemaligen Austritt von Fluiden und Gasen hinweisen ("pockmarks"). Allerdings sind lediglich einige Lokationen vor der Küste Bruneis auch dokumentiert [Hovland & Judd, 1988]. Diese sind in einem Abstand von etwa 30 km parallel zur Küste Bruneis angeordnet.

7.4 Sättigungszustand

7.4.1 Datenaufbereitung und Fehlerbetrachtung

Die Datenaufbereitung erfolgte in der in Kapitel 6.2.2 für die Studie des östlichen Nordatlantiks beschriebenen Weise. Auch hier wurden die Messungen über Intervalle von 1° Breite · 1° Länge zusammengefaßt und entlang des Fahrtverlaufes durchnummeriert (#1 - #58, Abb. 7.1). Zur Abschätzung des maximalen Fehlers sind auch hier für die ermittelten atmosphärischen Molenbrüche sowie die Methankonzentration des Oberflächenwassers (Abb. 7.3ab) die Standardabweichungen vom Mittelwert als maximaler Fehler wiedergegeben. Der Ausschluß von Messungen der atmosphärischen Zusammensetzung bei achterlichem Wind, die Normierung der gemessenen Windgeschwindigkeiten sowie die Behandlung der meteorologischen Daten erfolgte ebenfalls in der in Kap. 6.2.2 beschriebenen Weise.

7.4.2 Ergebnisse

7.4.2.1 Die Messungen des gesamten Fahrtverlaufs

Das atmosphärische Mischungsverhältnis für Methan, die Methankonzentration des Oberflächenwassers, die Gleichgewichtskonzentration mit dem atmosphärischen Partialdruck sowie der Sättigungszustand des Oberflächenwassers sind in Abb. 7.3a-c dargestellt. Trotz der für die CH₄-Bestimmung nicht optimalen Probennahme (=>Kap. 7.1) spiegelt sich in den ermittelten atmosphärischen Methanmolenbrüchen (Abb. 7.3a) der interhemisphärische Gradient wider. Folglich nimmt der Methangehalt generell nach Süden hin ab. Die gemessenen Werte stehen in guter Übereinstimmung zu den Ergebnissen an den aufgrund ihrer

geographischen Lage geeigneten Referenzstationen des NOAA-CMDL-Netzes [Dlugokencky et al., 1994a] [Dlugokencky, 1996 pers. Mitteilung]. An der Station Guam ($13^{\circ} 26' \text{N}$, $144^{\circ} 47' \text{E}$) wurde im September 1994 ein mittlerer atmosphärischer Methangehalt von 1.713 ppmV, an der Station Cape Kumukahi, Hawaii ($19^{\circ} 31' \text{N}$, $154^{\circ} 49' \text{E}$) 1.739 ppmV gemessen. Der Mittelwert der Messungen zwischen 5°N und 25°N (#28 - #54) während dieser Untersuchung liegt mit 1.729 ppmV exakt in diesem Bereich.

Die geringe Entfernung zu den Westküsten der Philippinen und Borneos hat im Sommer keine Auswirkung auf den atmosphärischen Methangehalt (Südwest-Monsun). Ein mittlerer Methangehalt von 1.759 ppmV zwischen dem Süden Kyushus und der Nordspitze Taiwans deckt sich in guter Näherung mit dem Monatsmittelwert der Station Sand Island, Midway ($28^{\circ} 13' \text{N}$, $177^{\circ} 22' \text{W}$) von 1.742 ppmV. Die Station Tae-Ahn ($36^{\circ} 44' \text{N}$, $126^{\circ} 08' \text{E}$) an der Westküste Koreas kann trotz der räumlichen Nähe zu Japan nicht als Referenz verwendet werden, da die Luft hier Methangehalte aufweist, die wegen kontinentaler Einflüsse deutlich erhöht sind (1.841 ppmV im September 1994).

Die Methankonzentration des Oberflächenwassers war im gesamten Untersuchungsgebiet höher als die dem atmosphärischen Partialdruck entsprechende Gleichgewichtskonzentration (Abb. 7.3b). Eine gesonderte Betrachtung verdient das Gebiet von der Tsugaru Straße entlang der Ostküste Honshus (#1 - #14), wo der Methangehalt des Oberflächenwassers infolge komplexer hydrographischer Verhältnisse sehr variabel ist (\Rightarrow Kap. 7.4.2.2). Die mittlere Übersättigung in diesem Bereich betrug 54 %. Die Region südlich Kyushus (#15 - #17), entlang der Hauptströmungsachse des Kuroshios, weist eine mittlere Übersättigung von 14.3 % auf.

Der südwestliche Teil des Ostchinesischen Meeres (#18 - #27), ebenfalls hydrographisch durch den Kuroshio geprägt (Abb. 7.2), war im Mittel um 16 % übersättigt. Das Oberflächenwasser des Kuroshios im Ostchinesischen Meer, hier durch Wechselwirkung mit dem Schelfwasser [Nosaki, 1989] über 0.5°C ($\sim 28.6^{\circ} \text{C}$) kälter und mit einem etwa 0.5 ‰ geringeren Salzgehalt als westlich Kyushus, behält diese Charakteristik stromabwärts in den östlich der Tokara-Inseln beprobten Gebieten (#18- #20) bei. Diese Ähnlichkeit der hydrographischen Parameter rechtfertigt die Einbeziehung dieser Region in die Betrachtung des Ostchinesischen Meeres.

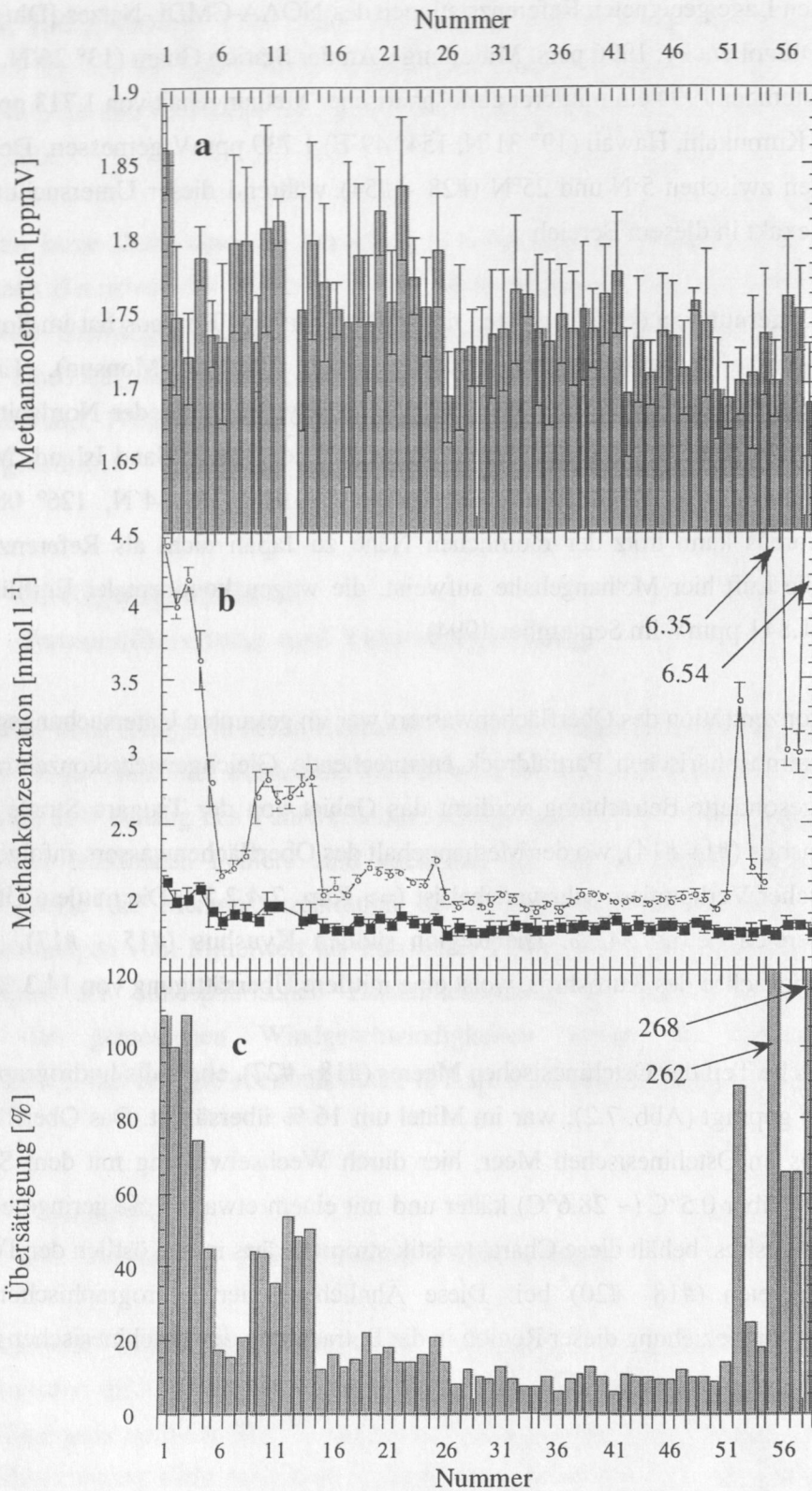


Abb. 7.3 (a) Atmosphärisches Mischungsverhältnis, (b) Methankonzentration des Oberflächenwassers (offene Kreise) und mit dem atmosphärischen Methangehalt im Gleichgewicht stehende Konzentration (gefüllte Quadrate) sowie (c) Sättigungszustand während der Expedition SO97-3. Numerierung der Ordinate gemäß Abb. 7.1.

Die 16 %ige Übersättigung steht in guter Übereinstimmung mit den von Tsurushima und Mitarbeitern [1996] veröffentlichten Werten von 11% im August und 19 % im Oktober, die jeweils nur auf 3 Meßwerte gestützt sind.

Der Pazifik östlich Taiwans (#28 - #36) wies im Spätsommer einen sehr homogenen Methangehalt bei einer mittleren Übersättigung des Oberflächenwassers von 9.3 % auf. Die Übersättigung im östlichen Teil des Südchinesischen Meeres bis etwa 9°N lag mit einem Mittelwert von 10.3 % nur unwesentlich höher. Südlich 9°N wurden die höchsten Methankonzentrationen der gesamten Fahrt gemessen. Die auf Injektion aus dem Boden zurückzuführenden erhöhten Übersättigungen in diesem Bereich sind in Kapitel 7.4.2.3 separat diskutiert.

7.4.2.2 Östlich Honshus: Übergangsbereich von Oyashio zu Kuroshio

Die Methanverteilung entlang der Ostküste Japans von der Tsugaru-Straße bis östlich Osakas ist extrem uneinheitlich. Um eine exakte Zuordnung der beobachteten Methanverteilung zur jeweiligen Schiffsposition zu ermöglichen, sind in Abb. 7.4 die Meßergebnisse in Form eines in die Karte projizierten Histogramms wiedergegeben. Die gleichzeitige Betrachtung des Salzgehaltes und der Temperatur erlaubt es, die beobachteten Methankonzentrationen auf hydrographische Gegebenheiten zurückzuführen (Abb. 7.5ab). Hohe Methankonzentrationen von ~ 4.5 nmol l⁻¹ an der Mündung der Tsugaru-Straße (41.5°N) in Verbindung mit Wassertemperaturen um 23.5°C wurden weiter stromabwärts bis 38.6°N gemessen und charakterisieren den Tsugaru-Strom zu dieser Zeit. Auf dieser Breite erfolgte ein sprunghafter Anstieg der Wassertemperaturen in Verbindung mit einer Abnahme des Methangehaltes des Oberflächenwassers auf etwa 2.3 nmol l⁻¹. Das beprobte Gebiet östlich Kyushus mit hohen Wassertemperaturen von über 29°C und einem geringen Methangehalt von etwa 2 nmol l⁻¹ liegt in der Hauptstromachse des Kuroshios, so daß diese Werte für das von ihm mitgeführte Oberflächenwasser charakteristisch sein sollten. Die im Gebiet nördlich 36°N beobachtete Korrelation von Wassertemperatur und Methangehalt legt den Versuch einer Beschreibung der Methankonzentration durch die Mischung einer kalten, methanreichen mit einer warmen, methanarmen Wassermasse nahe. Aufgrund der beobachteten Eigenschaften des Tsugaru-Ausstroms und des Kuroshios wurden folgende Werte für die Endglieder angenommen:

Tsugaru-Strom: $T_w = 23.5^\circ\text{C}$ $C_{\text{Methan}} = 4.5 \text{ nmol l}^{-1}$
 Kuroshio: $T_w = 29.3^\circ\text{C}$ $C_{\text{Methan}} = 2.0 \text{ nmol l}^{-1}$

$$\left(\frac{dC_{\text{Methan}}}{dT}\right) = \left(\frac{\Delta C_{\text{Methan}}}{\Delta T}\right) = \left(\frac{2.5}{5.8}\right)$$

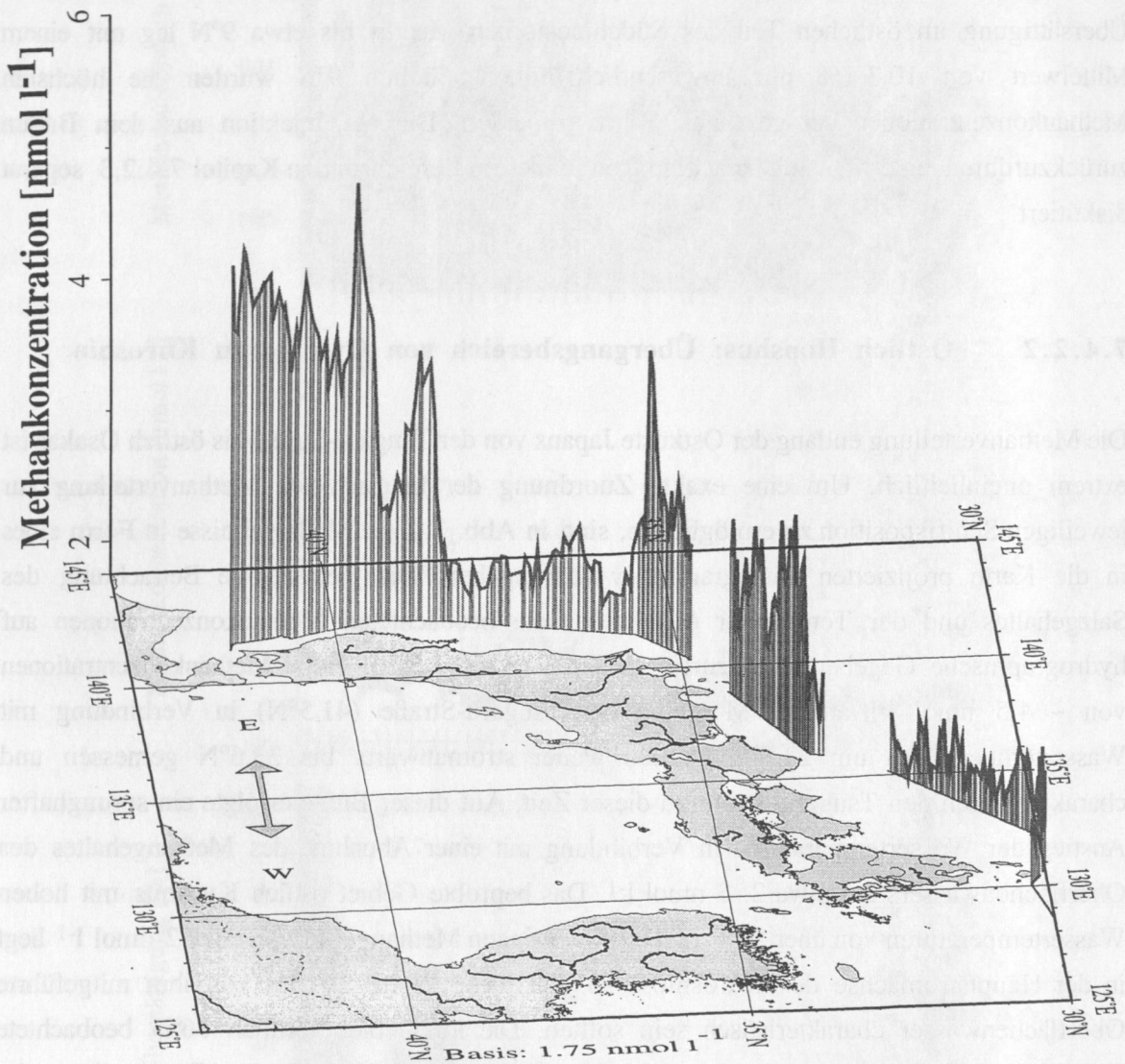


Abb. 7.4: Methankonzentration des Oberflächenwassers entlang der Ostküste Honshus. Der Fuß der Histogrammbalken gibt die Position des Meßwertes an, die Höhe des Balkens die Konzentration.
Zu beachten: Blickrichtung von West nach Ost.
 Die Karte liegt in der Konzentrationsebene 1.75 nmol l^{-1} , was in etwa dem Gleichgewicht mit dem atmosphärischen CH_4 -Partialdruck südlich 38° nördlicher Breite entspricht.

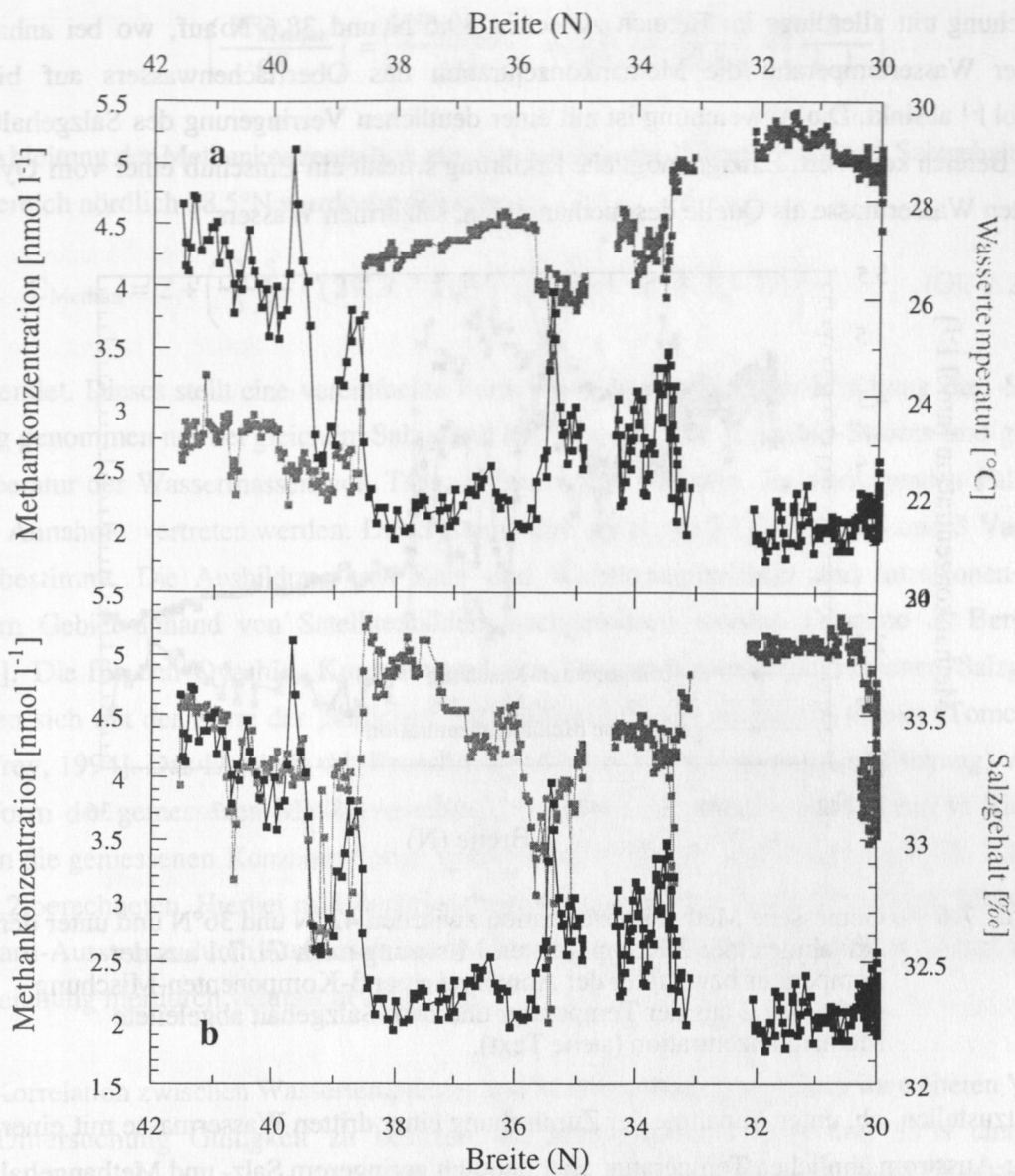


Abb. 7.5ab Methankonzentration des Oberflächenwassers und (a) Oberflächentemperatur und (b) Salzgehalt entlang der Küste Honshus.

Die nach dem Ansatz erwartete Methankonzentration für jede Position wurde aus der Oberflächentemperatur nach der Gleichung

$$C_{\text{Methan}} = 2 + \left(\frac{2.5}{5.8} \cdot (29.3 - T_w) \right) \quad (\text{Gl. 7.1})$$

berechnet.

Das Ergebnis dieses einfachen Ansatzes ist zusammen mit den Meßwerten in Abb.7.6 dargestellt (2-Komponenten-Mischung). Der generelle Verlauf der berechneten Methanverteilung gleicht dem der Meßwerte in groben Zügen. Eine große systematische

Abweichung tritt allerdings im Bereich zwischen 39.6°N und 38.6°N auf, wo bei anhaltend niedriger Wassertemperatur die Methankonzentration des Oberflächenwassers auf bis zu 2.5 nmol l^{-1} absinkt. Die Abweichung ist mit einer deutlichen Verringerung des Salzgehaltes in diesem Bereich korreliert. Einzige mögliche Erklärung scheint ein Einschub einer vom Oyashio geprägten Wassermasse als Quelle des methanarmen, salzarmen Wassers.

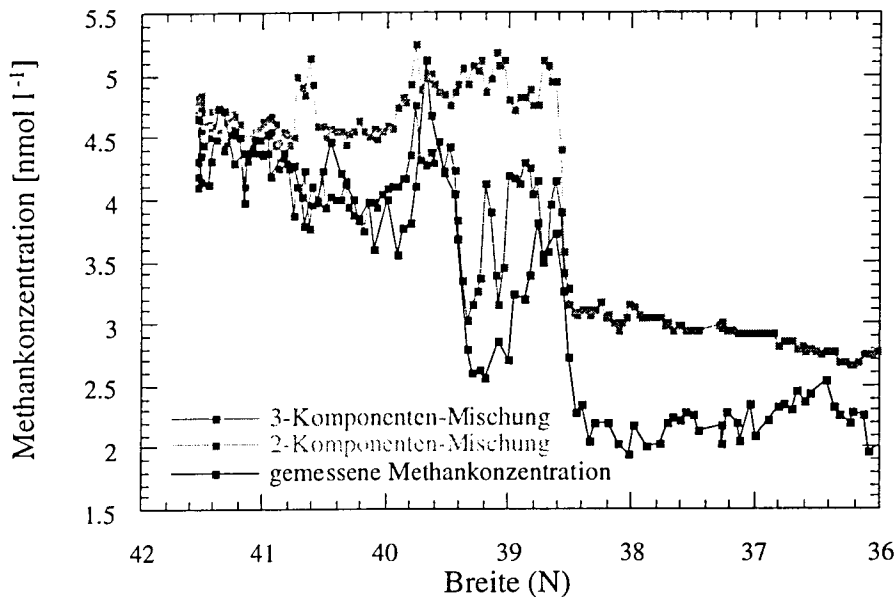


Abb. 7.6 Gemessene Methankonzentration zwischen 42°N und 36°N und unter der Annahme einer 2-Komponenten-Mischung nach Gl. 7.1 aus der Temperatur bzw. unter der Annahme einer 3-Komponenten-Mischung nach Gl. 7.2 aus der Temperatur und dem Salzgehalt abgeleitete Methankonzentration (siehe Text).

Um festzustellen, ob, unter Annahme der Zumischung einer dritten Wassermasse mit einer dem Tsugaru-Ausstrom ähnlichen Temperatur, aber deutlich geringerem Salz- und Methangehalt, die beobachtete Methanverteilung besser abzuleiten ist, wurde im Bereich zwischen dem Ausgang der Tsugaru-Straße und 38°N eine Korrektur der zur Beschreibung des Mischungsprozesses verwendeten Gleichung 7.1 in Abhängigkeit vom Salzgehalt durchgeführt. Hierzu wurde für die dritte Wassermasse ein Salzgehalt von 32.6 ‰ und eine Methankonzentration von 2.5 nmol l^{-1} , entsprechend dem Salzgehaltsminimum bei etwa 38.8°N , eingesetzt. Diese Werte charakterisieren den Kern der eingeschobenen Wassermasse, dürfen aber keinesfalls als charakteristisch für den Oyashio selbst angesehen werden, welcher noch kälter und salzärmer sein sollte [Tomczak & Godfrey, 1994]. Dem Tsugaru-Ausstrom wurde ein Salzgehalt von 33.7 ‰ zugewiesen. Hiermit ergibt sich für die Abhängigkeit der Methankonzentration vom Salzgehalt bei Mischung des Tsugaru-Ausstroms und des modifizierten Oyashiowassers:

$$\left(\frac{dC_{\text{Methan}}}{dS}\right) = \left(\frac{\Delta C_{\text{Methan}}}{\Delta S}\right) = \left(\frac{4.5 - 2.5}{33.7 - 32.6}\right) = \left(\frac{2}{1.1}\right)$$

Zur Ableitung der Methankonzentration aus den gemessenen Temperatur- und Salzgehaltsdaten im Bereich nördlich 38.5°N wurde die Gleichung

$$C_{\text{Methan}} = 2 + \left(\frac{2.5}{5.8} \cdot (29.3 - T_w)\right) - \left(\frac{2}{1.1} \cdot (33.6 - S)\right) \quad (\text{Gl. 7.2})$$

verwendet. Dieses stellt eine vereinfachte Form einer 3-Komponenten-Mischung dar. Sie gilt streng genommen nur bei gleichem Salzgehalt des Tsugaru- und Kuroshio-Stroms und gleicher Temperatur der Wassermassen von Tsugaru-Strom und Oyashio. Im vorliegenden Fall kann diese Annahme vertreten werden. Das System wäre sonst mit 2 Gleichungen und 3 Variablen unterbestimmt. Die Ausbildung von Kalt- und Warmwasserwirbeln und Intrusionen ist in diesem Gebiet anhand von Satellitenbildern nachgewiesen worden [Vastano & Bernstein, 1984]. Die für den Oyashio, Kuroshio und den Tsugaru-Strom angenommenen Salzgehalte decken sich mit der Karte der jährlichen Salzgehaltsverteilung in diesem Gebiet [Tomczak & Godfrey, 1994]. Das Ergebnis der Berechnung (Abb. 7.6, 3-Komponenten-Mischung) vermag die Form der gemessenen Methanverteilung korrekt wiederzugeben, auch wenn in Richtung Süden die gemessenen Konzentrationen systematisch niedriger sind als die nach Gl. 7.1 bzw. Gl. 7.2 berechneten. Hierbei muß berücksichtigt werden, daß das hoch übersättigte Wasser des Tsugaru-Ausstroms durch Austausch mit der Atmosphäre kontinuierlich Methan verliert und die Abweichung hierdurch verursacht sein kann.

Die Korrelation zwischen Wassertemperatur und Methangehalt scheint auch im weiteren Verlauf der Untersuchung Gültigkeit zu besitzen, da auch zwischen 36°N und 33°N eine klare Beziehung zwischen Abnahme der Temperatur des Oberflächenwassers und Zunahme des Methangehalts besteht (Abb. 7.5a). Dennoch wäre die Annahme einer weiteren Ausdehnung der 2(3)-Komponentenmischung nach Süden aus hydrographischen Gründen falsch, da südlich des 36sten Breitengrades und damit südlich der Polarfront ein Einfluß des Oyashios oder des Tsugaru-Stroms kaum noch vorhanden sein sollte (Abb. 7.2). Erhöhte Methankonzentrationen korrelieren hier mit niedrigeren Wassertemperaturen und niedrigerem Salzgehalt, was für die Zumischung von Süßwasser als Methanquelle spricht. In diesem Gebiet fließen mit dem Tone Gawa bei der Stadt Chosi, dem Tenryu-Gawa bei Hamamatsu und dem Nagara-Gawa, der in die Ise-Bucht mündet, mehrere Flüsse in den Pazifik (Abb.7.4), die sicher als CH₄-Quelle von Bedeutung sind. Das Maximum der Methankonzentration bei 35° 25' N fällt demnach mit dem Minimum von Salzgehalt und Temperatur beim Passieren der Mündung des Tone-Gawa-

Flusses zusammen, und auch für die beiden letztgenannten Flüsse ist diese Beziehung ersichtlich.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die inhomogene und komplexe Verteilung von Methan entlang der Ostküste Honshus unter Berücksichtigung der Hydrographie plausibel erklärt werden kann. Der Tsugaru-Strom nimmt auf seinem Weg durch die Japansee Methan auf und ist beim Verlassen der Tsugaru-Straße um über 100 % übersättigt. Der Oyashio hat deutlich geringere Methankonzentrationen, wenn auch wegen der fehlenden Beprobung des Hauptstromes der Sättigungszustand des Oyashios selbst aus dieser Untersuchung nicht exakt abzuleiten ist. Der Kuroshio weist eine Übersättigung von 10-15 % auf. Beim Aufeinandertreffen dieser drei Stromsysteme kommt es zur Ausbildung von Wirbeln und Intrusionen und zu Mischungsprozessen, wodurch auch der Methangehalt des Oberflächenwassers in diesem Gebiet gesteuert wird. Entlang der Ostküste Honshus nimmt der Kuroshio durch Wechselwirkung mit dem japanischen Schelf mehrmalig weniger salzhaltiges, methanreiches Wasser auf, dessen Herkunft auf den Eintrag von Süßwasser zurückzuführen ist.

7.4.2.3 Das Südchinesische Meer westlich Borneos - hohe Methanübersättigung durch Entgasung aus dem Sediment

In großen Bereichen des beprobten Gebietes entlang der Nordwestküste Borneos war das Oberflächenwasser bezüglich des atmosphärischen Methangehalts sehr stark übersättigt (Abb. 7.7). Obwohl die Schelfgrenze (200 m Isobathe, Abb. 7.2) erst südlich 5° nördlicher Breite überschritten wurde, muß wegen der Nähe zum Schelfrand mit einer Beeinflussung durch Schelfprozesse während dieses gesamten Teilabschnitts der Untersuchung gerechnet werden. Das augenscheinliche Auftreten von örtlich begrenzten Regionen erhöhter Methangehalte des Oberflächenwassers ("pockets") und die Konzentrationen von bis zu 12.1 nmol l⁻¹ schließen eine Rückführung des Verteilungsmusters auf in-situ-Produktion in der Wassersäule aus. Die Frage, ob der erhöhte Methangehalt des Oberflächenwassers teilweise auf den Eintrag von Süßwasser zurückzuführen ist, ist nicht eindeutig zu klären. Für den Bereich südlich 5°N sind die erhöhten Methankonzentrationen teilweise von einem verringerten Salzgehalt begleitet (Abb. 7.8). Durch Flußeintrag gelangt Süßwasser an der Südwestgrenze Bruneis in das Südchinesische Meer. Allerdings ist eine direkte Korrelation mit dem Salzgehalt nicht gegeben. So war die Methankonzentration des Oberflächenwassers beim Salzgehaltsminimum bei 114.6°E nicht von einem extrem hohen Methangehalt begleitet, und auch im Bereich der Zunahme des Salzgehaltes zwischen 114.5°E und 114°E bleibt der Methangehalt annähernd konstant.

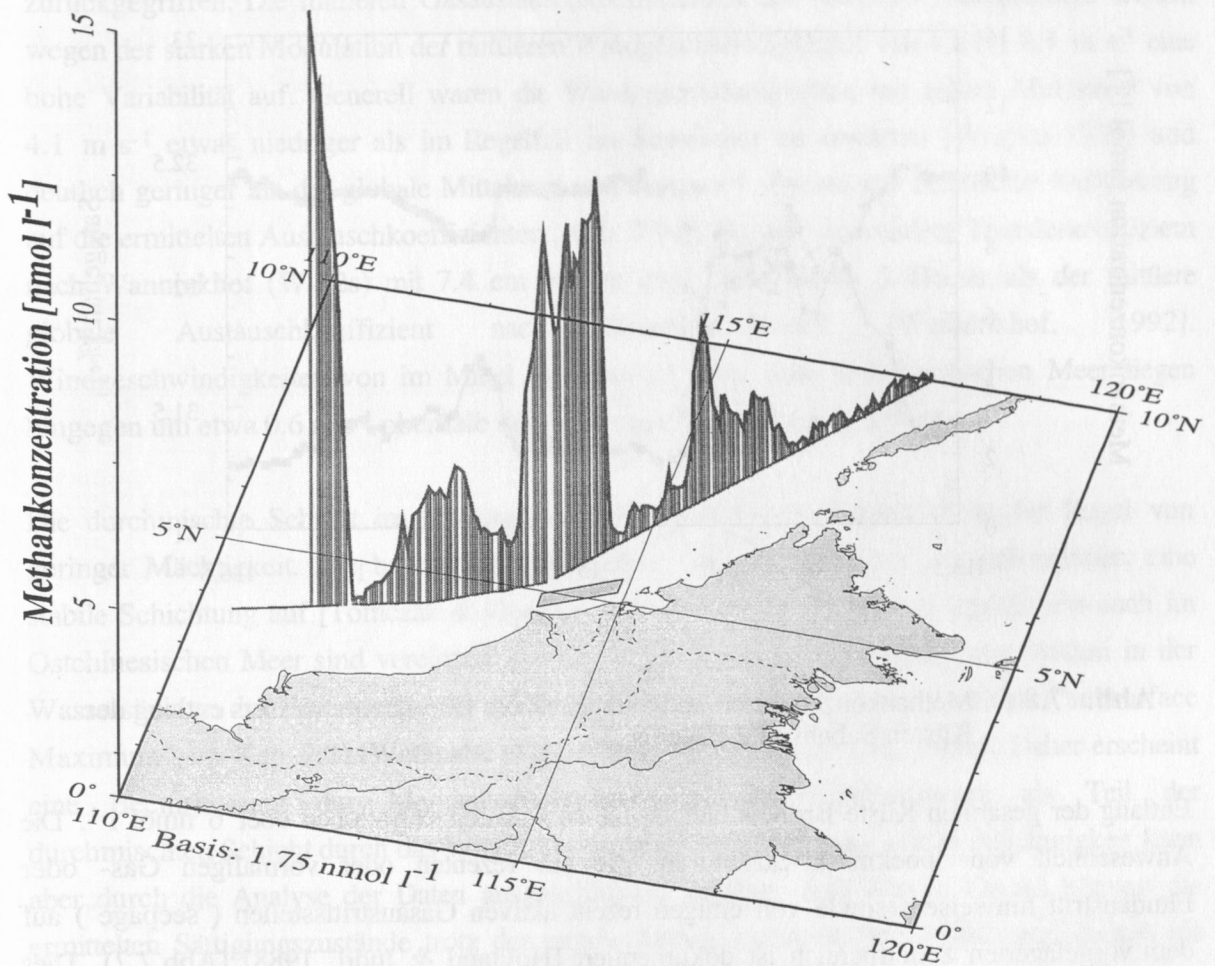


Abb. 7.7: Methankonzentration des Oberflächenwassers entlang der Nordwestküste Palawans und Borneos.
Zu beachten: Blickrichtung von Süd nach Nord
 Die Karte liegt in der Konzentrationsebene 1.75 nmol l^{-1} , was in etwa dem Gleichgewicht mit dem atmosphärischen Partialdruck entspricht.
 die eingezeichnete Fläche entlang der Küste Bruneis markiert ein Gebiet mit aktiven Gas-Seeps und Pockmark-Strukturen [Hovland & Judd, 1988].

Für die erhöhten Methangehalte südlich 5°N und westlich 114°E ist keine Beziehung zum Salzgehalt herzustellen. Entlang der gesamten Nordwestküste Borneos existiert vor allem im Sommer ein starker Gradient des Salzgehaltes senkrecht zur Küste, da durch den Südwestmonsun salzärmeres Schelfwasser, zusätzlich durch hohe Niederschläge verdünnt, küstennah nordwärts transportiert wird [Tomczak & Godfrey, 1994]. Aus diesem Grund scheint der teilweise verringerte Salzgehalt hier ein Indiz für einen höheren Einfluß des Schelfwassers zu sein, nicht aber ein einzelner Süßwasserzustrom die Ursache der erhöhten Methanübersättigungen des Oberflächenwassers.

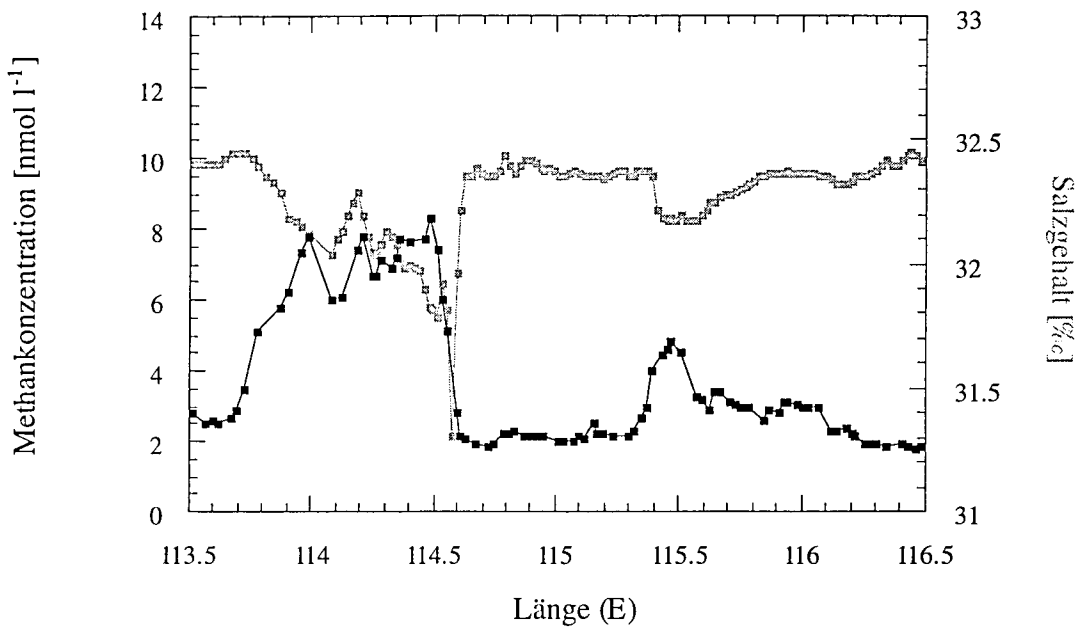


Abb. 7.8 Methankonzentration und Salzgehalt des Oberflächenwassers entlang der Küsten Sabahs und Bruneis.

Entlang der gesamten Küste Bruneis bleiben die Methankonzentrationen über 6 nmol l⁻¹. Die Anwesenheit von "pockmark"-Strukturen, die auf rezenten oder vormaligen Gas- oder Fluidaustritt hinweisen, sowie von einigen rezent aktiven Gasaustrittsstellen ("seepage") auf dem vorgelagerten Schelfbereich ist dokumentiert [Hovland & Judd, 1988] (Abb.7.7). Dies legt einen Zusammenhang nahe. Diese Vorkommen sind nach den Autoren höchstwahrscheinlich nicht auf die Küste Bruneis begrenzt, aber die Untersuchung im Hoheitsgebiet Bruneis ist die einzige zur Publikation freigegebene. Das Auftreten von Maxima der Methankonzentration südwestlich und nordöstlich der Gewässer Bruneis ist ein starkes Indiz dafür, das "seepage", hier die Entgasung von Lagerstätten, entlang der gesamten Küste Ostmalaysias auftritt und einen Eintrag von Methan in den östlichen Teil des Südchinesischen Meeres bedingt. Die Bedeutung der kontinuierlichen Messung von Methan im

Oberflächenwasser für die Prospektion von Kohlenwasserstofflagerstätten braucht hier nicht besonders erwähnt zu werden.

7.5 Austausch mit der Atmosphäre

a in-situ-Gastransfer

Zur Bestimmung der Gasaustauschraten in den unterschiedlichen untersuchten Seegebieten wird auf die Mittelung aller Daten innerhalb von Flächen von 1° Breite \cdot 1° Länge (Abb. 7. 1) zurückgegriffen. Die mittleren Gasaustauschkoeffizienten der einzelnen Meßintervalle weisen wegen der starken Modulation der mittleren Windgeschwindigkeiten von 1.8 bis 8.1 m s^{-1} eine hohe Variabilität auf. Generell waren die Windgeschwindigkeiten mit einem Mittelwert von 4.1 m s^{-1} etwas niedriger als im Regelfall im September zu erwarten [Wright, 1988] und deutlich geringer als der globale Mittelwert von 7.4 m s^{-1} . Dieses hat drastische Auswirkung auf die ermittelten Austauschkoefizienten (Abb. 7.9a). So war der mittlere Transferkoeffizient nach Wanninkhof (W-92s) mit 7.4 cm h^{-1} um über einen Faktor 3 kleiner als der mittlere globale Austauschkoefizient nach diesem Modell [Wanninkhof, 1992]. Windgeschwindigkeiten von im Mittel um 5 m s^{-1} über dem Südchinesischen Meer liegen hingegen um etwa 0.6 m s^{-1} oberhalb des für diesen Monat typischen Wert.

Die durchmischte Schicht im offenen Pazifik in gemäßigten Breiten ist in der Regel von geringer Mächtigkeit. Die beprobten Nebenmeere weisen, zumindest im Spätsommer, eine stabile Schichtung auf [Tomczak & Godfrey, 1994]. Sowohl im offenen Pazifik wie auch im Ostchinesischen Meer sind vereinzelt Maxima in der vertikalen Verteilung von Methan in der Wassersäule an der Untergrenze der durchmischten Schicht nachgewiesen worden ("subsurface Maximum", => Kap. 2.2) [Watanabe et al., 1995a] [Tsurushima et al., 1996]. Daher erscheint eine Beeinflussung der Methankonzentration des Oberflächenwassers als Teil der durchmischten Schicht durch das Windfeld prinzipiell möglich. Eine solche Abhängigkeit kann aber durch die Analyse der Daten ausgeschlossen werden. Aus diesem Grund können die ermittelten Sättigungszustände trotz der ungewöhnlich niedrigen Windgeschwindigkeiten als repräsentativ angesehen werden. Die in-situ-Flußraten, ermittelt nach den Modellen von Wanninkhof (W-92s) und Liss-Merlivat (LM-86) (=> Kap.3.2) sind in Abb. 7.9b dargestellt. Die hohen Übersättigungen im Einflußgebiet der Tsugaru-Stroms und an der Nordwestküste Borneos spiegeln sich in den berechneten in-situ-Gastransferraten wider. In den Gebieten unter Einfluß des Kuroshios sowie im Bereich des tiefen Beckens des Südchinesischen Meeres (maximale Tiefe von $> 5500 \text{ m}$) mit einer relativ konstant bleibenden Übersättigung ist hingegen die Änderung des Gastransferkoeffizienten die die Variabilität der in-situ-Flußdichten bedingende Größe.

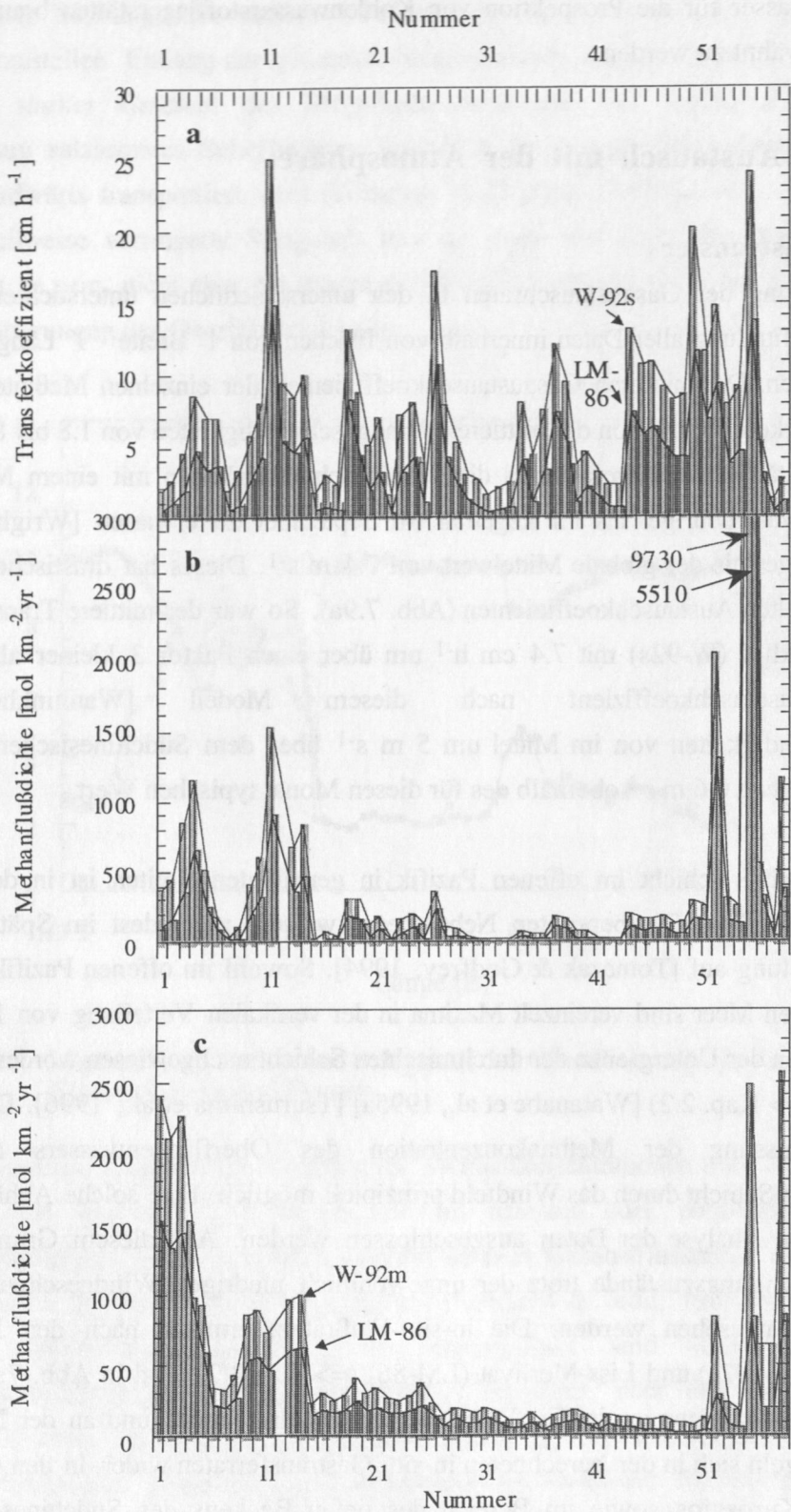


Abb. 7.9 (a) Mittlere Transferkoeffizienten (in situ) und (b) Methanflußdichte (in situ), während der Expedition SO97-3 sowie (c) berechnete Methanflußdichten unter Verwendung der mittleren skalaren Windstärke im Monat September.

b Klimatologischer Ansatz

Die in-situ-Windgeschwindigkeiten können zur Abschätzung von längerfristigen Flußdichten wegen ihrer Variabilität und der oben ausgeführten untypischen Windverhältnisse während der Reise SO 97-3 nicht verwendet werden. Zur Ermittlung der Methanflußdichten in den unterschiedlichen durchquerten Seegebieten wurden daher regionale Transferkoeffizienten für den Monat September bestimmt. Hierzu wurden für die einzelnen hydrographisch unterscheidbaren Regionen (Kap. 7.4.2.1) die mittlere Konzentrationsdifferenz zwischen Methankonzentration des Oberflächenwassers und der aus dem atmosphärischen Partialdruck berechneten Gleichgewichtskonzentration bestimmt. Regionale mittlere Windgeschwindigkeiten wurden durch graphische Interpolation aus einer aus dem COADS-Datensatz erstellten Karte der skalaren oberflächennahen Windverteilung entnommen [Wright, 1988]. Mit Hilfe der hieraus abgeleiteten Transferkoeffizienten (W-92m und LM-86) erfolgte die Bestimmung der Methanflußdichten der einzelnen Regionen (Tab. 7.2), die für längerfristige Hochrechnungen Gültigkeit haben sollten.

Region	Intervallnummer	ΔC [nmol l ⁻¹]	Übersättigung [%]	Flußdichte (W-92m) [mol km ⁻² a ⁻¹]	Flußdichte (LM-86) [mol km ⁻² a ⁻¹]
Küste Honshus	#1-#14	1.02	52	1070	676
Kuroshio östlich Kyushus	#15-#17	0.26	14.3	280	175
Ostchin. Meer, Kuroshio	#18-#27	0.29	15.8	292	179
Pazifik östlich Taiwans	#28-#36	0.17	9.3	151	98
Südchin. Meer, Becken	#37-#50	0.18	10.1	125	61
Südchin. Meer, Schelf	#51-#58	1.79	101	960	323

Tab. 7.2: Sättigungszustand und Methanflußdichte der einzelnen untersuchten Regionen im Spätsommer (September)

Die Flußdichten in den vom Kuroshio beeinflussten Gebieten des westlichen Pazifiks sind deutlich höher als die für den offenen Pazifik in gleichen Breiten [Bates et al., 1996]. Sie liegen aber in der gleichen Größenordnung wie die in der Abschätzung der marinen Quellstärke für atmosphärisches Methan von Bange und Mitarbeitern [1994a] verwendeten Werte. Auch die über dem Schelf gemachten Messungen widersprechen der in dieser Studie entwickelten Größenordnung nicht. Die hohe Variabilität der Methankonzentrationen im Schelfbereich und die geringe Flächenabdeckung der Messungen für das riesige Schelfareal des Südchinesischen Meeres setzen der Abschätzung hier jedoch Grenzen.

7.6 Zusammenfassung

Im Spätsommer 1994 wurden die Methanverteilung des Oberflächenwassers sowie der atmosphärische Methangehalt entlang der Ostküste Honshus, dem Verlauf des Kuroshios entlang Kyushu und im südöstlichen Teil des Ostchinesischen Meeres folgend, und weiter entlang der westlichen Begrenzung des Südchinesischen Meeres von Luzon bis Sarawak untersucht. Der Tsugaru-Ausstrom transportierte Wasser mit einer Methanübersättigung von über 100 % in den Pazifik. Die Methanverteilung im Norden der Ostküste Honshus ist daher durch das hydrographisch komplexe Zusammentreffen des Oyashios und des Kuroshios mit geringen Methangehalten und des Tsugaru-Ausstroms mit seiner eher für Wasser des Schelfbereichs typischen, hohen Methanübersättigung gesteuert. Der Kuroshio weist mit Übersättigungen zwischen 10 und 15 % einen höheren Methangehalt auf als das Oberflächenwasser des offenen Pazifiks im gleichen Breitenbereich [Bates et al., 1996]. Vor diesem Hintergrund erscheint die von Bates und Mitarbeitern gemachte Extrapolation ihrer Daten über die gesamte Ozeanoberfläche fragwürdig. Eine gesonderte Behandlung der küstennahen Bereiche ist erforderlich. Aufgrund der geringen Flächenausdehnung des Randstromsystems und der im Vergleich zu den Schelfgebieten immer noch geringen Übersättigung hat dieser Befund aber für die Abschätzung der globalen marinen Methanemission untergeordnete Bedeutung.

Der nordöstliche Teil des Südchinesischen Meeres, Teil des Bereichs des tiefen Beckens dieses Nebenmeeres, war durch Methangehalte gekennzeichnet, die dem des offenen Ozeans vergleichbar sind. Hingegen war die Region entlang der Nordwestküste Borneos durch stark variable Methankonzentrationen mit bis zu 700 % Übersättigung geprägt. Diese stehen an der Küste Bruneis im Zusammenhang mit dem Auftreten von bekannten Methanemissionen aus Lagerstätten. Das Auftreten von Maxima der Methankonzentration südwestlich und nordöstlich der Gewässer Bruneis ist ein starkes Indiz für Entgasung entlang großer Bereiche der Nordwestküste Borneos. Es findet sich ein Hinweis in der Literatur, daß "pockmark"-Strukturen im Südchinesischen Meer weit verbreitet sind, so etwa an den Ostküsten Malaysias und Thailands sowie an der Nordwestküste Borneos [Platt, 1977]. Die hohen Süßwassereinträge im Westen und die angedeutete weite Verbreitung von Methanquellen am Boden machen das Südchinesische Meer zu einer interessanten Region zur Studie marinen Methans im Schelfbereich. Eine ausgedehnte Untersuchung wäre für die Zukunft aus wissenschaftlichen, wirtschaftlichen und politischen Gründen wünschenswert.

8. Zusammenfassung und Ausblick

Mit der Zielsetzung, eine möglichst präzise und hochauflösende Bestimmung des Sättigungszustands von Methan im Oberflächenwasser zu gewährleisten, wurde ein voll automatisiertes System zur kontinuierlichen, gaschromatographischen Bestimmung des Methangehalts im Oberflächenwasser und in der Atmosphäre entwickelt. Der Aufbau erlaubt gleichzeitig die Erfassung des Partialdrucks von CO₂. Die Reproduzierbarkeit der Messungen liegt für Methan bei 1.3 %. Die während der vorgestellten Untersuchungen ermittelten atmosphärischen Methangehalte stimmen hervorragend mit den zu vergleichenden Ergebnissen des CMDL-Netzwerkes überein, was systematische Fehler (weitgehend) ausschließt.

Die Untersuchungen des Oberflächenwassers im Nordostatlantik und in der Biskaya bestätigen die Hochrechnung der Methanemission des freien Ozeans von Bates und Mitarbeitern [1996]. Beide Gebiete sind durch ein nahezu vollständiges Gleichgewicht der Methankonzentration des Oberflächenwassers mit dem Methangehalt der Atmosphäre gekennzeichnet und sind daher als Quelle atmosphärischen Methans nicht von Bedeutung. Allerdings ist der Geltungsbereich für diese Hochrechnung zu präzisieren. Die Randbereiche der Ozeane weisen aufgrund der Wechselwirkung mit dem Schelf beachtliche Abweichungen von der Situation des offenen Ozeans auf. Im Bereich des Nordostatlantiks verdienen vor allem die Gebiete unter dem Einfluß von Süßwasserquellen eine gesonderte Betrachtung, wie die extrem hohen Übersättigungen in der Nähe der Mündungen der Adour und des Tejo zeigen. Auch im Bereich der nordwestpazifischen Randstromsysteme dokumentieren ein im Mittel um 15 % übersättigtes Oberflächenwasser im Einflußbereich des Kuroshios sowie die bis zu 100%ige Übersättigung des Ausstroms der Tsugaru-Straße, daß die Randbereiche des Ozeans eine eigene Betrachtung bei der Berechnung der ozeanischen Quellstärke für Methan erfordern. Die Beachtung der Hydrographie kann hierbei zur Abschätzung des Methangehalts wertvoll sein. So weist zum Beispiel das Oberflächenwasser der Straße von Dover, das vom offenen Nordostatlantik in die Nordsee transportiert wird, die für den Nordostatlantik typischen, niedrigen Methankonzentrationen auf. Hingegen ist der Tsugaru-Ausstrom, der aus der Japansee in den offenen Pazifik fließt, durch deutlich erhöhte Methankonzentrationen gekennzeichnet.

Die Untersuchung des gelösten Methans in der Nordsee, mit einer Bandbreite der Methangehalte des Oberflächenwassers zwischen 3 und 1450 nmol l⁻¹, dokumentiert die sehr hohe Variabilität im Schelfbereich. Die Grundzüge der Verteilung, sowohl im Oberflächenwasser wie auch in der Wassersäule, lassen sich auf den Einfluß von Süßwassereinträgen sowie das natürliche und anthropogen verursachte Entweichen von Methan aus dem Sediment zurückführen. Die auf Basis dieser umfassenden Untersuchung

durchgeführte Neuabschätzung der Quellstärke der Nordsee für atmosphärisches Methan ist um mehr als einen Faktor 4 höher als früher publiziert [Bange et al., 1994a]. Dies zeigt, wie sehr eine Vergrößerung des Datensatzes die Abschätzung der marinen Quellstärke atmosphärischen Methans zu beeinträchtigen vermag. Etwa 25 % der Methanemission der Nordsee ist auf eine Fläche von weniger als 2 % konzentriert und durch einen Bohrunfall verursacht. Die Methanfreisetzung durch die Förderung von Gas und Öl gehört zu den Quellen atmosphärischen Methans, die nach wie vor nur mit größten Unsicherheiten anzugeben sind [Lelieveld et al., 1993], und ihr Beitrag als Quelle marinen Methans taucht bisher in Bilanzierungen nicht auf. Die Auswirkung dieses Bohrunfalls verdeutlicht ebenfalls die Notwendigkeit kleinskaliger Untersuchungen von hoher Präzision unter speziellen regionalen Gegebenheiten.

Übersättigungen von über 700 %, bedingt durch das natürliche Entgasen von Kohlenwasserstofflagerstätten, führen zu einer starken Emission von Methan an der Nordwestküste Borneos. Die Parallele zu den Prozessen im Bereich der Nordsee ist offensichtlich. In beiden Schelfgebieten existieren "pockmarks" und andere Bodenstrukturen, die auf das Entweichen von Fluiden und Gasen aus dem Meeresboden hinweisen. In beiden Regionen gibt es weit verbreitete Erdöl- und Gaslagerstätten, und folglich ist in beiden Schelfmeeren eine rege Exploration auf Lagerstätten zu verzeichnen. Indizien für das Vorkommen geogener Methanspeicher sind daher ebenso wie Süßwassereinträge ein geeignetes Instrument zur Vorhersage von besonders hohen Methanemissionsraten im marinen Bereich. Umgekehrt wird seit langem eine Prospektionsmethode auf Lagerstätten praktiziert, die sich Methananomalien in der Wassersäule und im Oberflächenwasser zunutze macht. Da die geogenen Speicher des Methans, sei es als Bestandteil flüssiger oder gasförmiger Kohlenwasserstofflagerstätten oder in Form fester Gashydrate [Lammers et al., 1995a], um ein Vielfaches höher sind als der CH_4 -Inhalt der Atmosphäre, muß ihr Beitrag zur Gesamtbilanz regional und punktuell ständig besser präzisiert werden. Diese Aufgabe wird auch in Zukunft eine vorrangige Zielsetzung bei der Untersuchung des marinen Methankreislaufs sein.

Die vertikale Methanverteilung im Nordostatlantik westlich der Goban Spur zeigt eine bemerkenswerte Ähnlichkeit mit der Verteilung einer Reihe von bekannten "transient tracers". Neben der mikrobiellen Oxidation wird erstmals der starke Anstieg des atmosphärischen Methangehalts im Zeitraum der letzten 150 Jahre als steuernder Parameter der Methanverteilung im Ozean identifiziert. Die Methanverteilung kann zu den unterschiedlichen Wassermassen in diesem Gebiet in Beziehung gesetzt werden. Die Verwendung von Methan als Tracer für die Wasserzirkulation und die Aufnahme von Gasen durch den Ozean erscheint daher möglich, und

die Berücksichtigung der Beeinflussung durch die Atmosphäre führt zu einer deutlichen Korrektur bei der Abschätzung der Geschwindigkeit der Methanoxidation in der Wassersäule.

Es gilt zu prüfen, ob die isotopische Signatur des Methans eine Unterscheidung der auf die Oxidation und auf die geänderte atmosphärische Zusammensetzung zurückzuführende Abnahme der Methankonzentration mit dem Alter des Wasserkörpers ermöglichen kann. Dies würde nicht nur die Möglichkeit der Anwendung ozeanischen Methans als Tracer erweitern, sondern auch das Verständnis der Kinetik des oxidativen Methanabbaus in der Wassersäule verbessern. Hierdurch zeichnet sich für die Zukunft eine neue Zielsetzung der Untersuchung von Methan in den Ozeanen ab.

Literaturverzeichnis

- Arhan, M., De Verdere, A. C., Mercier, H. (1989): Direct observations of the mean circulation at 48° N in the Atlantic Ocean. *J. Phys. Oceanogr.*, **19**, 161-181
- Backhaus, J. O. (1985): A three-dimensional model for the simulation of shelf sea dynamics. *Dt. Hydrogr. Z.*, **38**, 165-187
- Ball, J. W., Nordstrom, D. K., Jenne, E. A. (1980): Additional and revised thermochemical data and computer code for WateQ2 - A computerized chemical model for trace and major element speciation and mineral equilibria of natural waters. U.S Geological Survey
- Bange, H. W., Bartell, U. H., Rapsomanikis, S., Andreae, M. O. (1994a): Methane in the Baltic and North Seas and a reassessment of the marine emissions of methane. *Global Biogeochem. Cycles*, **8**, 465-480
- Bange, H. W. (1994b): Messungen von Lachgas und Methan in Europäischen Nebenmeeren. Dissertation, Johannes Gutenberg Universität Mainz
- Barker, J. F., Fritz, P. (1981): Carbon isotope fractionation during microbial methane oxidation. *Nature*, **293**, 289-291
- Bates, T. S., Kelly, K. C., James, J. E. (1993): Concentrations and fluxes of dissolved biogenic gases (DMS, CH₄, CO, CO₂) in the Equatorial Pacific during the SAGA 3 Experiment. *J. Geophys. Res.*, **98** (D), 16969-16977
- Bates, T. S., Kimberly, K. C., Johnson, J. E., Gammon, R. H. (1996): A reevaluation of the open ocean source of methane to the atmosphere. *J. Geophys. Res.*, **101** (D), 6953-6961
- Bekki, S., Law, K. S., Pyle, J. A. (1994): Effect of ozone depletion on atmospheric CH₄ and CO concentrations. *Nature*, **371**, 595-597
- Bingemer, H. G., Crutzen, P. J. (1987): The production of methane from solid wastes. *J. Geophys. Res.*, **92** (D), 2181-2187
- Blake, D. R., Rowland, F. S. (1988): Continuing worldwide increase in tropospheric methane, 1978 to 1987. *Science*, **239**, 1129-1131
- Blunier, T., Chappellaz, J. A., Schwander, J., Barnola, J.-M., Despert, T., Stauffer, B., Raynaud, D. (1993): Atmospheric methane, record from a Greenland ice core over the last 1000 years. *Geophys. Res. Lett.*, **20**, 2219-2222
- Blunier, T., Chappellaz, J., Schwander, J., Stauffer, B., Raynaud, D. (1995): Variations in atmospheric methane concentration during the Holocene Epoch. *Nature*, **374**, 46-49

- Bougault, H., Charlou, J.-L., Fouquet, Y., Needham, H. D., Vaslet, N., Apriou, P., Baptiste, P. J., Rona, P. A., Dmitriev, L., Silantiev, S. (1993): Fast and slow spreading ridges: Structure and hydrothermal activity, ultramafic topographic highs, and CH₄ output. *J. Geophys. Res.*, **98** (B), 9643-9651
- Broecker, W. S., Peng, T. H. (1974): Gas exchange rates between air and sea. *Tellus*, **26**, 21-35
- Broecker, W. S., Peng, T. H. (1982): Tracers in the sea. New York: Eldigo Press, 690 pp.
- Broecker, W. S., Peng, T. H., Östlund, G., Stuiver, M. (1985): The distribution of bomb radiocarbon in the ocean. *J. Geophys. Res.*, **90** (C), 6953-6970
- Broecker, W. S., Ledwell, J. R., Takahashi, T., Weiss, L. M. R., Memery, L., Peng, T. H., Jähne, B., Münnich, K. O. (1986): Isotopic versus micrometeorological ocean CO₂ fluxes: a serious conflict. *J. Geophys. Res.*, **91** (C), 10517-10527
- Brooks, J. M., Sackett, W. M. (1973): Sources, sinks, and concentrations of light hydrocarbons in the Gulf of Mexico. *J. Geophys. Res.*, **78**, 5248-5258
- Bryden, H. L., Kinder, T. H. (1991): Steady two-layer exchange through the Strait of Gibraltar. *Deep-Sea. Res.*, **38**, Suppl. 1, 445-463
- BSH (1994): Nordsee Handbuch, Östlicher Teil. Siebzehnte Auflage. Hamburg: Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie
- Bullister, J. L., Guinasso, N. L., Schink, D. R. (1982): Dissolved hydrogen, carbon monoxide, and methane at the CEPEX cite. *J. Geophys. Res.*, **87** (C), 2022-2034
- Burke, R. A. J., Reid, D. F., Brooks, J. M., Lavoie, D. M. (1983): Upper water column methane geochemistry in the eastern tropical North Pacific. *Limnol. Oceanogr.*, **28**, 19-32
- Bussmann, I. (1994): Verteilung und Steuergrößen der Aktivität Methan-oxidierender Bakterien in Randmeeren des Nordatlantiks. Dissertation, Berichte aus dem Sonderforschungsbereich 313, **46**, Kiel
- Butler, J. H., Jones, R. D., Garber, J. H., Gordon, L. I. (1987): Seasonal distributions and turnover of reduced trace gases and hydroxylamine in Yaquina Bay, Oregon. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **51**, 697-706
- Butler, J. H., Elkins, J. W., Brunson, C. M., Thompson, T. M., Hall, B. D. (1988): Trace gases in and over the West Pacific and East Indian Oceans during the El Nino-Southern Oscillation event of 1987. NOAA Data Report, ERL ARL-16
- Butler, J. H., Elkins, J. W., Thompson, T. M., Hall, B. D. (1991): Oceanic consumption of CH₃CCl₃: Implications for tropospheric OH. *J. Geophys. Res.*, **96** (D), 22347-22355

- Carroll, J. J. (1992): A comment on "The prediction of methane solubility in natural waters to high ionic strength from 0 to 250 °C and from 0 to 1600 bar". *Geochim. Cosmochim. Acta*, **56**, 4301-4302
- Carson, B., Suess, E., Strasser, J. C. (1990): Fluid flow and mass flux determinations at vent sites on the Cascadia margin accretionary prism. *J. Geophys. Res.*, **95** (B), 8891-8897
- Chappellaz, J., Barnola, J. M., Raynaud, D., Korotkevich, Y. S., Lorius, C. (1990): Ice-Core record of atmospheric methane over the past 160000 years. *Nature*, **345**, 127-131
- Charlou, J. L., Bougault, H., Appriou, P., Nelsen, T., Rona, P. (1991): Different TDM/CH₄ hydrothermal plume signatures: TAG site at 26°N and serpentinized ultrabasic diapir at 15°05'N on the Mid-Atlantic Ridge. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **55**, 3209-3222
- Charlou, J.-L., Donval, J. P. (1993): Hydrothermal methane venting between 12°N and 26°N along the Mid-Atlantic Ridge. *J. Geophys. Res.*, **98** (B), 9625-9642
- Cicerone, R. J., Oremland, R. S. (1988): Biogeochemical aspects of atmospheric methane. *Global Biogeochem. Cycles*, **2**, 299-327
- Coleman, D. D., Risatti, J. B. (1981): Fractionation of carbon and hydrogen isotopes by methane-oxidising bacteria. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **45**, 1033-1037
- Conrad, R., Seiler, W. (1988): Methane and hydrogen in seawater (Atlantic Ocean). *Deep-Sea Res.*, **35**, 1903-1917
- Crutzen, P. J., Aselmann, I., Seiler, W. (1986): Methane production by domestic animals, wild ruminants, other herbivorous fauna, and humans. *Tellus*, **38** (B), 271-284
- Crutzen, P. J., Andreae, M. O. (1990): Biomass burning in the tropics: Impact on atmospheric chemistry and biogeochemical cycles. *Science*, **250**, 1669-1678
- Crutzen, P. J., Zimmermann, P. H. (1991): The changing photochemistry of the troposphere. *Tellus*, **43** (AB), 136-151
- Crutzen, P. J. (1995): On the role of CH₄ in atmospheric chemistry: Sources, sinks and possible reductions in anthropogenic sources. *Ambio*, **24**, 52-55
- Cunningham, S. A., Haine, T. W. (1995): Labrador Sea Water in the Eastern North Atlantic. Part I: A synoptic circulation inferred from a minimum in potential vorticity. *J. Phys. Oceanogr.*, **25**, 649-665
- Cynar, F. J., Yayanos, A. A. (1992): The distribution of methane in the upper water column of the Southern California Bight. *J. Geophys. Res.*, **97** (C), 11269-11285
- Dando, P. R., Austen, M. C., Burke Jr., R. A., Kendall, M. A., Kennicutt II, M. C., Judd, A. G., Moore, D. C., O'Hara, S. C. M., Schmaljohann, R., Southward, A. J. (1991): Ecology of a North Sea pockmark with an active methane seep. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, **70**, 49-63

- Dando, P. R., Jensen, P., O'Hara, S. C. M., Niven, S. J., Schmaljohann, R., Schuster, U., Taylor, L. (1994a): The effects of methane seepage at an intertidal/shallow subtidal site on the shore of the Kattegat, Vendsyssel, Denmark. *Bull. Geol. Soc. Denmark.*, **41**, 65-79
- Dando, P. R., O'Hara, S. C. M., Schuster, U., Taylor, L. J., Clayton, C. J., Baylis, S., Laier, T. (1994b): Gas-seepage from a carbonate-cemented sandstone reef on the Kattegat coast of Denmark. *Marine and Petroleum Geology*, **11**, 182-189
- De Angelis, M. A., Lilley, M. D. (1987): Methane in surface waters of Oregon estuaries and rivers. *Limnol. Oceanogr.*, **32**, 716-722
- De Angelis, M. A., Scranton, M. I. (1993): Fate of methane in the Hudson river and estuary. *Global Biogeochem. Cycles*, **7**, 509-523
- De Angelis, M. A., Lee, C. (1994): Methane production during zooplankton grazing on marine phytoplankton. *Limnol. Oceanogr.*, **39**, 1298-1308
- De Wilde, H. P. J., Duyzer, J. (1995): Methane emissions off the Dutch coast: Air-Sea concentration differences versus atmospheric gradients. In: Jähne, B., Monahan, E. C. (eds.) *Air-Water gas transfer*. Hanau: AEON-Verlag, 763-773
- Deacon, E. L. (1977): Gas transfer across an air-water interface. *Tellus*, **29**, 363-374
- Dibb, J. E., Rasmussen, R. A., Majewski, P. A., Holdsworth, G. (1993): Northern hemisphere concentrations of methane and nitrous oxide since 1800: Results from the Mt. Logan and 20D ice cores. *Chemosphere*, **27**, 2413-2423
- Dlugokencky, E. J., Steele, L. P., Lang, P. M., Masarie, K. A. (1994a): The growth rate and distribution of atmospheric methane. *J. Geophys. Res.*, **99** (D), 17021-17043
- Dlugokencky, E. J., Masarie, K. A., Lang, P. M., Tans, P. P., Steele, L. P. (1994b): A dramatic decrease in the growth rate of atmospheric methane in the northern hemisphere during 1992. *Geophys. Res. Lett.*, **21**, 45-48
- Dlugokencky, E. J., Masarie, K. A., Lang, P. M., Tans, P. P., Steele, L. P., Nisbet, E. G. (1994c): Reply to "Comments on 'A dramatic decrease in the growth rate of atmospheric methane in the northern hemisphere during 1992'". *Geophys. Res. Lett.*, **21**, 2447-2448
- Duan, Z., Møller, N., Greenberg, J., Weare, J. H. (1992a): The prediction of methane solubility in natural waters to high ionic strength from 0 to 250 °C and from 0 to 1600 bar. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **56**, 1451-1460
- Duan, Z., Møller, N., Weare, J. H. (1992b): An equation of state for the CH₄-CO₂-H₂O system: I. Pure systems from 0 to 1000 °C and 0 to 8000 bar. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **56**, 2605-2617

- Duan, Z., Møller, N., Weare, J. H. (1992c): An equation of state for the CH₄-CO₂-H₂O system: II. Mixtures from 50 to 1000 °C and 0 to 1000 bar. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **56**, 2619-2631
- Duan, Z., Weare, J. H. (1992d): Reply to comment by J.J. Carroll on "The prediction of methane solubility in natural waters to high ionic strength from 0 to 250 °C and from 0 to 1600 bar". *Geochim. Cosmochim. Acta*, **56**, 4303
- Ehhalt, D. H. (1985): Methane in the global atmosphere. *Environment*, **27**, 6-33
- Erickson III, D. J. (1993): A stability dependent theory for air-sea exchange. *J. Geophys. Res.*, **98** (C), 8471-8488
- Etheridge, D. M., Pearman, G. I., Fraser, P. J. (1992): Changes in tropospheric methane between 1841 and 1978 from a high accumulation-rate ice core. *Tellus*, **44** (B), 282-294
- Faber, E., Stahl, W. (1984): Geochemical surface exploration for hydrocarbons in the North Sea. *Am. Assoc. Petroleum Geol. Bull.* **68**, 363-386
- Fox, M. A. (1995): Memorandum 22/4b-4 Well Site Hazards. MOBIL North Ltd.
- Fuex, A. N. (1980): Experimental evidence against an appreciable isotopic fractionation of methane during migration. *Phys. Chem. Earth*, **12**, 725-732
- Garratt, J. R. (1977): Review of drag coefficients over oceans and continents. *Monthly Weather Rev.*, **10**, 915-929
- Gornitz, V., Fung, I. (1994): Potential distribution of methane hydrates in the world's oceans. *Global Biogeochem. Cycles*, **8**, 335-347
- Hainbucher, D., Pohlmann, T., Backhaus, J. (1987): Transport of conservative tracers in the North Sea: First results of a circulation and transport model. *Cont. Shelf Res.*, **7**, 1161-1179
- Hall, I., McCave, N. (1995): Transport and accumulation fluxes of sediments at the shelf edge and slope. In: EU Ocean Margin Exchange (OMEX). Brüssel, Second Annual Report, E29 -E36
- Hansen, H. P., Grasshoff, K. (1983): Automated chemical analysis. In: Grasshoff, K., Ehrhardt, M., Kremling, K. (eds) *Methods of seawater analysis*. Weinheim: Verlag Chemie, 347-379
- Harvey, J. (1982): θ -S relationships and water masses in the eastern North Atlantic. *Deep-Sea Res.*, **29** (A), 1021-1033
- Harvey, J., Theodorou, A. (1986): The circulation of Norwegian Sea Overflow Water in the eastern North Atlantic. *Oceanologica Acta*, **9**, 393-402
- Harvey, L. D. D., Huang, Z. (1995): Evaluation of the potential impact of methane clathrate destabilisation on future global warming. *J. Geophys. Res.*, **100** (D), 2905-2926

- Hedberg, H. D. (1980): Methane generation and petroleum migration. In: Roberts III, W. H., Cordell, R. J. (eds.) Problems of Petroleum Migration. Am. Assoc. Petroleum Geol., Studies in Geology, **10**, 179-206
- Helder, W., Epping, E. H. G. (1995): Mineralisation of organic matter along a transect in the Goban Spur area (Celtic Sea). In: EU Ocean Margin Exchange (OMEX). Brüssel, Second Annual Report, E93 -E104
- Hempel, P., Spieß, V., Schreiber, R. (1994): Expulsion of shallow gas in the Skagerrak - Evidence from sub-bottom profiling, seismic, hydroacoustical and geochemical data. Estuarine, Coastal and Shelf Research, **38**, 583-601
- Heyer, J. (1990): Der Kreislauf des Methans. Berlin: Akademie-Verlag, 250 pp.
- Hogan, K. B., Harriss, R. C. (1994): Comment on 'A dramatic decrease in the growth rate of atmospheric methane in the northern hemisphere during 1992'. Geophys. Res. Lett., **21**, 2445-2446
- Houghton, J. T., Jenkins, G. J., Ephraums, J. J. (1990): Climate Change: The IPCC scientific assessment. Cambridge: Cambridge University Press, 365 pp.
- Hovland, M., Talbot, M. R., Qvale, H., Olausen, S., Aasberg, L. (1987): Methane-related carbonate cements in pockmarks of the North Sea. J. Sediment. Petrol., **57**, 881-892
- Hovland, M., Judd, A. J. (1988): Seabed Pockmarks and Seepages. London: Graham and Trotman Limited, 293pp.
- Hovland, M., Thomsen, E. (1989): Hydrocarbon-based communities in the North Sea? Sarsia, **74**, 29-42
- Hovland, M. (1992): Pockmarks and gas-charged sediments in the eastern Skagerrak. Cont. Shelf Res., **12**, 1111-1119
- Hovland, M., Judd, A. G., Burke, R. A. J. (1993): The global flux of methane from shallow submarine sediments. Chemosphere, **26**, 559-578
- Hyndman, R. D., Davis, E. E. (1992): A mechanism for the formation of methane hydrate and seafloor bottom-simulating reflectors by vertical fluid expulsion. J. Geophys. Res., **97** (B), 7025-7041
- ICES (1983): Flushing times of the North Sea. Cooperative Research Report **123**
- Isemer, H.-J., Hasse, L. (1985): The Bunker Climate Atlas of the North Atlantic Ocean. Heidelberg: Springer Verlag, 218pp.
- Jähne, B., Henz, G., Dietrich, W. (1987a): Measurement of the diffusion coefficients of sparingly soluble gases in water. J. Geophys. Res., **92** (C), 10767-10776
- Jähne, B., Münnich, K. O., Börsinger, R., Dutzi, A., Huber, W., Libner, P. (1987b): On the parameters influencing air-water gas exchange. J. Geophys. Res., **92** (C), 1937-1949

- Jenkins, W. J., Clarke, W. B. (1976): The distribution of ^3He in the western Atlantic Ocean. *Deep-Sea Res.*, **23**, 481-494
- Jensen, P., Aagaard, I., Burke, R. A. Jr., Dando, P. R., Jørgensen, N. O., Kuipers, A., Laier, T., O'Hara, S. C. M., Schmaljohann, R. (1992): 'Bubbling reefs' in the Kattegat: Submarine landscapes of carbonate-cemented rocks support a diverse ecosystem at methane seeps. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, **83**, 103-112
- Jones, R. D. (1991): Carbon monoxide and methane distribution and consumption in the photic zone of the Sargasso Sea. *Deep-Sea Res.*, **38**, 625-635
- Jones, R. D., Amador, J. A. (1993): Methane and carbon monoxide production, oxidation, and turnover times in the Caribbean Sea as influenced by the Orinoco river. *J. Geophys. Res.*, **98** (C), 2353-2359
- Jørgensen, N. O. (1989): Holocene methane-derived, dolomite-cemented sandstone pillars from the Kattegat, Denmark. *Mar. Geol.*, **88**, 71-81
- Jørgensen, N. O. (1992): Methane-derived carbonate cementation of marine sediments from the Kattegat, Denmark: Geochemical and geological evidence. *Mar. Geol.*, **103**, 1-13
- Judd, A. G., Hovland, M. (1992): The evidence of shallow gas in marine sediments. *Cont. Shelf. Res.*, **12**, 1081-1095
- Karl, D. M., Tilbrook, B. D. (1994): Production and transport of methane in oceanic particulate organic matter. *Nature*, **368**, 732-734
- Kautsky, H. (1973): The distribution of the radio nuclide Caesium 137 as an indicator for North Sea watermass transport. *Dt. Hydrogr. Z.*, **26**, 241- 246
- Kautsky, H. (1985): Distribution and content of different artificial radio nuclides in the water of the North Sea during the years 1977 to 1981 (complemented with some results from 1982 to 1984. *Dt. Hydrogr. Z.*, **38**, 193-224
- Kiene, R. P. (1991): Production and consumption of methane in aquatic systems. In: Rogers, J. E., Whitman, W. B. (eds.) *Microbial Production and Consumption of Greenhouse Gases: Methane, Nitrogen Oxides, and Halomethanes*. Am. Soc. for Microbiology, Washington D.C., 111-146
- Kim, K., Legeckis, R. (1986): Branching of the Tsushima Current in 1981-83. *Prog. Oceanogr.*, **17**, 265-276
- Knox, M., Quay, P. D., Wilbur, D. (1992): Kinetic isotopic fractionation during air-water gas transfer of O_2 , N_2 , CH_4 , and H_2 . *J. Geophys. Res.*, **97** (C), 20335-20343
- Koltermann, K. P., Pfannkuche, O., Meincke, J. (1996): JGOFS, OMEX and WOCE in the North Atlantic 1994, Cruise No. 30, 7 September -22 December 1994. *Meteor Berichte*, **96-3**, Universität Hamburg

- Körtzinger, A., Thomas, H., Schneider, B. Gronau, N., Mintrop, L, Duinker, J. C (1996): At sea - Intercomparison of two newly designed underway pCO₂-systems - encouraging results. *Mar. Chem.*, **52**, 133-145
- Kulm, L. D., Suess, E., Moore, J. C., Carson, B., Lewis, B. T., Ritger, S. D., Kadko, D. C., Thornburg, T. M., Embley, R. W., Rugh, W. D., Massoth, G. J., Langseth, M. G., Cochrane, G. R., Scamman, R. L. (1986): Oregon subduction zone: venting, fauna, and carbonates. *Science*, **231**, 561-566
- Kvenvolden, K. A., Barnard, L. A. (1983): Hydrates of natural gas in continental margins. In: Watkins, G. S., Drake, C. L. (eds.) *Studies in continental margin geology*. Am. Assoc. Petroleum Geol. Mem., **34**, pp.631-640
- Kvenvolden, K. A. (1984): Comparison of marine gas hydrates in sediments of an active and passive continental margin. *Marine and Petroleum Geology*, **2**, 65-71
- Kvenvolden, K. A. (1988a): Methane hydrates and global climate. *Global Biogeochem. Cycles*, **2**, 221-229
- Kvenvolden, K. A. (1988b): Methane hydrate - a major reservoir of carbon in the shallow geosphere. *Chem. Geol.*, **71**, 41-51
- Kvenvolden, K.A. (1993): Gas hydrates - geological perspective and global change. *Rev. Geophys.*, **31**, 173-187
- Laier, T., Jorgensen, N. O., Buchardt, B., Cederberg, T., Kuipers, A. (1992): Accumulation and seepages of biogenic gas in northern Denmark. *Cont. Shelf Res.*, **12**, 1173-1186
- Lambert, G., Schmidt, S. (1993): Reevaluation of the oceanic flux of methane: uncertainties and long term variations. *Chemosphere*, **26**, 579-589
- Lammers, S., Suess, E. (1994): An improved head-space analysis method for methane in seawater. *Mar. Chem.*, **47**, 115-125
- Lammers, S., Suess, E., Hovland, M. (1995a): A large methane plume east of Bear Island (Barents Sea): Implications for the marine methane cycle. *Geol. Rundschau*, **84**, 59-66
- Lammers, S., Suess, E., Mantsurov, M. N., Anikiev, V. V. (1995b): Variations of atmospheric methane supply from the Sea of Ochotsk induced by the seasonal ice cover. *Global Biogeochem. Cycles*, **9**, 351-358
- Lamontagne, R. A., Swinnerton, J. W., Linnenbom, V. J., Smith, W. D. (1973): Methane concentrations in various marine environments. *J. Geophys. Res.*, **78**, 5317-5324
- Lamontagne, R. A., Swinnerton, J. W., Linnenbom, V. J. (1974): C₁-C₄ hydrocarbons in the North and South Pacific. *Tellus*, **26**, 71-77
- Large, W. G., Pond, S. (1982): Sensible and latent heat flux measurements over the ocean. *J. Phys. Oceanogr.*, **12**, 464-482

- Lashof, D. A., Ahuja, D. R. (1990): Relative contributions of greenhouse gas emissions to global warming. *Nature*, **344**, 529-531
- Lelieveld, J., Crutzen, P. J., Brühl, C. (1993): Climate effects of atmospheric methane. *Chemosphere*, **26**, 739-768
- Lelieveld, J., Crutzen, P. J. (1992): Indirect chemical effects of methane on climate warming. *Nature*, **355**, 339-342
- Lerner, J., Matthews, E., Fung, I. (1988): Methane emissions from animals: A global high resolution data base. *Global Biogeochem. Cycles*, **2**, 139-156
- Levine, J. S. (1990): Global biomass burning: atmospheric, climatic and biospheric implications. *EOS*, **71**, 1075-1077
- Lilley, M. D., Baross, J. A., Gordon, L. I. (1982): Dissolved hydrogen and methane in Saanich Inlet, British Columbia. *Deep-Sea Res.*, **29**, 1471-1484
- Linke, P., Suess, E., Torres, M., Martens, V., Rugh, W. D., Ziebis, W., Kulm, L. D. (1994): In situ measurement of fluid flow from cold seeps at active continental margins. *Deep-Sea Res.*, **41**, 721-739
- Liss, P. S., Slater, P. G. (1974): Flux of gases across the air-sea interface. *Nature*, **247**, 181-184
- Liss, P. S. (1983): Gas transfer: Experiments and geochemical implications. In: Liss, P. S., Slinn, W. G. N. (eds.) *Air-Sea Exchange of Gases and Particles*. Dordrecht: Reidel, 241-298
- Liss, P. S., Merlivat, L. (1986): Air-sea gas exchange rates: Introduction and synthesis. In: Buat-Ménard, P. (ed.) *The Role of Air-Sea Exchange in Geochemical Cycling*. NATO ASI Ser. C: Mathematical and Physical Sciences, **185**. Dordrecht: Reidel, 113-127
- Lowe, D. C., Brenninkmeijer, C. A. M., Manning, M. R., Sparks, R., Wallace, G. (1988): Radiocarbon determination of atmospheric methane at Baring Head, New Zealand. *Nature*, **332**, 522-525
- Lutz, R. A., Kennish, M. J. (1993): Ecology of deep-sea hydrothermal vent communities: a review. *Rev. Geophys.*, **31**, 211-242
- MacDonald, G. (1990): Role of methane clathrates in past and future climates. *Clim. Change*, **16**, 247-281
- Marty, D. J. (1993): Methanogenic bacteria in seawater. *Limnol. Oceanogr.*, **38**, 452-456
- Matthews, E., Fung, I., Lerner, J. (1991): Methane emissions from rice cultivation: geographic and seasonal distribution of cultivated areas and emissions. *Global Biogeochem. Cycles*, **5**, 3-24
- McCartney, M. S., Talley, L. D. (1982): The subpolar mode water of the North Atlantic Ocean. *J. Phys. Oceanogr.*, **12**, 1169-1188

- Migeotte, M. V. (1948): Spectroscopic evidence for methane in the earth's atmosphere. *Phys. Rev.*, **73**, 519-520
- Miles, P. R. (1995): Potential distribution of methane hydrates beneath the European continental margins. *Geophys. Res. Lett.*, **22**, 3179-3182
- Mintrop, L. (1994): F.S. "ALKOR" cruise 66/2. Cruise Report, Institut für Meereskunde, Kiel
- Mintrop, L. (1996): F.S. "POSEIDON" cruise 211. Cruise Report, Institut für Meereskunde, Kiel
- Monahan, E. C., Spillane, M. C. (1984): The role of whitecaps in air-sea gas exchange. In: Jurka, G. H., Brutsaert, W. (eds.) *Gas Transfer at Water Surfaces*. Dordrecht: Reidel, 495-504
- Monahan, E. C. (1986): The ocean as a source for atmospheric particles. In: Buat-Ménard, P. (ed.) *The Role of Air-Sea Exchange in Geochemical Cycling*. NATO ASI Ser. C: Mathematical and Physical Sciences, **185**, Dordrecht: Reidel, 129 -163
- Moore, J. C., Vrolijk, P. (1992): Fluid in accretionary prisms. *Rev. Geophys.*, **30**, 113-135
- Nakazawa, T., Machida, T., Tanaka, M. (1993): Differences of the atmospheric CH₄ concentration between the Arctic and Antarctic regions in the pre-industrial/pre-agricultural Era. *Geophys. Res. Lett.*, **20**, 943-946
- Namiesnik, J., Gorecki, T., Biziuk, M. (1990): Isolation and preconcentration of volatile compounds from water. *Analytic. Chim. Acta*, **237**, 1-60
- Nozaki, Y. (1989): Mean residence time of the shelf water in the East China and the Yellow seas determined by ²²⁸Ra/²²⁶Ra measurements. *Geophys. Res. Lett.*, **16**, 1297-1300
- OPL (1995): *North Sea and N62° Atlas*. Edition 16, Herefordshire: Oilfield Publications Limited
- Otto, L., Zimmermann, J. T. F., Furnes, G. K., Mork, M., Saetre, R., Becker, G. (1990): Review of the physical oceanography of the North Sea. *Netherlands J. of Sea Research*, **26**, 161-238
- Östlund, H. G., Craig, H., Broecker, W. S., Spencer, D. (1987): *GEOSECS: Shorebased data and graphics*. Washington D.C. U.S Government Printing Office, 200pp.
- Östlund, H. G., Grall, C. (1987): *Transient Tracers in the Ocean: North and tropical Atlantic tritium and radiocarbon*. Tritium Laboratory Data Report **16**, University of Miami
- Owens, N. J. P., Law, C. S., Mantoura, R. F. C., Burkill, P. H., Llewellyn, C. A. (1991): Methane flux to the atmosphere from the Arabian Sea. *Nature*, **354**, 293-296
- Paull, C. K., Hecker, B., Commeau, R., Freeman-Lynde, R. P., Neumann, C., Corso, W. P., Golubic, S., Hook, J. E., Sikes, E., Curray, J. (1984): Biological communities at the Florida Escarpment resemble hydrothermal vent taxa. *Science*, **226**, 965-967

- Paull, C. K., Ussler III, W., Borowski, W. S. (1994): Sources of biogenic methane to form marine gas-hydrates; in situ production or upward migration. *New York Academy of Science, Annals*, **715**, 392-409
- Pfannkuche, O., Balzer, W., Schott, F. (1994): Carbon cycle and transport of water masses in the North Atlantic - the winter situation. Cruise No 27, 29.12.1993 - 26. 3. 1994, *Meteor Berichte*, **94-6**, Universität Hamburg
- Pingree, R. D. (1978): Tidal fronts on the shelf seas around the British Isles. *J. Geophys. Res.*, **83** (C), 4615-4622
- Platt, J. (1977): Significance of pockmarks for engineers. *Offshore Eng.*, **45**
- Pohlmann, T. (1991): Untersuchung hydro- und thermodynamischer Prozesse in der Nordsee mit einem dreidimensionalen numerischen Modell. Dissertation, *Berichte aus dem Zentrum für Meeres- und Klimaforschung*, **23**, Universität Hamburg
- Pohlmann, T., Puls, W. (1994): Currents and transport in water. In: Sündermann, J. (ed.) *Circulation and Contaminant Fluxes in the North Sea*. Heidelberg: Springer Verlag, 345-402
- Popenoe, P., Schmuck, E. A., Dillon, W. P. (1993): The Cape Fear landslide: Slope failure associated with salt diapirism and gas hydrate decomposition. In: Schwab, W. C., Lee, H. J., Twichell, D. C. (eds.) *Submarine Landslides: Selected Studies in the US Economic Zone*. US Geological Survey Bulletin, **2002**, 40-53
- Prinn, R., Cunnold, D., Simmonds, P., Alyea, F., Boldi, R., Crawford, A., Fraser, P., Gutzler, D., Hartley, D., Rosen, R., Rasmussen, R. (1992): Global average concentration and trend for hydroxyl radicals deduced from ALE/ALGE trichlorethane (methyl chloroform) data for 1978-1990. *J. Geophys. Res.*, **97** (D), 2445-2461
- Prinn, R. G., Weiss, R. F., Miller, B. R., Huang, J., Alyea, F. N., Cunnold, D. M., Fraser, P. J., Hartley, D. E., Simmonds, P. G. (1995): Atmospheric trends and lifetime of CH₃CCl₃ and global OH concentrations. *Science*, **269**, 187-192
- Quay, P. D., King, S. L., Stutsman, J., Wilbur, D. O., Steele, L. P., Fung, I., Gammon, R. H., Brown, T. A., Farwell, G. W., Grootes, P. M., Schmidt, F. H. (1991): Carbon isotopic composition of atmospheric CH₄: Fossil and biomass burning source strength. *Global Biogeochem. Cycles*, **5**, 25-47
- Rasmussen, R. A., Khalil, M. A. K. (1984): Atmospheric methane in the recent and ancient atmospheres: Concentrations, trends, and interhemispheric gradient. *J. Geophys. Res.*, **89** (D), 11599-11605
- Raynaud, D., Chappellaz, J., Barnola, J. M., Korotkevich, Y. S., Lorius, C. (1988): Climatic and CH₄ implications of glacial-interglacial CH₄ change in the Vostok ice core. *Nature*, **333**, 655-657

- Raynaud, D., Barnola, J. M., Chappellaz, J., Zardini, D., Jouzel, J., Lorius, C. (1992):
Glacial-interglacial evolution of greenhouse gases as inferred from ice core analysis:
A review of recent results. *Quat. Science Rev.*, **11**, 381-386
- Read, J. F., Gould, W. J. (1992): Cooling and freshening of the subpolar North Atlantic
Ocean since the 1960s. *Nature*, **360**, 55-57
- Reid, J. L. (1978): On the middepth circulation and salinity field in the North Atlantic Ocean. *J.
Geophys. Res.*, **83** (C), 5063-5067
- Reid, J. L. (1979): On the contribution of the Mediterranean Sea outflow to the Norwegian-
Greenland Sea. *Deep-Sea Res.*, **26** (A), 1199-1223
- Rinsland, C. P., Levine, J. S., Miles, T. (1985): Concentration of methane in the troposphere
deduced from 1951 infrared solar spectra. *Nature*, **318**, 245-249
- Rodhe, H. (1990): A comparison of the contribution of various gases to the Greenhouse Effect.
Science, **248**, 1217-1219
- Roedel, W. (1992): *Physik unserer Umwelt: Die Atmosphäre*. Heidelberg: Springer Verlag
- Rotmans, J., den Elzen, M. G. J., Krol, M. S., Swart, R. J., van der Woerd, H. J. (1992):
Stabilising atmospheric concentrations: Towards international methane control.
Ambio, **21**, 404-413
- Rudolph, J. (1994): Anomalous methane. *Nature*, **368**, 19-20
- Schirmer, F., Essen, H. H., Gurgel, K. W., Schlick, T., Hessner, K. (1994): Local
variability of surface measurements based on HF-radar measurements. In:
Sündermann, J. (ed.) *Circulation and Contaminant Fluxes in the North Sea*.
Heidelberg: Springer Verlag, 271-289
- Schmaljohann, R., Faber, E., Whiticar, M. J., Dando, P. R. (1990): Co-existence of methane-
and sulphur-based endosymbioses between bacteria and invertebrates at a site in the
Skagerrak. *Mar. Ecol. Progr. Ser.*, **61**, 119-124
- Schmitt, M., Faber, E., Botz, R., Stoffers, P. (1991): Extraction of methane from seawater
using ultrasonic vacuum degassing. *Analytic. Chemistry*, **63**, 529-532
- Schmitz, W. J. J., McCartney, M. S. (1993): On the North Atlantic circulation. *Rev.
Geophys.*, **31**, 29-49
- Schmuck, E. A., Paull, C. K. (1993): Evidence for gas accumulation associated with diapirism
and gas hydrates at the end of the Cape Fear Slide. *Geo-Mar. Lett.*, **13**, 145-152
- Scranton, M. I., Brewer, P. G. (1977): Occurrence of methane in near-surface waters of the
western subtropical North-Atlantic. *Deep-Sea Res.*, **24**, 127-138
- Scranton, M. I., Brewer, P. G. (1978): Consumption of dissolved methane in the deep ocean.
Limnol. Oceanogr., **23**, 1207-1213
- Scranton, M. I., McShane, K. (1991): Methane fluxes in the southern North Sea: The role of
European rivers. *Cont. Shelf. Res.*, **11**, 37-52

- Sloan, E. D. (1990): Clathrate Hydrates of Natural Gases. New York: Marcel Dekker, 641pp.
- Smethie, W. M., Takahashi, T., Chipman, D. W. (1985): Gas exchange and CO₂ flux in the tropical Atlantic Ocean determined from ²²²Rn and pCO₂ measurements. *J. Geophys. Res.*, **90** (C), 7005-7022
- Southward, E. C., Southward, A. J. (1958): On some pogonophora from the North-East Atlantic, including two new species. *J. mar. biol. Ass. U.K.*, **37**, 627-632
- Southward, E. C., Southward, A. J. (1959): Two new species of pogonophora from the North-East Atlantic. *J. mar. biol. Ass. U.K.*, **38**, 439-444
- Southward, A. J., Dando, P. R. (1988): Distribution of Pogonophora in canyons of the Bay of Biscay: Factors controlling abundance and depth range. *J. mar. Ass. U.K.*, **68**, 627-638
- Stauffer, B., Lochbronner, E., Oeschger, H., Schwander, J. (1988): Methane concentration in the glacial atmosphere was only half that of the preindustrial Holocene. *Nature*, **332**, 812-814
- Steele, L. P., Dlugokencky, E. J., Lang, P. M., Tans, P. P., Martin, R. C., Masarie, K. A. (1992): Slowing down of the global accumulation of atmospheric methane during the 1980s. *Nature*, **358**, 313-316
- Stevens, C. M., Enkelkemeir, A. (1988): Stable carbon isotopic composition of methane from some natural and anthropogenic sources. *J. Geophys. Res.*, **93** (D), 725-733
- Suess, E., Carson, B., Moore, J. C., Jones, M. L., Kulm, L. D., Cochrane, G. R. (1985): Biological communities at vent sites along the subduction zone off Oregon. *Biol. Soc. Wash. Bull.*, **6**, 475-484
- Suess, E., Kremling, K., Mienert, J. (1994): Nordatlantik 1993. Cruise No 26, 24.08.1993 - 26.11 1993, Meteor Berichte, **94-4**, Universität Hamburg
- Suess, E., Bohrmann, G., Linke, P., Collier, R. W., Torres, M. (1996): Gas hydrates and fluid venting from the Cascadia accretionary margin (Abstract). *EOS*, **77**, F321
- Sündermann, J. (1994): Circulation and contaminant fluxes in the North Sea., Heidelberg: Springer Verlag, 654 pp.
- Sweeney, R. E. (1988): Petroleum-related hydrocarbon seepage in a recent North Sea sediment. *Chem. Geol.*, **71**, 53-64
- Swinerton, J. W., Linnenbom, V. J., Cheek, C. H. (1962): Determinations of dissolved gases in aqueous solutions by gas chromatography. *Analytic. Chemistry*, **34**, 483-485
- Swinerton, J. W., Linnenbom, V. J. (1967): Determination of the C₁ to C₄ hydrocarbons in seawater by gas chromatography. *J. Gas Chromatogr.*, **5**, 570-573

- Swinerton, J. W., Linnenbom, V. J., Cheek, C. H. (1969): Distribution of methane and carbon monoxide between the atmosphere and natural waters. *Environm. Science and Technology*, **9**, 836 -838
- Talley, L. D., McCartney, M. S. (1982): Distribution and circulation of Labrador Sea Water. *J. Phys. Oceanogr.*, **12**, 1189-1205
- Tans, P. P., Fung, I. Y., Takahashi, T. (1990): Observational constraints on the global atmospheric CO₂ budget. *Science*, **247**, 1431-1438
- Tilbrook, B. D., Karl, D. M. (1994): Dissolved methane distributions, sources, and sinks in the western Bransfield Strait, Antarctica. *J. Geophys. Res.*, **99** (C), 16383-16393
- Tilbrook, B. D., Karl, D. M. (1995): Methane sources, distributions and sinks from California coastal waters to the oligotrophic North Pacific gyre. *Marine Chemistry*, **49**, 51-64
- Tomczak, M., Godfrey, J. S. (1994): *Regional Oceanography: An Introduction*. Oxford: Pergamon Press, 422 pp.
- Traganza, E. D., Swinerton, J. W. (1979): Methane supersaturation and ATP-zooplankton blooms in near-surface waters of the western Mediterranean and the subtropical North Atlantic Ocean. *Deep-Sea Res.*, **26** (A), 1237-1245
- Trenberth, K. E., Large, W. G., Olson, J. G. (1989): The effective drag coefficient for evaluating wind stress over the oceans. *J. Climatol.*, **2**, 1507-1516
- Tsurushima, N., Watanabe, S., Tsunogai, S. (1996): Methane in the East China Sea. *J. Oceanogr.*, **52**, 221-233
- Ulshöfer, V. (1995): *Photochemische Produktion von Carbonylsulfid im Oberflächenwasser der Ozeane und Gasaustausch mit der Atmosphäre*. Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 160 pp.
- Vaghjiani, G. L., Ravishankara, A. R. (1991): New measurement of the rate coefficient for the reaction of OH with methane. *Nature*, **350**, 406-409
- van Weering, T. C. E., de Stigter, H. (1995): Recent sediments, boundary layer dynamics and sediment accumulation at the Goban Spur margin. In: *EU Ocean Margin Exchange (OMEX)*. Brüssel, Second Annual Report, E15 -E28
- Vastano, A. C., Bernstein, R. L. (1984): Mesoscale features along the first Oyashio Intrusion. *J. Geophys. Res.*, **89** (C), 587-596
- Viergutz, T. (1995): *Programm zur Datenaufnahme von GC- und pH-Meter-Daten unter MS Windows 3.1*. Handbuch, Kiel
- Wahlen, M. (1993): The global methane cycle. *Ann. Rev. Earth Planet Sci.*, **21**, 407-426
- Wanninkhof, R. (1992): Relationship between wind speed and gas exchange over the ocean. *J. Geophys. Res.*, **97** (C), 7373-7382

- Wanninkhof, R., Asher, W., Weppernig, R., Chen, H., Schlosser, P., Langdon, C., Sambrotto, R. (1993): Gas transfer experiment on Georges Bank using two volatile deliberate tracers. *J. Geophys. Res.*, **98** (C), 20237-20248
- Ward, B. B., Kilpatrick, K. A., Novelli, P. C., Scranton, M. I. (1987): Methane oxidation and methane fluxes in the ocean surface layer and deep anoxic waters. *Nature*, **327**, 226-229
- Ward, B. B., Kilpatrick, K. A., Wopat, A. E., Minnich, E. C., Lidstrom, M. E. (1989): Methane oxidation in Saanich inlet during summer stratification. *Cont. Shelf Res.*, **9**, 65-75
- Ward, B. B. (1992): The subsurface methane maximum in the southern California Bight. *Cont. Shelf Res.*, **12**, 735-752
- Watanabe, A., Kimura, M., Kasuya, M., Kotake, M., Katoh, T. (1994a): Methane in the groundwater used for Japanese agriculture: Its relationship to other physico-chemical properties and possible tropospheric source strength. *Geophys. Res. Lett.*, **21**, 41-44
- Watanabe, S., Higashitani, N., Tsurushima, N., Tsunogai, S. (1994b): Annual variation of methane in seawater in Funka Bay, Japan. *J. Oceanogr.*, **50**, 415-421
- Watanabe, S., Higashitani, N., Tsurushima, N., Tsunogai, S. (1995a): Methane in the western North Pacific. *J. Oceanogr.*, **51**, 39-60
- Watanabe, S., Tsurushima, N., Kusakabe, M., Tsunogai, S. (1995b): Methane in Izena Cauldron, Okinawa Trough. *J. Oceanogr.*, **51**, 239-255
- Watson, A. J., Upstill-Godard, R. C., Liss, P. S. (1991): Air-sea exchange in rough and stormy seas measured by a dual-tracer technique. *Nature*, **349**, 145-147
- Webster, A., Drew, S. (1995): Mobil North Sea Limited - 1995 Wellsite 22/4B-4 Inspection Report, Mobil North Sea Ltd., 2pp.
- Wedler, G. (1987): *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*. Weinheim: Verlag-Chemie, 294-299
- Weiss, R. F. (1970): The solubility of nitrogen, oxygen and argon in water and seawater. *Deep-Sea-Res.*, **17**, 721-735
- Weiss, R. F. (1981): Determinations of carbon dioxide and methane by dual catalyst flame ionisation chromatography and nitrous oxide by electron capture chromatography. *J. Chromatogr. Sci.*, **19**, 611-616
- Welhan, J. A., Craig, H. (1979): Methane and hydrogen in East Pacific Rise hydrothermal fluids. *Geophys. Res. Lett.*, **6**, 829-831
- Wentz, F. J., Peteherych, S., Thomas, L. A. (1984): A model function for ocean radar cross sections at 14.6 GHz. *J. Geophys. Res. (D)*, **89**, 3689-3704

- Wernecke, G., Flöser, G., Korn, S., Weitkamp, C., Michaelis, W. (1994): First measurements of the methane concentration in the North Sea with a new in-situ device. *Bull. Geol. Soc. Denmark*, **41**, 5-11
- Wessel, P., Smith, H. F. (1991): Free software helps map and display data. *EOS*, **72**, pp.441, 445-446
- Wessel, P., Smith, H. F. (1993): *The GMT-System Version 2.1.4: Technical reference and cookbook*, University of Hawaii, Manoa
- Wessel, P. (1995): New version of the Generic Mapping Tools (GMT) released. *EOS*, **76**, 329
- Whiticar, M. J., Faber, E. (1986): Methane oxidation in sediment and water column environments - isotope evidence. *Org. Geochem.*, **10**, 759-768
- Wiesenburg, D. A., Guinasso, N. L. J. (1979): Equilibrium solubilities of methane, carbon monoxide, and hydrogen in water and seawater. *J. Chem. and Engineering Data*, **24**, 356-360
- Wright, P. B. (1988): *An atlas based on the COADS data set: Fields of mean wind, cloudiness and humidity at the surface of the global ocean. Technical Report, 14*, Hamburg: Institut für Meereskunde
- Yamamoto, S., Alkaskas, J. B., Crozier, T. E. (1976): Solubility of methane in distilled water and seawater. *J. Chem. and Engineering Data*, **21**, 78-80

Anhang

1. Flußratenberechnung

In allen verwendeten Austauschmodellen ist der Austauschkoeffizient k in der Einheit [cm h^{-1}] angegeben. Die hier verwendeten Konzentrationsdifferenzen ΔC wurden in [nmol l^{-1}] berechnet. Da für die Flußraten in der Literatur eine Vielzahl verschiedener Einheiten Verwendung finden, sind die Umrechnungsfaktoren für die am häufigsten verwendeten hier genannt.

$$\begin{aligned}
 F &= |\Delta C| \cdot |k| \cdot 10^{-8} && [\text{mol m}^{-2}\text{h}^{-1}] \\
 &= |\Delta C| \cdot |k| \cdot 24 \cdot 10^{-8} && [\text{mol m}^{-2}\text{d}^{-1}] \\
 &= |\Delta C| \cdot |k| \cdot 24 \cdot 10^{-2} && [\text{mol km}^{-2}\text{d}^{-1}] \\
 &= |\Delta C| \cdot |k| \cdot 87.66 && [\text{mol km}^{-2}\text{yr}^{-1}]
 \end{aligned}$$

2. Gaschromatographischer Aufbau für die Methanbestimmung diskreter Proben

Zur Untersuchung des Molenbruchs von Methan in den mit Headspace- bzw. VUS-Technik gewonnenen Gasproben wurde ein Shimadzu GC 14A in folgender Konfiguration verwendet:

Detektionssystem:	Flammenionisationsdetektor (FID)
Trennung:	Porapak QS gepackte Säule (1/4', 2m)
Trägergas:	Stickstoff 5.0, Flußrate 50 ml/min
Brenngase:	Wasserstoff 4.0, Flußrate 50ml/min gewonnen mit Wasserstoffgenerator Stec OGPU 1500 A Synthetische Luft, Flußrate 550 ml/min
Säulentemperatur:	150°C
Detektortemperatur	120°C

Die Signalverarbeitung und Dokumentation erfolgte mit einem Shimadzu Chromatopac CR6-A Integrator.

Für einige Meßreihen wurde ein GC mini 8 in der gleichen Konfiguration verwendet.

3. Komponenten und Materialien des Systems zur kontinuierlichen CH₄- und pCO₂-Messung

Leitungen

Luftleitung	PE-Schlauch, 12mm o.D; 10mm, i.D.; 50 bzw 100m;
Gasleitung im System	1/8" o.D., 0.85" iD Edelstahlleitung, 316 Edelstahl , Alltech GmbH, Unterhaching
	1/4" o.D. Edelstahlleitung, 316 Edelstahl , Alltech GmbH
Gasleitung für N ₂ u. syn Luft	1/8" o.D., 0.08" i.D - Polypropylenleitung , Alltech GmbH

Reinluftkreislauf:

Pumpe	Membranpumpe, Modell "Air Cadet" 7530-50, Cole-Palmer International, Nilas, Illinois/USA
Vordruckregler	Nupro SS-RL3S4, 0-15 bar, B.E.S.T GmbH, Hamburg

Equilibrationssystem

Glasapparatur	Planflanschbecher 2000 ml, Duranglas Planflanschdeckel mit 4 Hälsen, 3 · NS23, 1 · NS29, Duranglas Kolonnen nach Hempel mit evakuiertem Mantel, 30 cm, NS29, Duranglas Glasfritte 90 mm, Porosität 0 Div. Sonderanfertigungen und Ansatzstücke, Fa. Eydam, Kiel
Flüssigkeits-Durchflußmesser	Schwebekörper-Durchflußmesser, Modell KSK 500, 50-500l/h, PVC, Kobold Meßring GmbH, Hofheim
Pumpe	Druckstation mit Membranpumpe und Manometer, Modell G-07059-62, Cole Palmer International, Nilas, Illinois/USA
Vordruckregler	Nupro SS-RL3S4, 0-15 bar, B.E.S.T GmbH, Hamburg
Gas-Durchflußmesser	Nadelventil-Strömungsmesser, 25-250 l/h, Modell KDG 32, Kobold Meßring GmbH, Hofheim

PH und Temperaturerfassung

PH-Meter	Digitales PH-Meter Modell CG841 mit R 232C Schnittstelle, Schott Geräte GmbH, Hofheim am Taunus
PH-Elektrode	pH-Einstabmesskette mit integr. Pt 1000 Temperatursensor, Modell N 2041 A, Schott Geräte GmbH, Hofheim am Taunus

Selektion und Trocknung

Selektionsventil	6-Wege-ND-Motorventil, Typ 50 Teflon Rotations-Ventil, BESTA-Technik-GmbH, Wilhelmsfeld
Gas-Durchfluß-messer	Nadelventil-Strömungsmesser, 25-250 l/h, Modell KDG 32, Kobold Meßring GmbH, Hofheim
Trockenrohr	10mm o.D., 20 cm Glasrohr mit Fritte, Trocknungsmittel, Sonderanfertigung, Eydam Kiel
Trockenmittel	Sicapent [®] , Phosphorpentoxid mit Indikator, Merck
10-Port-Ventil	2-Positions-10-Port-Ventil , VIVI AG, Valco Europe, Schenk/Schweiz

Gaschromatograph und Integrator

Gaschromatograph	Modell Shimadzu GC 14A, ausgestattet mit 2 Flammenionisationsdetektoren, 1· 4m 1/8' gepackte Säule (Porapak QS), 1· 2m 1/4' (Porapak QS) gepackte Säule Methanisierungskammer, Shimadzu Europa GmbH, Duisburg
Integrator	Modell Shimadzu CR6-A mit Extentionbox RS232C-Transmitter Interface, Shimadzu Europa GmbH, Duisburg

Verwendete Gase

Stickstoff	N ₂ 5.0 (99.999% rein)
synthetische Luft	
Wasserstoff	H ₂ 4.0 (99.99%), hergestellt durch Wasserstoffgenerator Modell OPGU 1500 A, Stec Inc, Tokyo/Japan
Eichgase	A 11.967 ± 0.1 ppm CH ₄ und 507.1 ± 1ppm CO ₂ in N ₂ (5.0) (Ergebnis der Feinkalibrierung durch das Physik. Institut in Heidelberg, I. Levin), Stack Nr. KE-10396, Matheson Gas Products Inc, Newark, Calif/USA
	B 4.761 ± 0.05 ppm CH ₄ und 200 ± 1ppm CO ₂ in N ₂ (5.0) (Ergebnis der Feinkalibrierung durch das Physik. Institut in Heidelberg, I. Levin), Stack Nr. RR 39625, Matheson Gas Products Inc, Newark, Calif/USA
	C 1.96 ± 0.04 ppm CH ₄ und 361.07 ± 0.08 ppm CO ₂ in natürlicher Luft, Fl. Nr. 765 C, Deuste Steininger GmbH, Mühlhausen
	D Scotty 9.03± 0.18 ppm CH ₄ in N ₂ (5.0)

4. Programm des Integrators zur Steuerung der Meßroutine des Systems zur kontinuierlichen CH₄- und pCO₂-Messung

```
5 PRINT " RECHNER UEBERSPRINGEN? (1) ";; INPUT RE
10 DIM P(30)
100 PRINT " ANZAHL DER HAUPTLÄUFE:";; INPUT HL
110 IF HL > 60 THEN GOTO 100
120 IF HL <1 THEN GOTO 100
150 PRINT " ANZAHL DER MESSUNGEN:";; INPUT AM
160 IF AM > 30 THEN GOTO 150
170 IF AM < 1 THEN GOTO 150
200 FOR I = 1 TO AM
210 PRINT "VENTILPOSITION FUER ";I;". MESSUNG EINGEBEN :"; INPUT P (I)
220 IF P(I) > 6 THEN GOTO 210
230 IF P(I) <1 THEN GOTO 210
240 NEXT I
300 PRINT "VENTILPOSITION DES EICHGASES (0 = KEINS) :"; INPUT PE
310 IF PE > 6 THEN GOTO 300
320 IF PE < 0
400 PRINT " 1 FUER START ODER 9 FUER ENDE EINGEBEN:";; INPUT SE
410 IF SE = 9 THEN END
420 IF SE = 1 THEN GOTO 1000
430 GOTO 400
1000 FOR I = 1 TO HL
1010 FOR J = 1 TO AM
1020 IF P(J) = 1 THEN OUT 1, 41 H
1030 IF P(J) = 2 THEN OUT 1, 2 H
1040 IF P(J) = 3 THEN OUT 1, 44 H
1050 IF P(J) = 4 THEN OUT 1, 48 H
1060 IF P(J) = 5 THEN OUT 1, 10 H
1070 IF P(J) = 6 THEN OUT 1, 60 H
1080 IF P(J) = PE THEN CALIB 1
1090 WAIT 5
1100 PRINT "DURCHGANG";I;" , ";J;" . MESSUNG AM PORT "; P(J)
1110 IF P(J) = 2 THEN OUT 1, 80H
1115 IF P(J) <> 2 THEN OUT 1, 0C0H
1117 PRINT " DATUM " ;DATE$; , ZEIT UTC 2;TIME$
1120 WAIT 80
1130 OUT 1, 50H
1135 WAIT STOP
1140 IF RE = 1 THEN GOTO 1150
1141 OPEN TRS 3
1143 PRINT #3, P(J) ; REPT; AREA (1); AREA (2)
1146 CLOSE TRS3
1150 WAIT 15
1152 A% = KEY %
1154 IF A% = 58 H THEN GOSUB 2000
1160 NEXT J
NEXT I
1200 PRINT " NEUE HAUPTSCHLEIFEN ?"
1210 PRINT " 1 = JA, 9 = NEIN"; INPUT WE
1220 IF WE = 1 THEN GOTO 1000
1230 GOTO 2500
```

```
2000 PRINT " UNTERBRECHUNG NACH DURCHGANG";I;," MESSUNG "; J
2010 PRINT " WEITER ODER RAUS? (WEITER MIT 1)" : INPUT N
2020 IF N = 1 THEN RETURN
2030 IF N <> 1 RTHEN GOTO 2500
2500 PRINT " PROGRAMMENDE "
2510 END
```

**5. Auszug aus einem Datensatz, abgespeichert mit dem
Datenspeicherungsprogramm GEOMAR.exe, Version 2.0**

```
2. 9. , 4:43 ,,8.202,10.700,2,6885,,,26109.8,22567.6↵
2. 9. , 4:54 ,8.201,10.700↵
2. 9. , 4:55 ,8.201,10.600↵
2. 9. , 4:56 ,8.201,10.600↵
2. 9. , 4:57 ,8.201,10.700↵
2. 9. , 4:58 ,8.201,10.700↵
2. 9. , 4:59 ,8.201,10.600↵
2. 9. , 5:00 ,8.201,10.600↵
2. 9. , 5:01 ,8.201,10.600↵
2. 9. , 5:02 ,8.201,10.600↵
2. 9. , 5:03 ,8.201,10.600↵
2. 9. , 5:04 ,8.201,10.600↵
2. 9. , 4:54 ,,8.202,10.691,3,6886,,,,,31146.3,27130.5↵
2. 9. , 5:05 ,8.201,10.600↵
etc.
2. 9. , 5:05 ,,8.201,10.627,2,6887,,,26131.8,22769.8↵
2. 9. , 5:15 ,8.201,10.600↵
etc.
2. 9. , 5:15 ,,8.201,10.600,1,6888,30196.9,22267.4↵
etc.
2. 9. , 5:26 ,,8.200,10.600,2,6889,,,25996.6,23339.9↵
```

6a. Stationsdaten der ALKOR 66/2 Expedition

Station	Tiefe [m]	Methankonz. [nmol l ⁻¹] HS	Methankonz. [nmol l ⁻¹] VUS
577 58° 15.59' N 9° 54.35' E 508 m	485	5.55	5.21
	389		
	289	10.7	10.3
	190	7.58	7.42
	96.4	6.83	
	58.5	6.99	7.49
	39.1	10.8	10.6
	18.8	22.3	
	12.7	22.2	
	7.83	14.7	15.0
	4.06	6.14	6.05
4.06	6.04	5.98	
578 57° 47.92' N 7° 59.57' E 504 m	487	4.13	
	487	3.62	
	487	3.92	4.12
	403	10.4	
	403	10.6	11.2
	302	7.53	
	302	7.58	7.77
	200	7.73	
	200	7.68	8.21
	100	8.59	8.42
	100	8.49	
	100	8.44	
	100	9.26	
	100	9.71	
	60.0		
	59.8	10.4	10.9
	40.2	10.5	10.9
	19.8	8.87	8.85
14.6	13.8	13.5	
10.1	15.8	16.3	
10.1	20.6	17.1	
4.62	4.92	5.03	
4.03	4.66	5.04	
4.03			
579 57° 50.17' N 6° 09.84' E 277 m	256	4.15	3.35
	199	6.25	
	151	7.68	7.18
	101	9.16	
	80.6	8.70	8.71
	60.4	7.88	7.45
	39.9	6.97	6.73
	20.1	5.14	
	13.9	5.56	5.20
	10.5	6.79	4.89
	5.29	16.7	15.6
	5.26	16.8	15.6

Station	Tiefe [m]	Methankonz. [nmol l ⁻¹] HS	Methankonz. [nmol l ⁻¹] VUS
580 57° 45.12' N 3° 59.98' E 73 m	60.5	6.23	5.95
	60.4	6.18	6.15
	49.7	5.37	5.62
	39.5	12.1	11.5
	30.7	9.14	9.20
	25.0	10.7	10.4
	20.0	12.1	11.2
	15.0	12.0	11.8
	9.85	11.5	12.0
	9.72	11.2	11.4
	5.08	11.8	11.6
5.01	12.3	11.6	
581 57° 38.52' N 1° 30.79' E 90 m	75.9	20.0	
	75.9	20.1	20.3
	59.9	19.6	19.2
	59.5	19.9	20.2
	42.1	21.8	22.8
	32.0	13.2	13.6
	21.2	5.88	5.75
	14.5	5.52	5.77
	10.1	5.42	5.95
	9.88	5.62	5.87
	5.27	5.57	5.74
5.27	5.47	6.00	
582 57° 35.19' N 1° 10.08' W 97 m	80.6	3.88	4.05
	79.9	4.22	4.12
	60.7	3.81	4.21
	50.8	4.09	4.26
	40.1	4.17	4.46
	30.0	5.24	4.09
	20.1	3.55	3.92
	9.89	3.19	3.07
	9.69	2.93	3.19
	4.72	3.00	3.23
	4.66	2.88	
4.66	3.11		

6b. Oberflächenmessungen der ALKOR 66/2 Expedition

Breite (N) [dez]	Länge (E) [dez.]	Datum (T.M.J)	Zeit (UTC) [h:min]	T _{Wasser} [°C]	Salzgehalt [‰]	CH ₄ Mol- enbruch [ppmV]	Methan- konz. [nmol l ⁻¹]
58.100	10.267	14.05.96	13:00	11.8	26.6	1.90	8.02
58.150	10.150	14.05.96	13:30	11.9	25.3	1.91	12.78
58.217	10.033	14.05.96	14:00	12.3	22.3	1.86	12.34
58.267	9.9000	14.05.96	14:30	12.4	21.2	1.88	9.71
58.250	9.9000	14.05.96	15:00	11.1	24.3	1.87	6.80
58.233	9.8500	14.05.96	16:00	12.7	22.8	1.89	7.09
58.217	9.8170	14.05.96	17:00	12.5	22.0	1.84	7.14
58.200	9.7830	14.05.96	17:30	11.8	23.0	1.84	6.86
58.183	9.7170	14.05.96	18:00	12.2	23.4	1.81	6.12
58.167	9.6660	14.05.96	18:30	12.2	23.5	1.84	5.82
58.167	9.6330	14.05.96	19:00	12.2	23.3	1.83	5.84
58.150	9.5830	14.05.96	19:30	12.2	23.4	1.86	5.89
58.133	9.5330	14.05.96	20:00	12.2	23.3	1.82	5.94
58.116	9.4500	14.05.96	20:30	12.5	23.7	1.81	5.55
58.100	9.4160	14.05.96	21:00	12.7	23.5	1.79	5.10
58.083	9.3500	14.05.96	21:30	12.5	23.5	1.77	5.09
58.066	9.2830	14.05.96	22:00	12.4	23.5	1.78	5.34
58.050	9.2330	14.05.96	22:30	12.1	23.5	1.77	5.01
58.050	9.1830	14.05.96	23:00	12.1	23.5	1.76	5.01
58.033	9.1330	14.05.96	23:30	12.0	23.5	1.75	4.97
58.017	9.0830	15.05.96	0:00	12.1	23.4	1.76	5.13
58.000	9.0330	15.05.96	0:30	12.1	23.4	1.79	5.15
57.983	8.9830	15.05.96	1:00	12.1	23.6	1.77	5.20
57.983	8.9330	15.05.96	1:30	12.0	23.9	1.74	5.00
57.967	8.8500	15.05.96	2:00	12.2	24.0	1.73	4.95
57.950	8.7830	15.05.96	2:30	12.6	23.6	1.70	4.86
57.950	8.7080	15.05.96	3:00	12.0	22.6	1.73	5.10
57.933	8.6170	15.05.96	3:30	11.7	21.8	1.75	8.36
57.917	8.5000	15.05.96	4:00	12.3	22.0	1.83	7.72
57.883	8.3830	15.05.96	4:30	12.5	23.3	1.76	5.83
57.850	8.2670	15.05.96	5:00	12.0	24.6	1.78	5.18
57.800	8.2080	15.05.96	5:30	11.6	24.3	1.77	6.77
57.800	8.1000	15.05.96	6:00	12.0	24.5	1.77	6.95
57.800	8.0000	15.05.96	6:30	12.6	24.2	1.80	6.03
57.800	8.0000	15.05.96	7:00	12.4	24.3	1.79	5.32
57.800	8.0000	15.05.96	7:30	12.2	24.5	1.75	5.22
57.800	8.0000	15.05.96	8:30	12.4	24.0	1.79	5.44
57.800	7.9830	15.05.96	9:00	12.3	24.0	1.72	5.40
57.800	7.9830	15.05.96	9:30	12.2	23.9	1.75	5.46
57.783	7.8500	15.05.96	10:30	12.1	24.7	1.85	5.57
57.767	7.7330	15.05.96	11:00	11.1	27.2	1.91	6.09
57.733	7.6000	15.05.96	11:30	10.6	27.8	1.82	7.69
57.733	7.4000	15.05.96	12:00	10.9	26.8	1.79	8.39
57.733	7.2500	15.05.96	12:30	11.3	25.7	1.79	9.20
57.750	7.1330	15.05.96	13:00	10.5	26.0	1.81	9.65
57.750	7.0330	15.05.96	13:30	10.7	26.4	1.76	8.76
57.767	6.8830	15.05.96	14:00	10.7	26.2	1.77	7.66
57.783	6.7580	15.05.96	14:30	10.8	23.8	1.79	7.45
57.817	6.5170	15.05.96	15:30	11.4	23.3	1.77	6.50
57.833	6.3830	15.05.96	16:00	11.2	26.0	1.80	6.72

Breite (N) [dez]	Länge (E) [dez.]	Datum (T.M.J)	Zeit (UTC) [h:min]	T _{Wasser} [°C]	Salzgehalt [‰]	CH ₄ Mol- enbruch [ppmV]	Methan- konz. [nmol l ⁻¹]
57.833	6.2500	15.05.96	16:30	10.3	28.7	1.77	8.27
57.833	6.1500	15.05.96	17:00	9.3	29.2	1.73	12.22
57.833	6.1500	15.05.96	17:30	9.1	29.0	1.76	14.28
57.833	6.1500	15.05.96	18:00	9.2	28.8	1.79	14.31
57.850	6.1330	15.05.96	18:30	9.0	28.6	1.84	25.56
57.850	6.1330	15.05.96	19:15	9.0	28.6	1.84	22.32
57.833	6.0000	15.05.96	20:00	10.6	29.3	1.83	15.55
57.833	5.8830	15.05.96	20:30	9.3	31.2	1.89	12.19
57.833	5.8000	15.05.96	21:00	9.3	31.4	1.88	11.09
57.833	5.7170	15.05.96	21:30	9.5	32.2	1.85	7.18
57.825	5.6160	15.05.96	22:00	9.4	32.3	1.91	5.64
57.825	5.5000	15.05.96	22:30	9.3	32.8	1.87	5.50
57.817	5.4330	15.05.96	23:00	8.9	33.6	1.88	4.89
57.817	5.3500	15.05.96	23:30	8.6	34.4	1.88	4.31
57.800	5.2830	16.05.96	0:00	8.4	34.4	1.82	4.23
57.783	5.1830	16.05.96	0:30	8.0	34.7	1.91	3.97
57.783	5.0920	16.05.96	1:00	8.0	34.7	1.86	4.05
57.800	4.9830	16.05.96	1:30	8.3	34.8	1.91	4.96
57.800	4.8920	16.05.96	2:00	8.3	34.8	1.87	4.66
57.800	4.7500	16.05.96	2:30	8.1	34.7	1.96	5.40
57.800	4.6670	16.05.96	3:00	8.0	34.8	1.94	5.31
57.783	4.5670	16.05.96	3:30	8.1	34.7	1.83	4.73
57.783	4.4500	16.05.96	4:00	7.7	34.7	1.90	9.86
57.783	4.3330	16.05.96	4:30	7.7	34.7	1.84	26.13
57.783	4.2500	16.05.96	5:00	7.7	34.7	1.96	27.96
57.783	4.1330	16.05.96	5:30	8.0	34.6	1.88	26.69
57.767	4.0670	16.05.96	6:00	8.1	34.3	1.91	16.86
57.750	4.0170	16.05.96	6:30	8.0	34.7	1.92	11.62
57.750	4.0170	16.05.96	7:00	7.9	34.7	1.92	11.25
57.750	4.0170	16.05.96	7:30	7.9	34.7	1.86	11.42
57.767	4.0170	16.05.96	8:00	7.9	34.7	1.90	11.90
57.767	4.0000	16.05.96	8:45	8.0	34.7	1.93	13.00
57.783	3.9330	16.05.96	9:30	7.8	34.7	1.88	19.61
57.767	3.7670	16.05.96	10:00	7.8	34.7	1.93	25.85
57.767	3.6330	16.05.96	10:30	7.8	34.7	1.87	16.94
57.750	3.4670	16.05.96	11:00	7.6	34.7	1.92	12.28
57.750	3.3000	16.05.96	11:30	7.6	34.7	1.86	9.68
57.750	3.1670	16.05.96	12:00	7.6	34.7	1.90	5.68
57.717	2.6670	16.05.96	13:30	8.0	34.7	1.92	5.93
57.717	2.5170	16.05.96	14:00	7.8	34.7	1.85	12.69
57.700	2.3500	16.05.96	14:30	7.8	34.7	1.82	16.45
57.683	2.2000	16.05.96	15:00	8.0	34.7	1.88	15.09
57.683	2.0500	16.05.96	15:30	8.0	34.7	1.86	11.45
57.666	1.8330	16.05.96	16:00	8.0	34.7	1.86	8.03
57.666	1.7170	16.05.96	16:30	8.1	34.7	1.77	8.58
57.642	1.6170	16.05.96	17:00	8.1	34.7	1.85	7.83
57.650	1.5170	16.05.96	17:30	8.2	34.6	1.88	6.57
57.650	1.5170	16.05.96	18:00	8.0	34.6	1.91	6.50
57.650	1.5000	16.05.96	18:30	8.1	34.6	1.89	6.79

Breite (N) [dez]	Länge (E) [dez.]	Datum (T.M.J)	Zeit (UTC) [h:min]	T _{Wasser} [°C]	Salzgehalt [‰]	CH ₄ Mol- enbruch [ppmV]	Methan- konz. [nmol l ⁻¹]
57.667	1.5000	16.05.96	19:00	8.1	34.6	1.93	6.98
57.683	1.5000	16.05.96	19:30	8.1	34.6	1.92	7.68
57.750	1.5170	16.05.96	20:00	7.9	34.6	1.89	9.27
57.775	1.5330	16.05.96	20:15	7.9	34.6	1.88	10.36
57.800	1.5330	16.05.96	20:30	8.0	34.6	1.88	11.48
57.825	1.5500	16.05.96	20:45	8.0	34.6	1.88	11.79
57.850	1.5500	16.05.96	21:00	8.0	34.6	1.88	25.31
57.880	1.5500	16.05.96	21:15	8.0	34.6	1.90	81.41
57.900	1.5700	16.05.96	21:24	8.0	34.6	1.90	117.82
57.917	1.5830	16.05.96	21:35	8.0	34.6	1.96	1173.83
57.930	1.5550	16.05.96	21:45	7.9	34.6	1.90	1453.85
57.950	1.5300	16.05.96	21:50	7.8	34.6	2.07	1184.96
57.992	1.5000	16.05.96	22:01	7.6	34.6	2.97	1333.11
57.995	1.4850	16.05.96	22:14	7.7	34.6	1.87	956.96
57.998	1.4780	16.05.96	22:20	7.7	34.6	1.88	869.03
58.000	1.4710	16.05.96	22:25	7.8	34.6	1.87	799.15
58.000	1.4670	16.05.96	22:30	7.9	34.6	1.88	665.11
58.000	1.2300	16.05.96	22:55	8.0	34.6	1.88	124.41
58.000	1.1830	16.05.96	23:00	8.0	34.5	1.88	78.69
58.000	1.1330	16.05.96	23:10	8.0	34.5	1.87	51.35
58.000	1.0830	16.05.96	23:20	8.0	34.5	1.88	29.26
58.000	1.0330	16.05.96	23:30	7.9	34.5	1.89	18.77
58.000	0.97800	16.05.96	23:40	7.9	34.5	1.87	12.24
58.000	0.92200	16.05.96	23:50	8.0	34.5	1.86	9.74
58.000	0.86700	17.05.96	0:00	8.0	34.5	1.85	8.11
58.000	0.81700	17.05.96	0:10	8.0	34.5	1.87	6.89
58.000	0.71700	17.05.96	0:30	8.1	34.5	1.88	5.20
57.983	0.55000	17.05.96	1:00	8.4	34.6	1.90	4.11
57.983	0.36700	17.05.96	1:30	8.3	34.6	1.89	3.88
57.983	0.21700	17.05.96	2:00	8.3	34.6	1.95	3.91
57.983	0.0000	17.05.96	2:30	8.3	34.6	1.91	3.93
57.983	-0.15000	17.05.96	3:00	8.5	34.6	1.86	3.82
57.983	-0.31300	17.05.96	3:30	8.8	34.5	1.88	3.71
57.983	-0.45000	17.05.96	4:00	8.7	34.4	1.89	3.73
57.983	-0.63300	17.05.96	4:30	8.6	34.5	1.84	3.55
57.983	-0.80000	17.05.96	5:00	8.5	34.3	1.83	3.51
57.983	-0.96700	17.05.96	5:30	8.4	34.3	1.87	3.43
58.000	-1.1330	17.05.96	6:00	8.5	34.3	1.84	3.42
57.933	-1.1670	17.05.96	6:30	8.3	34.2	1.89	3.67
57.867	-1.1670	17.05.96	7:00	8.3	34.2	1.85	3.64
57.800	-1.1670	17.05.96	7:30	8.4	34.2	1.83	3.60
57.667	-1.1670	17.05.96	8:30	8.2	34.1	1.82	3.69
57.600	-1.1670	17.05.96	9:00	8.3	34.2	1.89	3.68
57.583	-1.1670	17.05.96	9:30	8.3	34.1	1.85	4.76
57.583	-1.1670	17.05.96	10:00	8.3	34.1	1.87	4.53
57.600	-1.1670	17.05.96	10:30	8.3	34.1	1.89	4.12
57.617	-1.1670	17.05.96	11:00	8.3	34.2	1.90	3.99
57.583	-1.0670	17.05.96	11:30	8.4	34.1	1.99	3.71
57.533	-0.96700	17.05.96	12:00	7.7	34.2	1.97	3.59

Breite (N) [dez]	Länge (E) [dez.]	Datum (T.M.J)	Zeit (UTC) [h:min]	T _{Wasser} [°C]	Salzgehalt [‰]	CH ₄ Mol- enbruch [ppmV]	Methan- konz. [nmol l ⁻¹]
57.500	-0.88300	17.05.96	12:30	7.7	34.2	1.89	3.78
57.467	-0.80000	17.05.96	13:00	7.6	34.2	1.95	3.54
57.433	-0.71700	17.05.96	13:30	7.1	34.3	2.05	3.46
57.400	-0.65000	17.05.96	14:00	7.3	34.3	2.05	3.46
57.367	-0.58300	17.05.96	14:30	7.1	34.3	2.06	3.66
57.317	-0.46700	17.05.96	15:00	7.5	34.4	1.91	3.61
57.300	-0.40000	17.05.96	15:30	7.6	34.5	1.86	3.58
57.267	-0.33300	17.05.96	16:00	7.9	34.5	1.82	3.60
57.217	-0.25800	17.05.96	16:30	7.8	34.5	1.98	3.67
57.183	-0.20000	17.05.96	17:00	7.8	34.5	1.94	3.52
57.167	-0.11700	17.05.96	17:30	8.0	34.6	1.86	3.61
57.133	-0.03300	17.05.96	18:00	7.9	34.6	1.92	3.62
57.100	0.067000	17.05.96	18:30	7.9	34.6	1.84	3.68
57.067	0.015000	17.05.96	19:00	7.8	34.6	1.84	3.51
57.033	0.025000	17.05.96	19:30	7.9	34.6	1.95	3.59
56.983	0.36700	17.05.96	20:00	7.9	34.6	2.00	3.64
56.950	0.50000	17.05.96	20:30	7.9	34.6	1.94	3.48
56.900	0.60000	17.05.96	21:00	7.9	34.6	1.94	3.79
56.867	0.70000	17.05.96	21:30	7.9	34.6	1.92	3.85
56.833	0.80000	17.05.96	22:00	7.9	34.6	1.93	3.83
56.800	0.88300	17.05.96	22:30	8.2	34.7	1.96	3.71
56.766	0.96700	17.05.96	23:00	8.3	34.7	1.93	3.85
56.733	1.0830	17.05.96	23:30	8.4	34.7	1.96	3.97
56.700	1.1670	18.05.96	0:00	8.4	34.7	1.90	4.15
56.650	1.2500	18.05.96	0:30	8.6	34.7	1.96	3.79
56.600	1.3330	18.05.96	1:00	8.7	34.7	1.90	3.65
56.583	1.4330	18.05.96	1:30	8.6	34.7	1.90	3.98
56.533	1.5500	18.05.96	2:00	8.6	34.7	1.89	3.52
56.517	1.6330	18.05.96	2:30	8.7	34.7	1.88	
56.483	1.7170	18.05.96	3:00	8.8	34.7	1.87	3.41
56.466	1.8170	18.05.96	3:30	8.7	34.7	1.91	3.29
56.383	1.9170	18.05.96	4:00	8.8	34.6	2.00	3.40
56.350	1.9830	18.05.96	4:30	8.9	34.6	1.85	3.21
56.317	2.0670	18.05.96	5:00	8.9	34.6	1.87	3.24
56.283	2.1670	18.05.96	5:30	8.8	34.7	1.85	3.18
56.250	2.2670	18.05.96	6:00	8.9	34.7	1.84	3.15
56.217	2.3670	18.05.96	6:30	8.9	34.7	1.92	3.22
56.183	2.4670	18.05.96	7:00	8.9	34.7	1.90	3.26
56.142	2.5550	18.05.96	7:30	8.9	34.7	1.86	3.28
56.112	2.6580	18.05.96	8:00	8.9	34.7	1.88	3.32
56.072	2.7620	18.05.96	8:30	9.0	34.7	1.88	3.25
56.038	2.8550	18.05.96	9:00	9.0	34.7	1.91	3.26
56.000	2.9500	18.05.96	9:30	9.0	34.7	1.93	3.32
55.963	3.0420	18.05.96	10:00	9.1	34.7	1.93	3.17
55.925	3.1350	18.05.96	10:30	9.0	34.7	1.99	3.39
55.890	3.2270	18.05.96	11:00	9.2	34.7	1.94	3.35
55.850	3.3250	18.05.96	11:30	8.9	34.7	1.91	3.48
55.817	3.4330	18.05.96	12:00	9.1	34.7	1.89	3.48
55.783	3.5170	18.05.96	12:30	9.2	34.7	1.87	3.79

Breite (N) [dez]	Länge (E) [dez.]	Datum (T.M.J)	Zeit (UTC) [h:min]	T _{Wasser} [°C]	Salzgehalt [‰]	CH ₄ Mol- enbruch [ppmV]	Methan- konz. [nmol l ⁻¹]
55.750	3.6000	18.05.96	13:00	9.2	34.7	1.83	4.12
55.717	3.7000	18.05.96	13:30	9.4	34.7	1.82	4.61
55.683	3.8000	18.05.96	14:00	9.4	34.7	1.82	4.59
55.650	3.8830	18.05.96	14:30	9.4	34.7	1.84	4.28
55.600	3.9830	18.05.96	15:00	9.2	34.7	1.82	4.13
55.567	4.0833	18.05.96	15:30	9.2	34.7	1.82	4.22
55.533	4.1670	18.05.96	16:00	9.3	34.7	1.78	5.13
55.500	4.2670	18.05.96	16:30	9.6	34.7	1.83	6.45
55.467	4.3500	18.05.96	17:00	9.8	34.7	1.82	13.74
55.453	4.3830	18.05.96	17:10	9.8	34.7	1.82	12.46
55.443	4.4170	18.05.96	17:20	9.8	34.6	1.82	10.34
55.433	4.4500	18.05.96	17:30	9.7	34.5	1.81	9.74
55.383	4.5670	18.05.96	18:00	9.8	34.5	1.81	4.98
55.350	4.6500	18.05.96	18:30	9.9	34.5	1.83	4.12
55.330	4.7170	18.05.96	19:00	9.8	34.4	1.83	3.78
55.300	4.8170	18.05.96	19:30	10.0	34.1	1.85	
55.250	4.9170	18.05.96	20:00	10.2	33.8	1.78	3.24
55.217	4.9830	18.05.96	20:30	10.4	33.9	1.83	3.19
55.183	5.0500	18.05.96	21:00	10.4	33.3	1.81	3.17
55.150	5.1500	18.05.96	21:30	10.8	33.5	1.80	3.12
55.117	5.2170	18.05.96	22:00	10.7	33.5	1.86	3.19
55.083	5.3000	18.05.96	22:30	10.8	33.5	1.84	3.25
55.050	5.3670	18.05.96	23:00	10.6	33.5	1.81	3.12
55.017	5.4870	18.05.96	23:30	10.6	33.5	1.77	3.06
54.983	5.5500	19.05.96	0:00	10.6	34.5	1.80	3.04
54.958	5.6250	19.05.96	0:30	10.6	34.2	1.79	3.07
54.917	5.7030	19.05.96	1:00	10.7	33.9	1.81	3.13
54.883	5.7830	19.05.96	1:30	10.7	33.6	1.82	3.17
54.850	5.8830	19.05.96	2:00	10.9	33.3	1.80	3.20
54.825	5.9830	19.05.96	2:30	10.8	33.0	1.78	3.39
54.800	6.0667	19.05.96	3:00	11.1	32.8	1.82	3.43
54.767	6.1670	19.05.96	3:30	11.5	32.7	1.82	3.69
54.733	6.2500	19.05.96	4:00	11.3	32.6	1.83	3.64
54.683	6.3670	19.05.96	4:30	11.7	32.5	1.89	3.70
54.650	6.4500	19.05.96	5:00	11.5	32.4	1.81	3.81
54.625	6.5330	19.05.96	5:30	11.6	32.3	1.82	3.64
54.583	6.6000	19.05.96	6:00	11.7	32.1	1.84	3.60
54.567	6.6830	19.05.96	6:30	11.6	32.3	1.85	3.71
54.533	6.7500	19.05.96	7:00	11.9	32.5	1.85	4.24
54.517	6.8170	19.05.96	7:30	11.8	32.7	1.82	4.40
54.500	7.0170	19.05.96	14:00	10.8	32.9	1.78	4.80
54.400	7.1170	19.05.96	14:30	10.6	33.1	1.79	4.63
54.333	7.2500	19.05.96	15:00	11.0	33.2	1.80	4.99
54.258	7.3670	19.05.96	15:30	10.1	33.4	1.81	6.02
54.217	7.5000	19.05.96	16:00	11.0	32.7	1.81	5.27
54.167	7.6000	19.05.96	16:30	11.3	32.7	1.82	4.65
54.092	7.7420	19.05.96	17:00	11.1	32.1	1.77	4.60
54.050	7.8670	19.05.96	17:30	11.1	32.0	1.80	5.81
54.017	8.0170	19.05.96	18:00	10.5	32.4	1.81	6.96

Breite (N) [dez]	Länge (E) [dez.]	Datum (T.M.J)	Zeit (UTC) [h:min]	T _{Wasser} [°C]	Salzgehalt [‰]	CH ₄ Mol- enbruch [ppmV]	Methan- konz. [nmol l ⁻¹]
54.000	8.1500	19.05.96	18:30	11.2	32.1	1.80	10.41
54.000	8.3000	19.05.96	19:00	11.0	32.0	1.75	10.93
53.983	8.4670	19.05.96	19:30	12.4	26.2	1.81	19.38
53.958	8.6170	19.05.96	20:00	12.8	24.0	1.81	35.84
53.867	8.7230	19.05.96	20:30	13.5	16.9	1.83	40.10
53.839	8.8500	19.05.96	21:00	13.9	15.2	1.78	49.65
53.859	9.0330	19.05.96	21:30	14.8	7.7	1.90	60.92
53.888	9.1330	19.05.96	22:00	15.5	6.0	1.84	62.26

7a. Stationspositionen der METEOR 27/1 Expedition

Station	Breite	Länge	Wassertiefe
Station A	49° 42.0' N	09° 40' W	155m
Station B	49° 28.4' N	11° 12' W	230- 231m
Station C	49° 24.5' N	11° 31.0' W	651- 654m
Station D	49° 11.0' N	12° 48.6' W	1445-1413m
Station F	49° 03' N	13° 25.0' W	3640-3631m
Station E	49° 12.7' N	12° 54.0' W	1643-1703m
Station G	49° 01' N	13° 46' W	4480-4476m
Station KAC	48° 19.8' N	11° 30' W	3725-3713m

7b. Stationsdaten der METEOR 27/1 Expedition

Station	Tiefe [m]	Methankonz. [nmol l ⁻¹]	Station	Tiefe [m]	Methankonz. [nmol l ⁻¹]
A	10	2.53	F	801	2.24
A	18	2.54	F	901	1.93
A	29	2.63	F	1001	1.53
A	39	2.59	F	1106	1.44
A	59	2.59	F	1200	1.43
A	79	2.60	F	1375	1.35
A	100	2.72	F	1500	1.34
A	130	2.87	F	1600	1.47
B	9	2.63	F	1690	1.45
B	19	2.78	F	1800	1.35
B	28	2.56	F	2105	0.90
B	43	2.66	F	2404	0.59
B	59	2.74	F	2704	0.45
B	74	2.54	F	3000	0.38
B	117	2.68	F	3470	0.34
B	159	2.66	F	12	2.51
B	180	2.57	F	22	2.60
B	207	2.71	F	53	2.44
C	10	2.65	F	103	2.57
C	52	2.68	F	204	2.55
C	101	2.69	F	506	2.59
C	152	2.59	F	1011	1.47
C	202	2.66	F	1515	1.30
C	301		F	2019	1.01
C	400	3.05	F	3022	0.40
C	451	2.90	F	3535	0.29
C	501	3.41	F	3667	0.30
C	553	3.15	G	13	2.53
C	630	3.71	G	53	2.66
D	9	2.58	G	103	2.45
D	103	2.51	G	155	2.50
D	200	2.56	G	306	2.53
D	295	2.75	G	459	2.65
D	499	2.83	G	609	2.58
D	705	2.59	G	755	2.36
D	903	2.27	G	908	1.80
D	990	1.68	G	1108	1.40
D	1206	1.34	G	1310	1.43
D	1308	1.35	G	1509	1.47
D	1403	1.36	G	1717	1.43
D	1433	1.31	G	1916	1.41
E	13	2.61	G	2117	0.95
E	54	2.56	G	2317	0.84
E	102	2.53	G	2520	0.74
E	201	2.53	G	2725	0.48
E	401	2.64	G	3029	0.46
E	606	2.83	G	3336	0.39
E	805	2.22	G	3641	0.33
E	1002	1.51	G	3946	0.32
E	1206	1.24	G	4240	0.29
E	1410	1.27	G	4516	0.26
E	1610	1.24	KAC	13	2.54
E	1642	1.19	KAC	54	
F	10	2.60	KAC	248	2.56
F	50	2.59	KAC	400	2.87
F	100	2.51	KAC	1010	1.63
F	198	2.62	KAC	1812	1.01
F	298		KAC	2416	0.53
F	401	2.50	KAC	3017	0.45
F	500	2.60	KAC	3528	0.40
F	600	2.61	KAC	3740	0.42
F	698	2.58	KAC	3757	0.45

8a Stationsdaten der BELGICA 95/6 Expedition

Station	Tiefe [m]	Methankonz. [nmol l ⁻¹]	Station	Tiefe [m]	Methankonz. [nmol l ⁻¹]
1 45° 57.0' N 03° 39.0' W 146 m	4	3.51	4 47° 27.1' N 08° 32.3' W ~ 2000 m	301	2.92
	4	3.47		397	2.26
	20	3.48		499	2.70
	39	2.46		600	2.57
	62	3.01		700	2.41
	80	3.01		797	2.14
	102	3.08		900	1.99
135	3.39	998		1.51	
2 45° 38.1' N 03° 42.5' W 2200 m	298	3.21		1099	1.66
	500	2.75		1201	1.84
	601	2.84		1400	1.46
	797	2.58		1603	0.42
	999	1.35		3	2.68
	1201	1.46		20	2.43
	1540	1.25	38	2.61	
	4	2.77	58	3.24	
	19	3.38	80	2.69	
	38	2.79	99	3.45	
	60	2.60	150	3.70	
	81	2.87	197	2.39	
	98	2.67	5 47° 58.1' N 07° 53.0' W	3	2.49
	148	2.47		20	2.71
203	3.18	40		3.04	
3 47° 26.0' N 07° 16.0' W ~ 2000 m	299	2.59		60	2.95
	401	2.49		79	3.04
	500	2.76		99	2.65
	601	2.87		150	3.06
	800	2.16	200	2.76	
	900	1.75	6 47° 34.6' N 07° 05.5' W 194 m	9	2.92
	999	1.76		22	3.00
	1199	1.45		39	2.16
	1399	0.91		60	2.62
	1494	1.28		81	2.83
	4	2.78		101	2.72
	19	2.87		151	2.85
	40	2.34	182	2.85	
	59	3.22			
79	2.56				
100	3.01				
149	2.93				
200	2.78				

8b. Oberflächenmessungen der BELGICA 95/6 Expedition

Intervall- Nummer *	Breite (N)	Länge	CH ₄ Mol- enbruch [ppmV]	Methan- konz. Wasser [nmol l ⁻¹]	Methan- konz. Luft GGW [nmol l ⁻¹]	Salzgehalt [‰]	T _{Wasser} [°C]
1	51-52	3-4 E		82.7	2.87		7.02
2	51-52	2-3 E	1.83	3.64	2.86	33.96	8.17
3	51-52	1-2 E	1.82	2.91	2.79	34.70	8.77
4	50-51	1-2 E	1.80	2.89	2.77	34.80	8.92
5	50-51	0-1 E	1.81	2.74	2.74	35.09	9.39
6	50-51	0-1 W	1.80	2.72	2.71	35.10	9.68
7	50-51	1-2 W	1.79	2.70	2.69	35.08	9.93
8	50-51	2-3 W	1.84	2.71	2.75	34.90	10.33
9	49-50	1-2 W	1.78	2.70	2.66	35.06	10.03
10	49-50	2-3 W	1.78	2.68	2.66	35.08	10.13
11	49-50	3-4 W	1.79	2.64	2.66	35.07	10.25
12	49-50	4-5 W	1.79	2.63	2.67	35.17	10.39
13	49-50	5-6 W	1.79	2.64	2.67	35.22	10.33
14	49-50	6-7 W	1.78	2.64	2.65	35.25	10.16
15	49-50	7-8 W	1.79	2.74	2.69	34.87	9.85
16	49-50	8-9 W	1.78	2.80	2.66	34.88	10.12
17	49-50	9-10 W	1.84	2.76	2.74	35.03	10.06
18	49-50	10-11 W	1.89	2.81	2.81	35.40	10.39
19	48-49	9-10 W	1.89	2.77	2.78	35.20	11.05
20	48-49	8-9 W	1.93	2.74	2.82	35.24	11.18
21	48-49	7-8 W	1.82	2.64	2.68	35.16	10.76
22	48-49	6-7 W	1.80	2.70	2.70	35.22	10.07
23	47-48	8-9 W	1.78	2.66	2.60	35.53	11.46
24	47-48	7-8 W	1.79	2.66	2.62	35.32	11.35
25	47-48	6-7 W	1.82	2.65	2.67	35.06	11.33
26	46-47	6-7 W	1.87	2.68	2.73	35.54	11.60
27	46-47	5-6 W	1.84	2.74	2.67	35.50	11.96
28	46-47	4-5 W	1.79	2.83	2.59	35.26	12.03
29	45-46	5-6 W	1.86	2.76	2.68	35.44	12.13
30	45-46	4-5 W	1.88	2.74	2.71	35.54	12.11
31	45-46	3-4 W	1.91	3.08	2.73	35.42	12.47
32	44-45	3-4 W	1.93	2.97	2.76	35.32	12.41
33	44-45	2-3 W	1.93	3.65	2.74	35.46	12.55
34	43-44	2-3 W	1.90	2.98	2.70	35.37	12.77
35	43-44	1-2 W	1.95	42.3	2.84		12.27

* Die Daten wurden in den Grenzen der geographischen Breiten- und Längenintervalle gemittelt (durchschnittlich 6 atmosphärische Messungen und 16 Messungen des Oberflächenwassers).

9. Oberflächenmessungen der POSEIDON 211 Expedition

Intervall- Nummer *	Breite (N)	Länge (W)	CH ₄ Mol- enbruch [ppmV]	Methan- konz. Wasser [nmol l ⁻¹]	Methan- konz. Luft GGW [nmol l ⁻¹]	Salzgehalt [‰]	T _{Wasser} [°C]
1	64-65	22-23					
2	64-65	23-24	1.73	2.81	2.64	34.39	9.87
3	64-65	24-25	1.78	2.77	2.71	34.96	9.98
4	64-65	25-26	1.76	2.73	2.69	34.95	9.91
5	64-65	26-27	1.77	2.75	2.71	34.95	9.85
6	64-65	27-28	1.80	2.73	2.75	34.93	9.98
7	64-65	28-29	1.75	2.76	2.67	34.90	10.05
8	64-65	29-30	1.80	2.76	2.75	34.91	9.94
9	64-65	30-31	1.79	2.76	2.75	34.91	9.88
10	64-65	31-32	1.76	2.79	2.72	34.91	9.70
11	63-64	29-31	1.77	2.72	2.73	34.90	9.98
12	62-63	28-30	1.77	2.72	2.71	34.88	10.40
13	61-62	26-29	1.78	2.71	2.71	34.92	10.68
14	60-61	25-27	1.80	2.67	2.71	34.97	11.04
15	59-60	23-26	1.79	2.65	2.64	34.95	11.69
16	58-59	22-24	1.78	2.55	2.54	34.99	12.94
17	57-58	21-23	1.77	2.59	2.52	35.00	13.00
18	56-57	20-22	1.78	2.47	2.46	35.04	14.44
19	55-56	18-20	1.79	2.48	2.45	35.07	14.82
20	54-55	17-19	1.79	2.40	2.37	35.13	14.99
21	53-54	16-18	1.79	2.32	2.32	35.11	16.82
22	52-53	15-17	1.76	2.35	2.26	35.13	16.89
23	51-52	15-16	1.78	2.29	2.27	35.16	17.25
24	50-51	14-16		2.26		35.16	17.50
25	49-50	14-15		2.32		35.18	17.66
26	48-49	13-15	1.73	2.26	2.19	35.20	17.89
27	47-48	13-14	1.76	2.26	2.22	35.27	18.32
28	46-47	12-14	1.78	2.28	2.27	35.27	18.13
29	45-46	12-13	1.85	2.21	2.31	35.27	18.76
30	44-45	11-13	1.83	2.24	2.26	35.28	19.15
31	43-44	10-12	1.68	2.26	2.14	35.21	17.75
32	42-43	9-11	1.69	2.26	2.15	35.19	18.39
33	41-42	9-11	1.71	2.17	2.11	35.33	19.62
34	40-41	9-11	1.70	2.13	2.07	35.35	20.20
35	39-40	9-10	1.73	2.22	2.12	35.35	20.13
36	38-39	9-10	1.75	19.01	2.15	35.19	20.01

* Die Daten wurden in den Grenzen der geographischen Breiten- und Längenintervalle gemittelt (durchschnittlich 10 atmosphärische Messungen und 20 Messungen des Oberflächenwassers).

10. Oberflächenmessungen der SONNE 97-3 Expedition

Intervall- Nummer *	Breite (N)	Länge (W)	CH ₄ Mol- enbruch [ppmV]	Methan- konz. Wasser [nmol l ⁻¹]	Methan- konz. Luft GGW [nmol l ⁻¹]	Salzgehalt [%o]	T _{Wasser} [°C]
1	41	141	1.86	4.43	2.13	33.51	23.30
2	40	142	1.74	4.00	2.00	33.30	23.40
3	40	141	1.72	4.19	2.02	33.26	22.98
4	39	142	1.79	3.63	2.08	33.06	22.50
5	38	142	1.73	2.79	1.93	33.50	25.70
6	37	142	1.73	2.16	1.85	33.70	26.94
7	37	141	1.79	2.21	1.91	33.62	27.10
8	36	141	1.80	2.30	1.90	33.42	27.52
9	35	141	1.73	2.68	1.87	32.98	26.44
10	35	140	1.80	2.82	1.97	33.18	26.03
11	34	140	1.81	2.66	1.96	33.28	26.22
12	34	138		2.69	1.75	33.44	27.40
13	33	137	1.75	2.77	1.87	33.41	27.02
14	33	136	1.80	2.84	1.89	33.29	27.98
15	31	134	1.77	2.02	1.80	33.78	29.35
16	31	133	1.75	2.07	1.79	33.79	29.23
17	30	133	1.74	2.02	1.79	33.80	29.03
18	30	132	1.79	2.11	1.85	33.70	28.66
19	29	131	1.74	2.21	1.81	33.37	28.57
20	29	130	1.82	2.18	1.88	33.16	28.67
21	29	129	1.75	2.15	1.82	33.16	28.67
22	29	128	1.83	2.17	1.90	33.17	28.71
23	29	127	1.77	2.10	1.84	33.11	28.68
24	29	126	1.75	2.10	1.81	33.13	29.05
25	27	126	1.79	2.26	1.86	32.98	28.55
26	26	126	1.69	2.01	1.76	32.93	28.55
27	25	126	1.72	1.95	1.80	33.22	28.40
28	24	127	1.73	1.98	1.77	33.34	29.20
29	23	127	1.73	1.95	1.77	33.45	29.40
30	22	127	1.73	1.96	1.78	33.43	29.10
31	21	127	1.74	2.02	1.79	33.47	28.91
32	21	126	1.76	2.00	1.83	33.36	29.07
33	20	125	1.76	1.93	1.80	33.31	29.49
34	20	124	1.74	1.91	1.79	33.25	29.06
35	20	123	1.73	1.96	1.78	33.34	29.02
36	20	122	1.75	1.92	1.81	32.91	28.91
37	20	121	1.74	1.98	1.80	32.80	28.94
38	19	121	1.75	2.02	1.82	32.50	28.78
39	19	120	1.74	2.03	1.79	31.68	29.43
40	18	119	1.76	2.00	1.82	31.97	29.24
41	17	119	1.77	1.97	1.86	31.36	28.83
42	16	119	1.69	1.97	1.78	31.33	28.64
43	15	119	1.73	2.00	1.82	31.75	28.55
44	14	118	1.71	1.97	1.79	31.83	28.63

Intervall- Nummer *	Breite (N)	Länge (W)	CH ₄ Mol- enbruch [ppmV]	Methan- konz. Wasser [nmol l ⁻¹]	Methan- konz. Luft GGW [nmol l ⁻¹]	Salzgehalt [‰]	T _{Wasser} [°C]
45	13	118	1.74	1.99	1.81	32.03	28.65
46	12	118	1.73	1.98	1.81	32.11	28.59
47	11	118	1.71	2.01	1.79	32.26	28.51
48	10	118	1.75	2.02	1.83	32.33	28.49
49	10	117	1.74	2.00	1.81	32.28	28.79
50	9	117	1.70	1.93	1.77	32.22	28.74
51	8	116	1.69	2.00	1.76	32.34	28.84
52	7	115	1.70	3.34	1.76	32.28	29.15
53	6	115	1.71	2.21	1.77	32.37	29.15
54	6	114	1.73	2.11	1.78	32.38	29.42
55	5	114	1.70	6.35	1.75	32.08	29.43
56	4	113	1.76	3.02	1.82	32.39	29.21
57	4	112	1.75	2.99	1.81	32.46	29.09
58	4	111	1.69	6.54	1.77	32.11	29.27

* Die Daten wurden in den Grenzen der geographischen Breiten- und Längenintervalle gemittelt (durchschnittlich 7 atmosphärische Messungen und 16 Messungen des Oberflächenwassers).

Dank

Mein herzlicher Dank gilt Herrn Prof. Erwin Suess für die wohlwollende Unterstützung in allen Phasen der Arbeit, die Einführung in die Wunderwelt der marinen Wissenschaften und das stets offene Ohr für Probleme, nicht nur im wissenschaftlichen Bereich. Dank auch Prof. Jan Duinker, ohne dessen Zusammenarbeit und Betreuung diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Mein ganz besonderer Dank gilt Dr. Robin Keir für die stete Hilfsbereitschaft und Besonnenheit, das Teilhabenlassen an seinem wissenschaftlichen Erfahrungsschatz, die vielen spannenden Stunden auf See und die fruchtbaren persönlichen Gespräche.

Ganz herzlich danken möchte ich Dr. Thomas Pohlmann (Institut für Meereskunde Hamburg) für die Arbeiten mit dem Nordsee-Strömungsmodell. Dr. Arne Körtzinger (Institut für Meereskunde Kiel) sei für die Überlassung der Konstruktionspläne der Austauschammer gedankt, ihm und Dr. Ludger Mintrop (IfM Kiel) ebenso für die stete Diskussions- und Hilfsbereitschaft und die fruchtbare Zusammenarbeit an Bord. Dr. Hermann Bange (Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz) möchte ich für die Überlassung des U10-Programms, die vielen Diskussionen zur Thematik dieser Arbeit und die Durchsicht meines Manuskriptes danken.

Ohne die stete Hilfe der "Alten Hasen" wie auch der "Neulinge" der Forschung am GEOMAR wäre der Einstieg in das Feld der marinen Geochemie nicht möglich gewesen. Daher danke ich den Mitarbeitern der Abt. Marine Umweltgeologie für die Unterstützung und Hilfe bei der wissenschaftlichen Arbeit. Das gleiche gilt für die Mitglieder des Graduiertenkollegs.

Den Mannschaften und Kapitänen der Forschungsschiffe FS Meteor (M27/1), FS Alkor (66/2), FS SONNE (SO 97), Belgica (95/6) und FS Poseidon (211) danke ich für die Unterstützung bei den wissenschaftlichen Arbeiten auf See.

Reinhard Dethloff, nunmehr Dr., möchte ich für die Antworten auf all die Fragen aus dem Bereich der Geowissenschaften, vor allem aber für das fröhliche Arbeitsklima und die vielen Gelegenheiten zum Lachen während der letzten drei Jahre danken. All meinen Freunden, die durch ihre Aktivitäten, kleine Aufmunterungen, freundliche Worte und alltägliche Hilfestellungen zu den schönen Ereignissen der letzten drei Jahre beigetragen haben, gilt mein Dank.

Uschi zu danken für die liebevolle Unterstützung, nicht nur der letzten Jahre, für die Geduld, mit der sie mich in der Endphase dieser Arbeit ertragen hat, so ich denn einmal anwesend war, macht eigentlich gar keinen Sinn. Dieser Dank - gerade in diesem Moment -, ist mit meinen kargen schriftstellerischen Mitteln - gerade in diesem Moment - nicht in Worte zu fassen. Trotzdem von ganzem Herzen: Danke!

Diese Arbeit wurde in Teilen vom BMFT im Rahmen des Projektes KODIAKVENT SO97 (03G0097A) und von der Europäischen Union (MAST II) im Rahmen des Projektes OMEX (MAS2-CT93-0069) gefördert. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft förderte diese Arbeit mit einem Promotionsstipendium im Rahmen des Graduiertenkollegs "Dynamik Globaler Kreisläufe im System Erde".