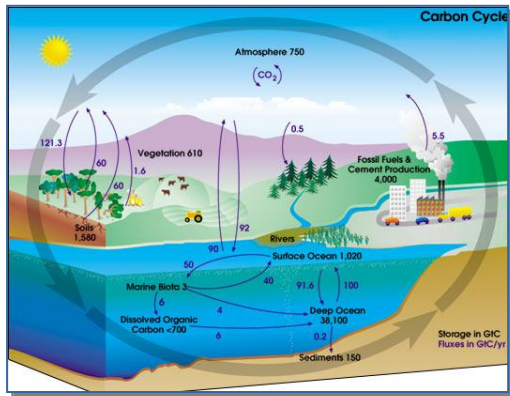
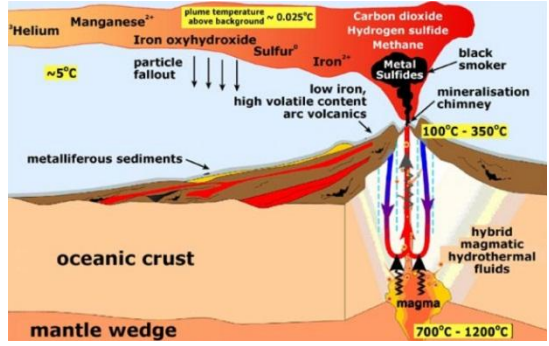
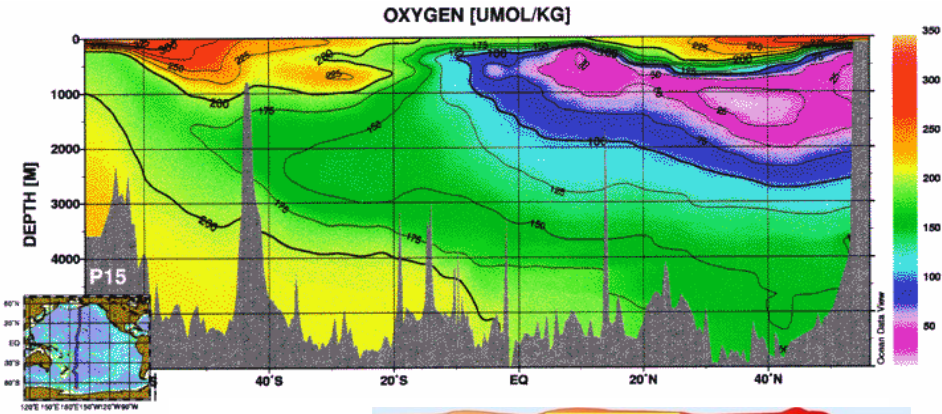


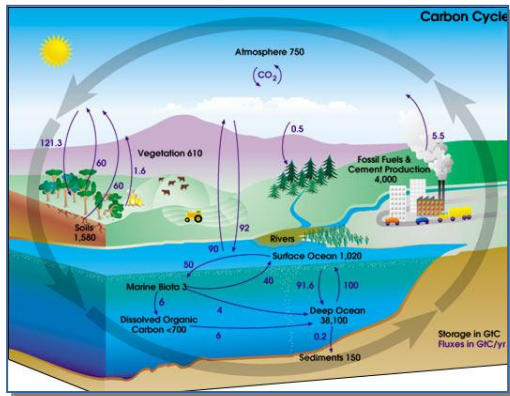
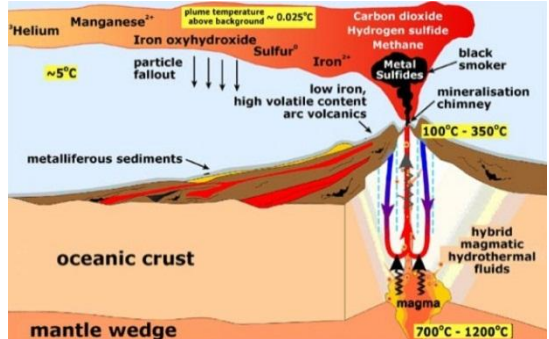
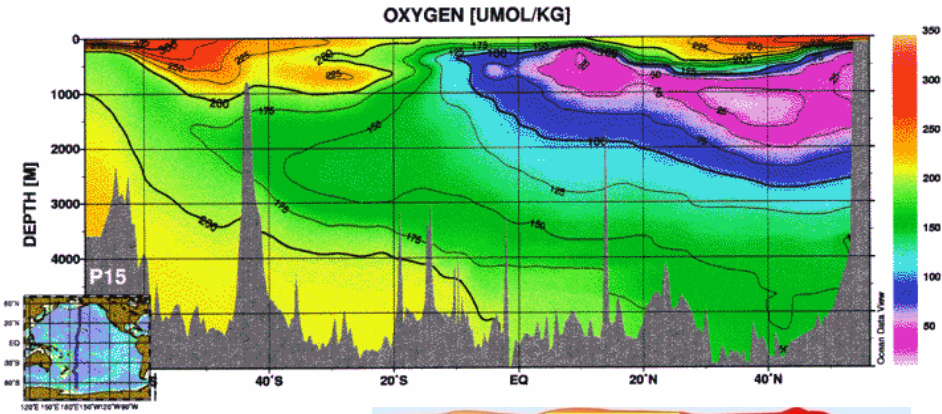
# Gas im wässrigen Medium

- „Einfache“ schwerlösliche Gase
- Henrysches Gesetz und Abweichungen
- Beispiel Sauerstoff
- Rückkopplungen im Meer
- Kohlenstoffkreislauf – CO<sub>2</sub>
- Kohlenstoffpumpen im Meer
- Gasfreisetzungen im Meer
- Lake Nyos



# Gas im wässrigen Medium

- „Einfache“ schwerlösliche Gase
- Henrysches Gesetz und Abweichungen
- Beispiel Sauerstoff
- Rückkopplungen im Meer
- Kohlenstoffkreislauf – CO<sub>2</sub>
- Kohlenstoffpumpen im Meer
- Gasfreisetzungen im Meer
- Lake Nyos



## Löslichkeit nach dem Henry'schen Gesetz

$$C_{i(\text{GGW})} = K_H \times P_i$$

$C_i$  = Gleichgewicht im Wasser mol L<sup>-1</sup>

$P_i$  = Partialdruck des Gases in Luft

$K_H$  = Henry Konstante

gilt für geringe Konzentrationen

$K_H$  ist temperaturabhängig

**Table 11.1** Henry's law constants for selected gases dissolved in water at 25 °C.

Gas	$K_H / \text{mol L}^{-1} \text{Pa}^{-1}$
O <sub>2</sub>	$1.3 \times 10^{-8}$
N <sub>2</sub>	$6.4 \times 10^{-9}$
CH <sub>4</sub>	$1.3 \times 10^{-8}$
CO <sub>2</sub>	$3.3 \times 10^{-7}$
SO <sub>2</sub>	$1.8 \times 10^{-5}$
NH <sub>3</sub>	$5.7 \times 10^{-4}$
Hg	$8.6 \times 10^{-7}$
CCl <sub>4</sub>	$3.7 \times 10^{-7}$
CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	$3.9 \times 10^{-3}$

### Beispiel: O<sub>2</sub> im GGW

- Regelt den Sauerstoffgehalt in gut ventilierten Wassermassen
- Startwert für Wasser, bevor es ohne weiteren Gasaustausch verändert wird
- $K_H$  steigt mit abnehmender Temperatur

$$P_{O_2} = (P_0 - P_{H_2O}) \times X_{O_2(\text{dry})}$$

**Bei 25°C :**  $P_{H_2O} = 3.2 \times 10^3 \text{ Pa}$

$$P_{O_2} = (1.01 \times 10^5 - 3.2 \times 10^3) \text{ Pa} \times 0.209 \\ = 2.04 \times 10^4 \text{ Pa}$$

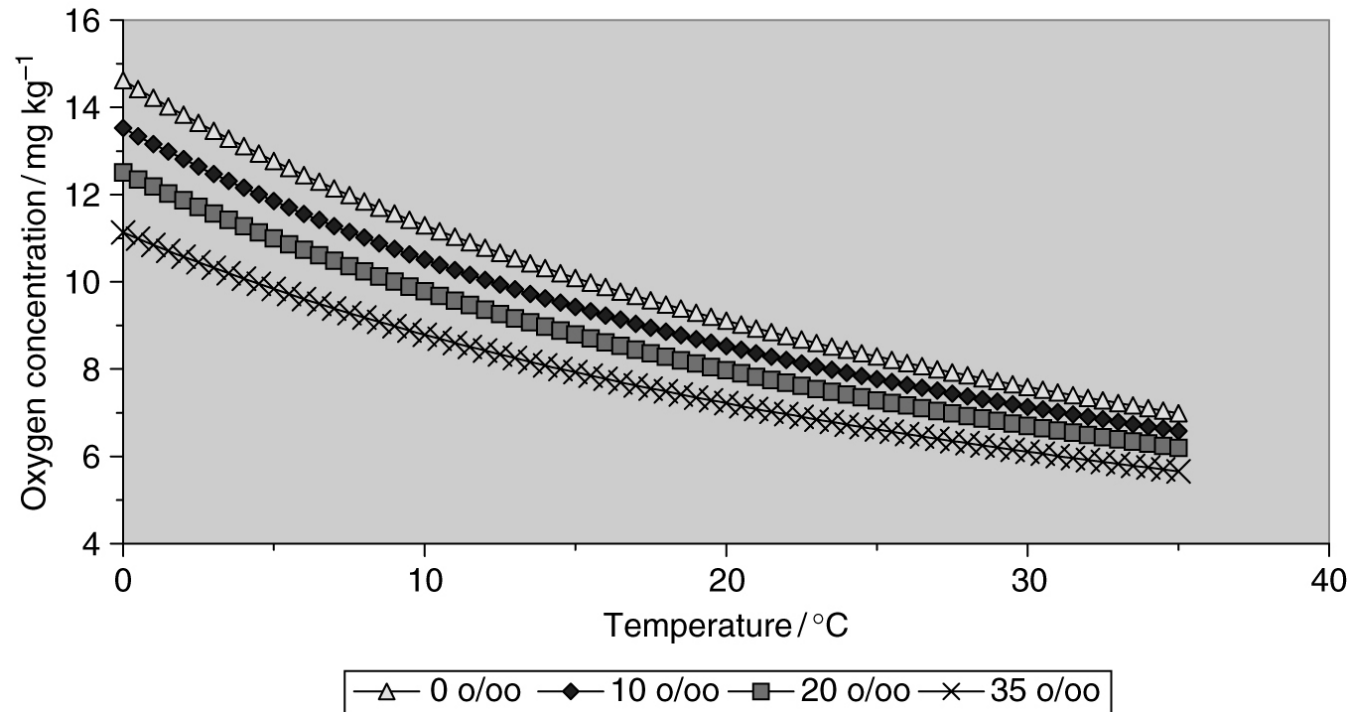
$$\Rightarrow [O_{2\text{aq}}] = 1.3 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1} \text{ Pa}^{-1} \times 2.04 \times 10^4 \text{ Pa}$$

$$\Rightarrow 2.7 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

$$\Rightarrow 8.5 \text{ mg L}^{-1}$$

## O<sub>2</sub> im GGW

- In natürlichen Gewässern Abhängigkeit von T und S
- Regionale und saisonale starke Unterschiede




$$\ln C_s = A + B/T + C/T^2 + D/T^3 + E/T^4 - S \times (F + G/T + H/T^2)$$

where the units of  $C_s$  are  $\mu\text{mol kg}^{-1}$ ,  $T$  is temperature in kelvin,  $S$  is salinity in ‰, and the constants are:  $A = -1.3529996 \times 10^2$ ;  $B = 1.572288 \times 10^5$ ;  $C = -6.637149 \times 10^7$ ;  $D = 1.243678 \times 10^{10}$ ;  $E = -8.621061 \times 10^{11}$ ;  $F = 2.0573 \times 10^{-2}$ ;  $G = -1.2142 \times 10^1$ ; and  $H = 2.3631 \times 10^3$ .



**Table 3-1.** Solubilities of various gases in sea water per atmosphere pressure of that gas\*.

Gas	Molecular Weight g/mole	Solubility cc/liter		Solubility** $10^{-3}$ moles/kg		Ratio of Solubility at 0°C to Solubility at 24°C	Volume Partition Coefficient (Air/Water) at 24°C	Ref.
		0°C	24°C	0°C	24°C			
He	4	7.8	7.4	0.34	0.32	1.1	135	(655)
Ne	20	10.1	8.6	0.44	0.37	1.2	116	(655)
N <sub>2</sub>	28	18.3	11.8	0.80	0.51	1.6	85	(653)
O <sub>2</sub>	32	38.7	23.7	1.69	1.03	1.6	42	(653)
Ar	40	42.1	26.0	1.83	1.13	1.6	39	(654)
Kr	84	85.6	46.2	3.8	2.1	1.8	22	(658)
Xe	131	192	99	8.4	4.3	1.9	10	(660)
Rn	222	406	186	17.8	8.1	2.2	5.4	(660)
								
CO <sub>2</sub>	44	1437	666	63	29	2.2	1.5	(656)
N <sub>2</sub> O	44	1071	476	47	21	2.2	2.1	(659)
CCl <sub>3</sub> F	137	-	677	-	29	-	1.5	(+)

\*The solubilities of He, Ne, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, Ar and CO<sub>2</sub> in sea water are those recommended by Weiss of Scripps Institution of Oceanography. The solubilities of Xe and Rn are from the CRC Handbook of Chemistry and Physics with the salt effect extrapolated from other gases.

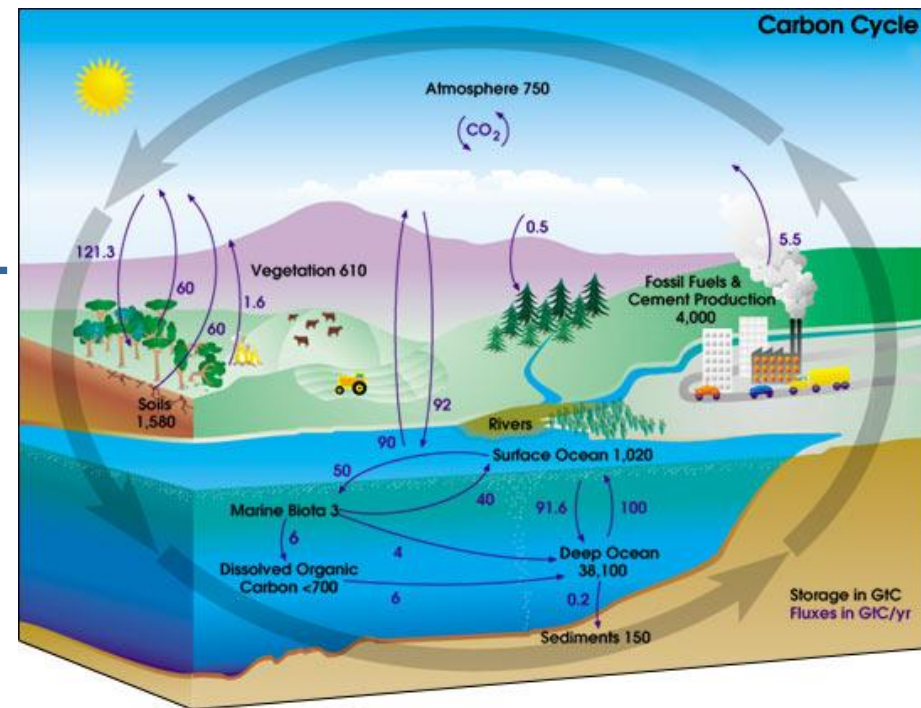
\*\*Average density of sea water = 1.025 g/cm<sup>3</sup>

+Personal communication P.W. Balls and P.S. Liss, East Anglia Univ., Norwich, England.

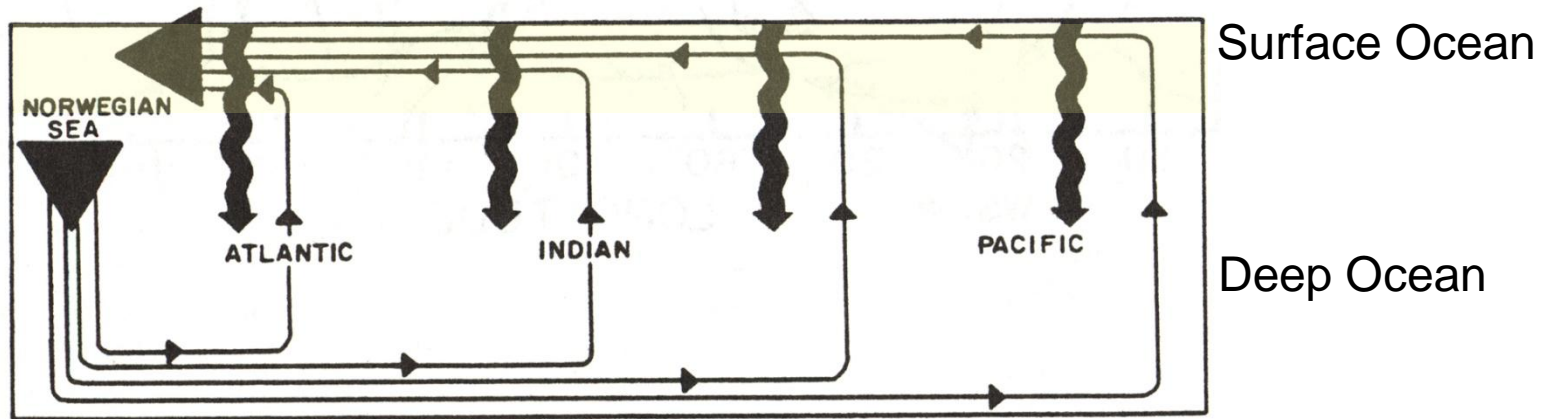
## Sauerstoff im Marinen System

- Löslichkeit T und S-abhängig
- Konzentration in Tiefe abhängig von:
  - Verbrauch
  - Ventilation
- Beeinflusst durch Global Warming und Eutrophierung

- Verknüpfung mit dem Kohlenstoffkreislauf und dem Abbau organischen Material ...



### Bildung und Abbau von organischen Partikeln



### Einfache Formulierung zur Bildung und Abbau organischen Materials:

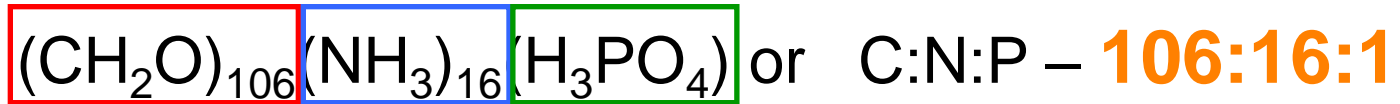


Bildung (Photosynthese) und Abbau (Respiration)

- Real: limitierend sind N, P, und ggfalls Fe



## Bildung und Abbau von organischen Partikeln



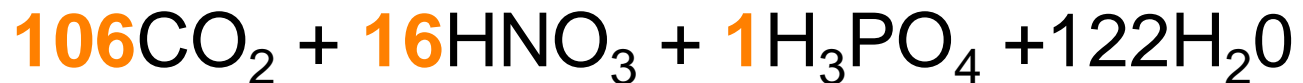
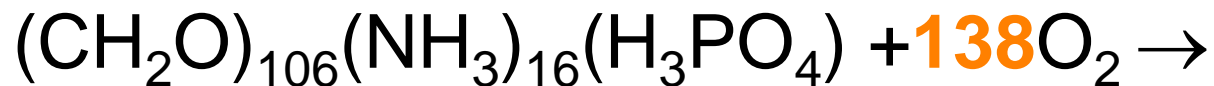
Kohlenhydrate

Proteine

Lipide

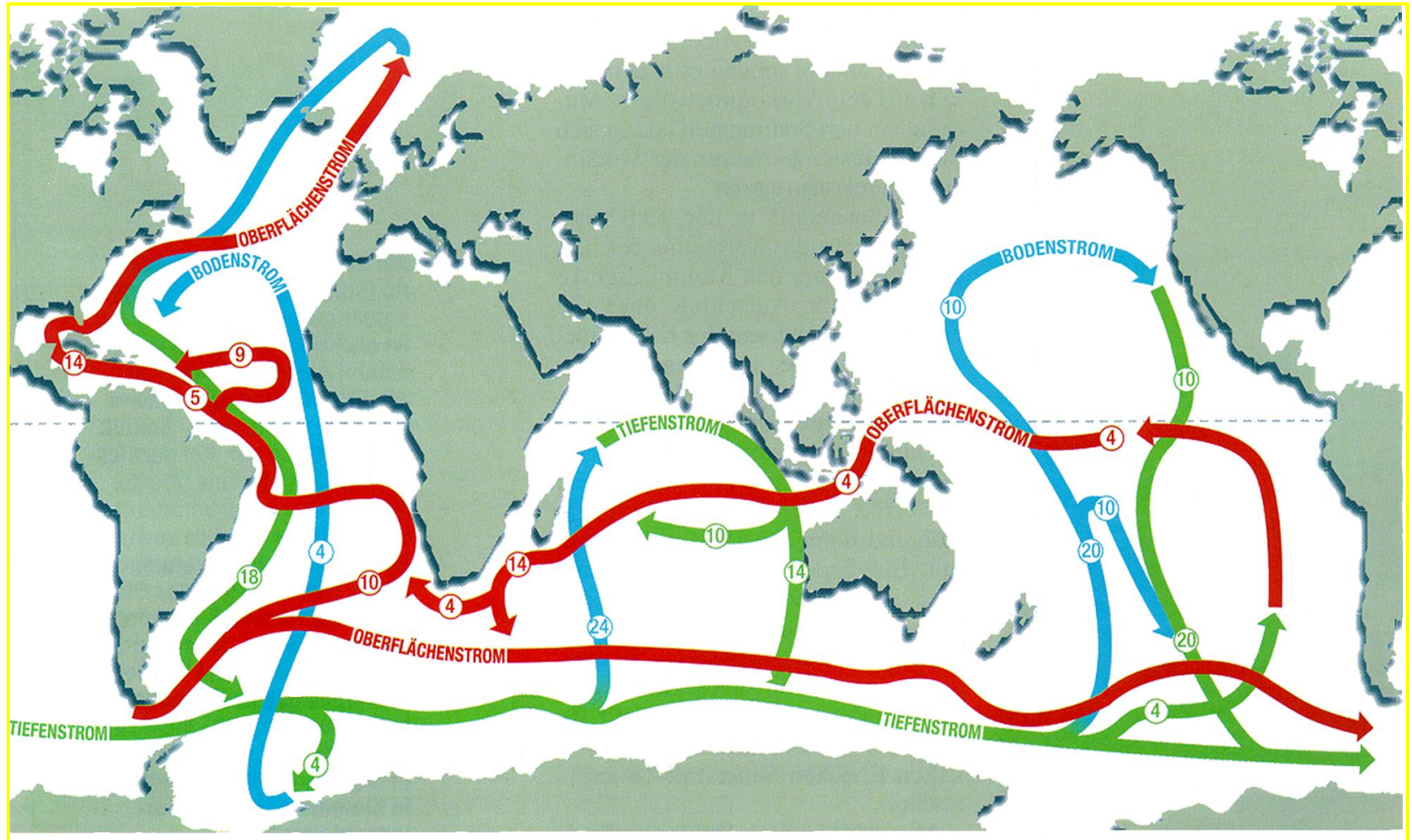
- Komplexere Formulierung zur Bildung und Abbau org. Materials:

Atmung / Remineralisation  $\longrightarrow$

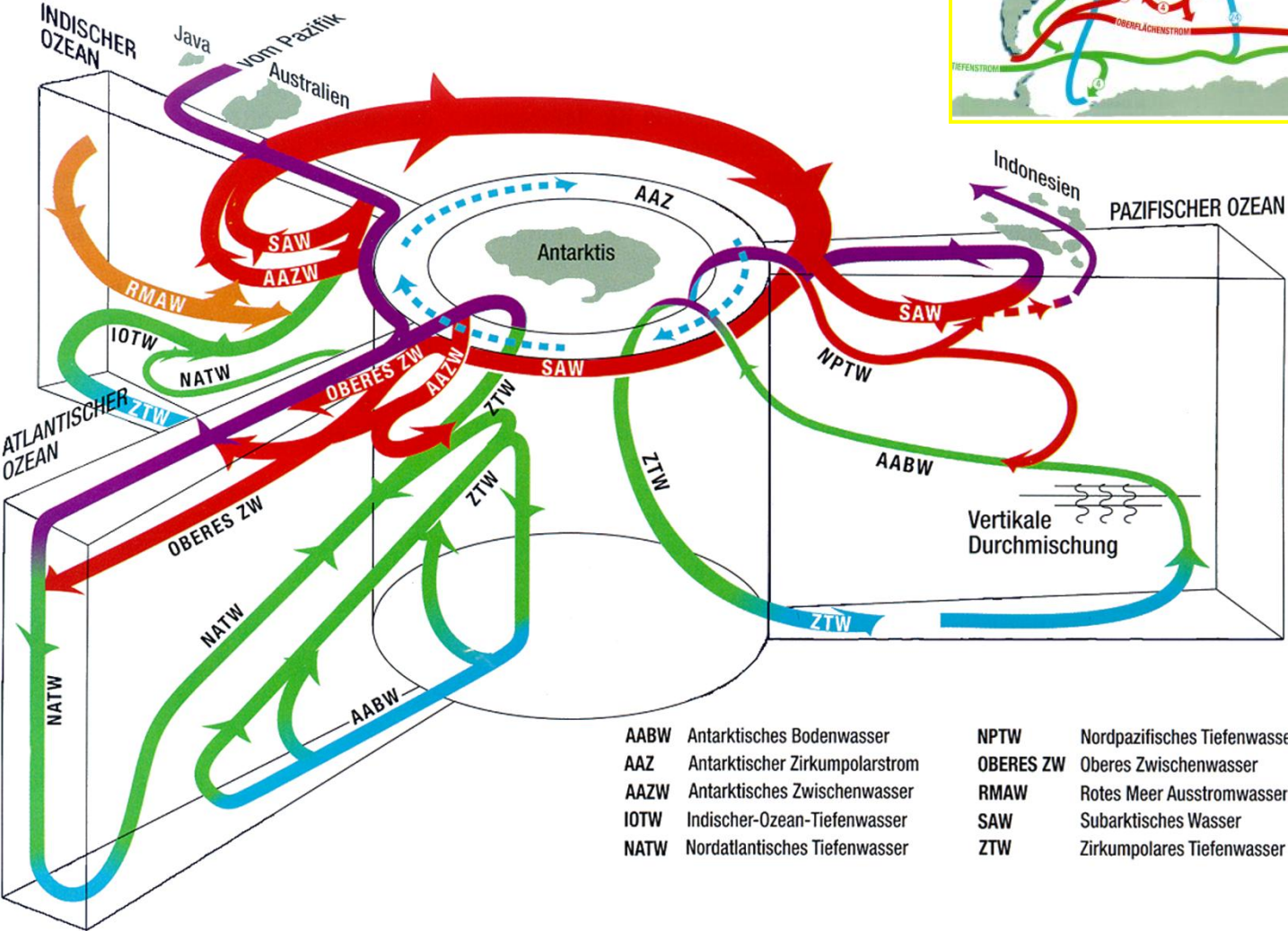
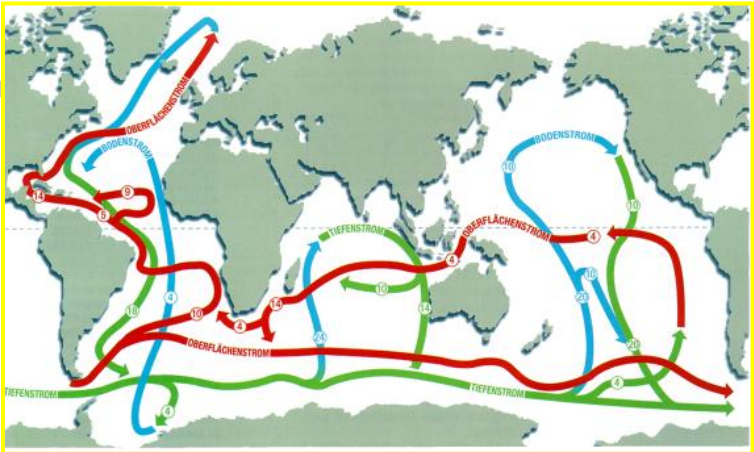


$\longleftarrow$  Photosynthese

# Thermohaline Zirkulation - Ventilation



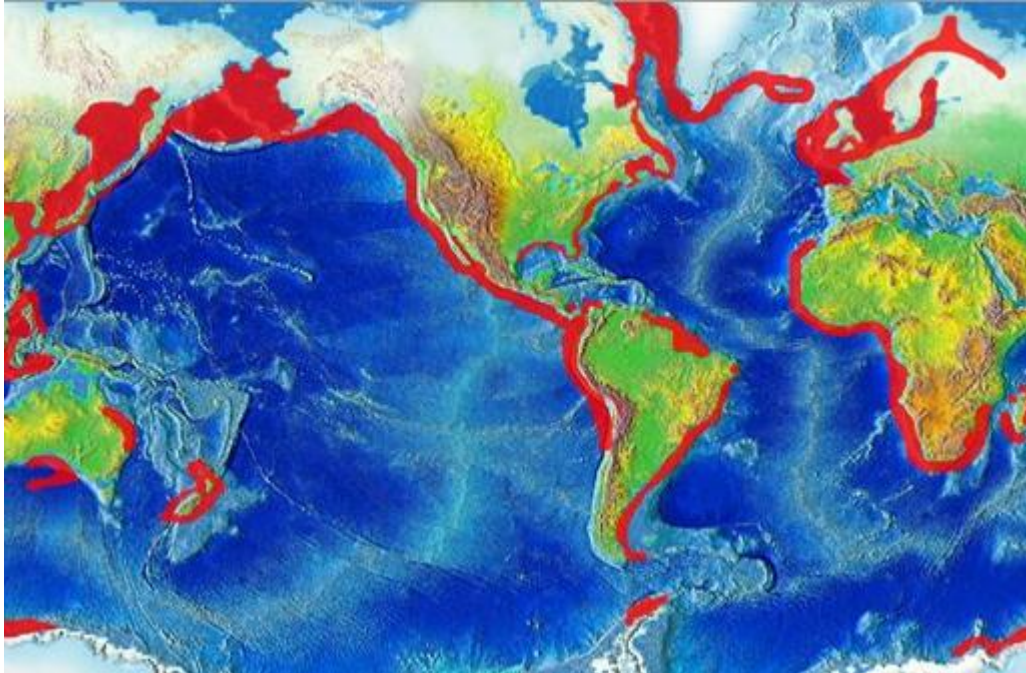
# Ozeanzirkulation – globales Förderband



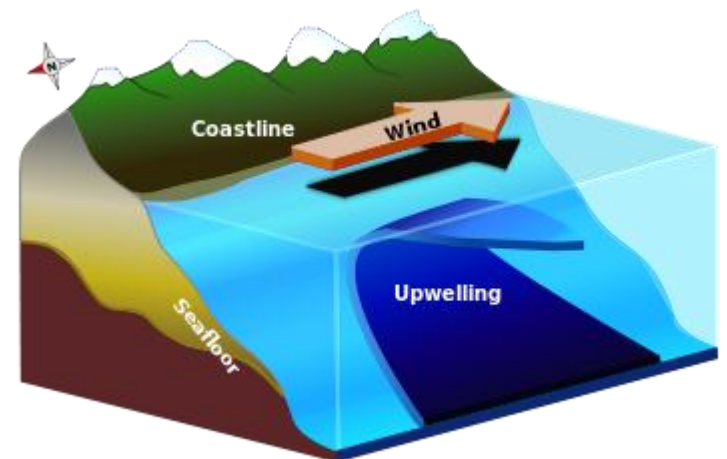
- |      |                                |           |                              |
|------|--------------------------------|-----------|------------------------------|
| AABW | Antarktisches Bodenwasser      | NPTW      | Nordpazifisches Tiefenwasser |
| AAZ  | Antarktischer Zirkumpolarstrom | OBERES ZW | Oberes Zwischenwasser        |
| AAZW | Antarktisches Zwischenwasser   | RMAW      | Rotes Meer Ausstromwasser    |
| IOTW | Indischer-Ozean-Tiefenwasser   | SAW       | Subarktisches Wasser         |
| NATW | Nordatlantisches Tiefenwasser  | ZTW       | Zirkumpolares Tiefenwasser   |



## Globale Upwelling Gebiete (rot)



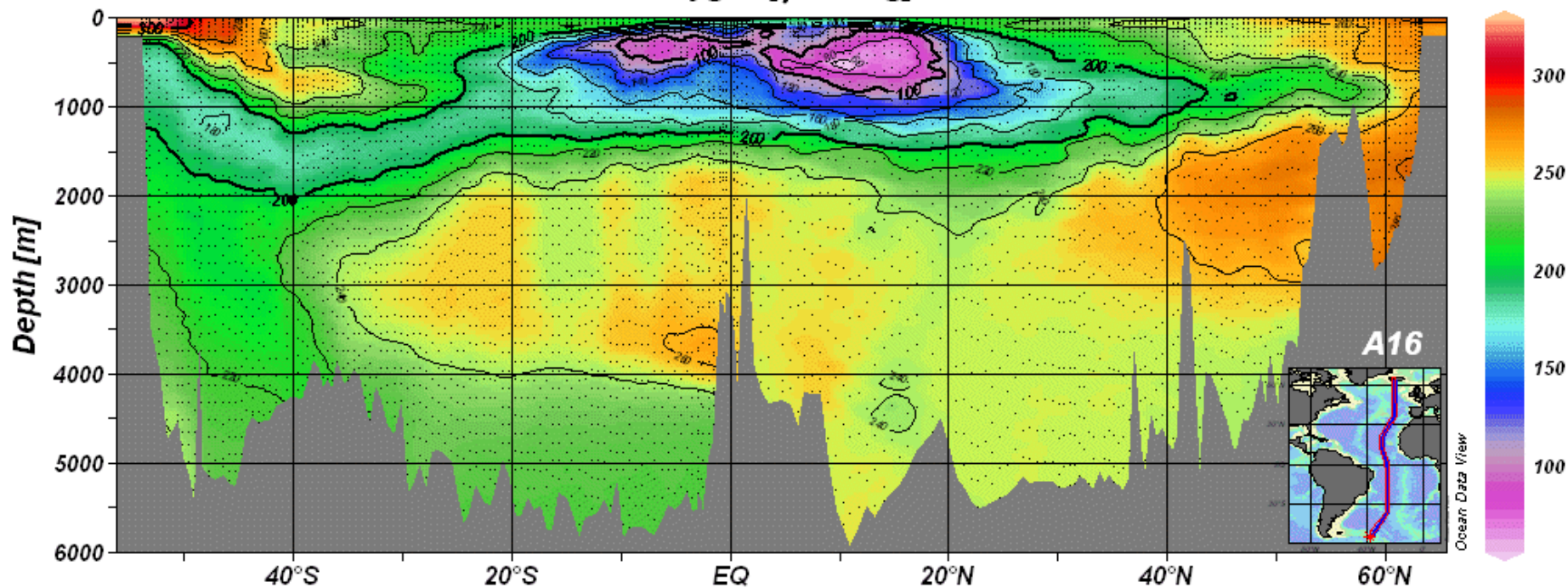
**Ekman Transport:**  
In der nördlichen Hemisphäre  
wichtiger Upwelling-Prozess



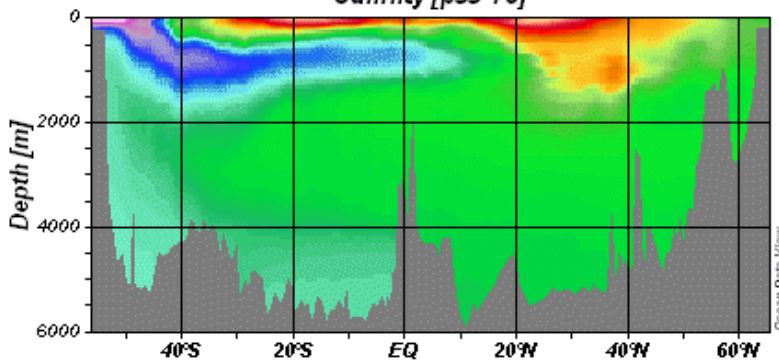
# Verteilung von Sauerstoff in den Ozeanen

eWOCE

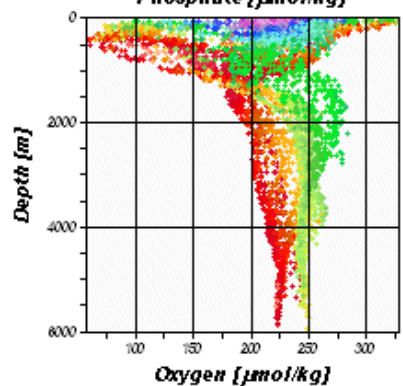
Oxygen [ $\mu\text{mol/kg}$ ]



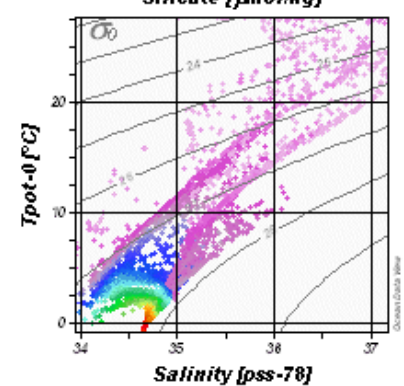
Salinity [pss-78]



Phosphate [ $\mu\text{mol/kg}$ ]



Silicate [ $\mu\text{mol/kg}$ ]

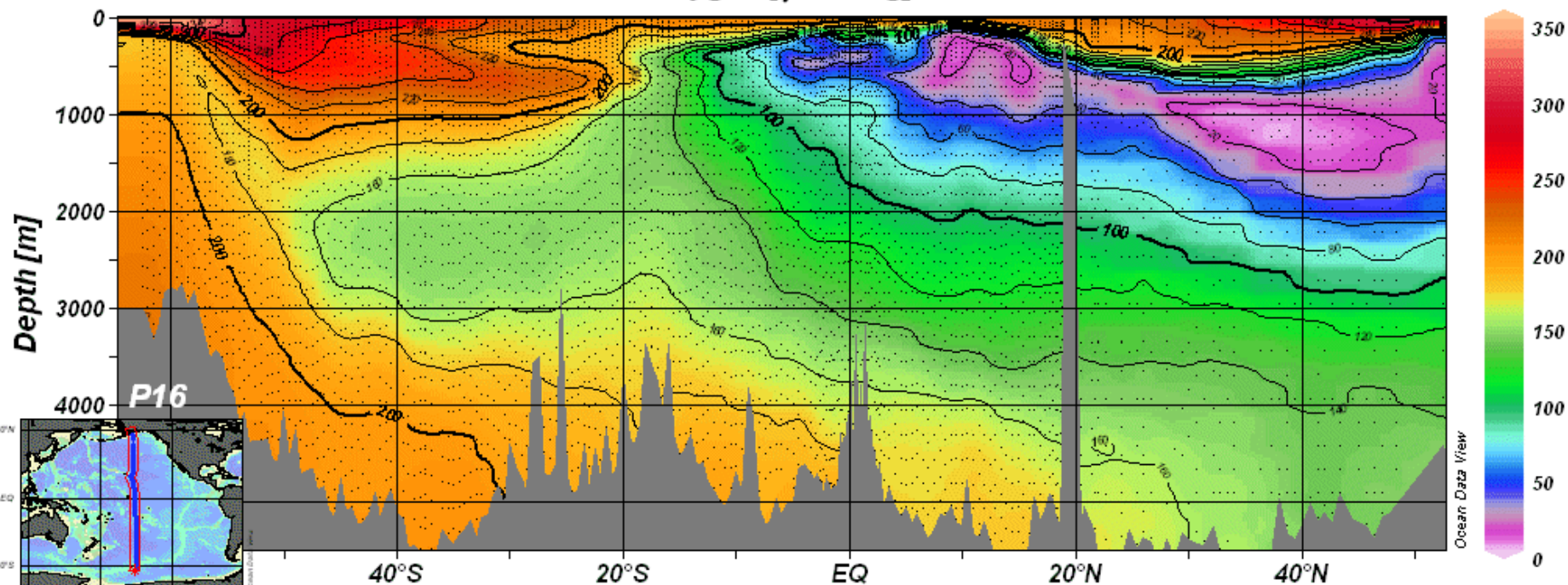




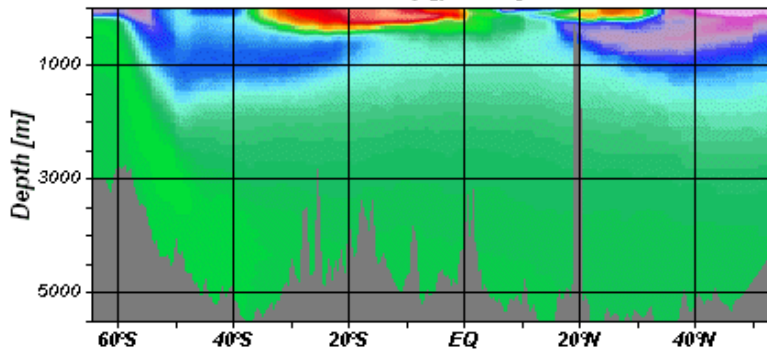
# Verteilung von Sauerstoff in den Ozeanen

eWOCE

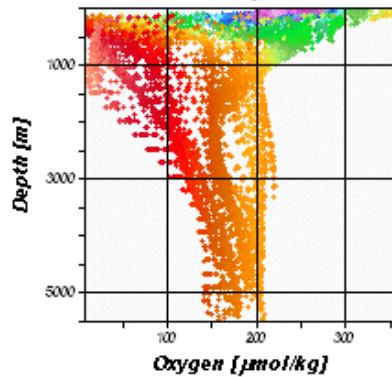
Oxygen [ $\mu\text{mol/kg}$ ]



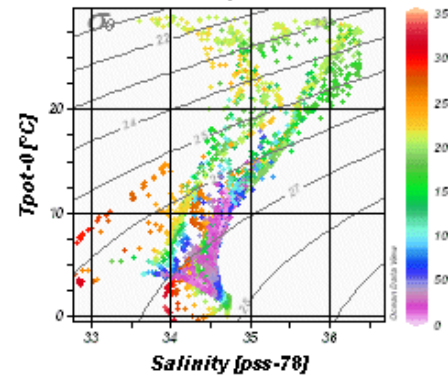
Salinity [pss-78]



Phosphate [ $\mu\text{mol/kg}$ ]

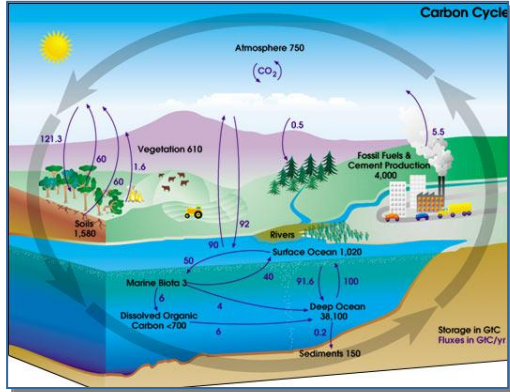
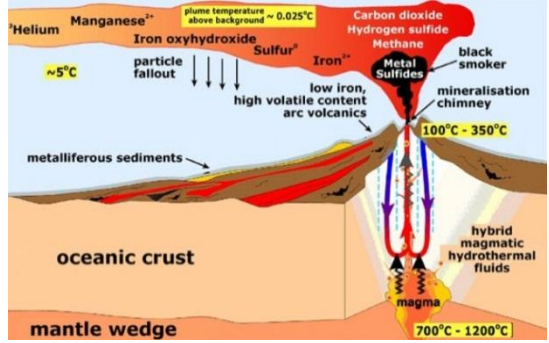
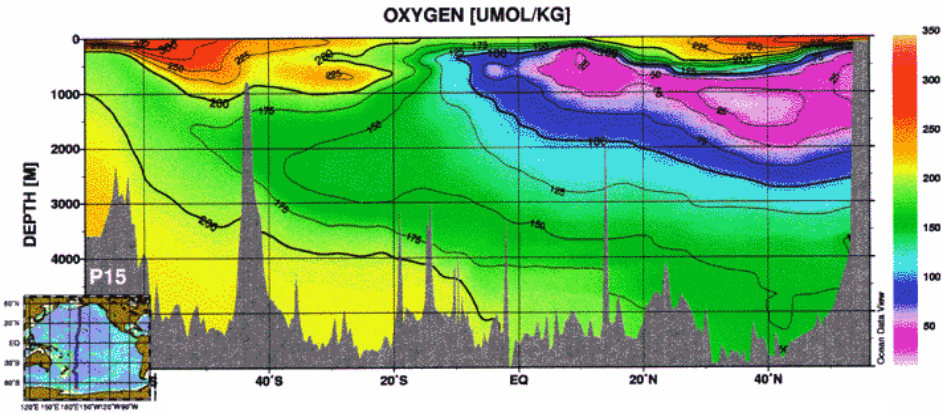


Oxygen [ $\mu\text{mol/kg}$ ]



# Gas im wässrigen Medium

- „Einfache“ schwerlösliche Gase
- Henrysches Gesetz und Abweichungen
- Beispiel Sauerstoff
- Rückkopplungen im Meer
- Kohlenstoffkreislauf – CO<sub>2</sub>
- Kohlenstoffpumpen im Meer
- Gasfreisetzungen im Meer
- Lake Nyos



## Kontrolle des Karbonatsystems im Meerwasser

Lösung von CO<sub>2</sub> in Wasser:



Attention :  $p\text{CO}_{2(T)} \sim p\text{CO}_{2(T_0)} \times 0.0423 (T-T_0)$

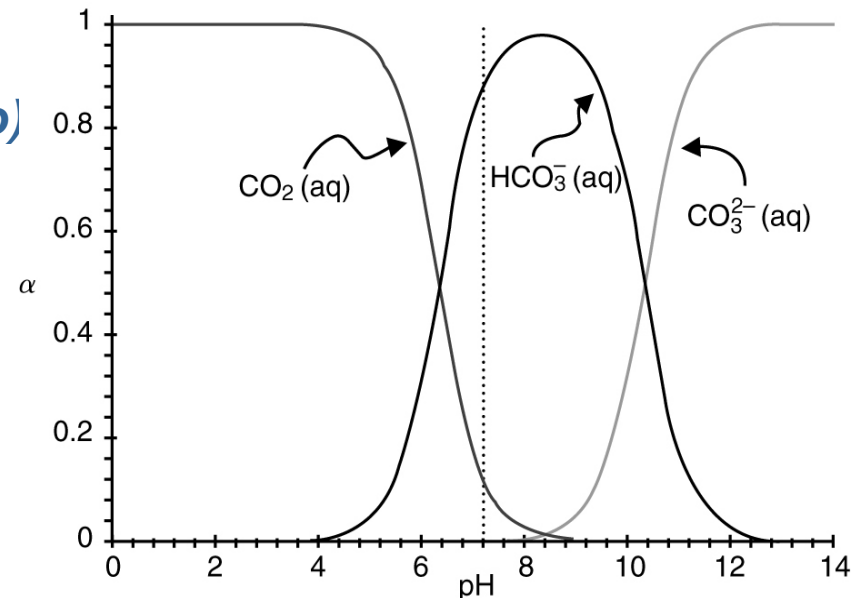
pH-Abhängigkeit der Carbonatspezies:



Bildung von Organischem Material



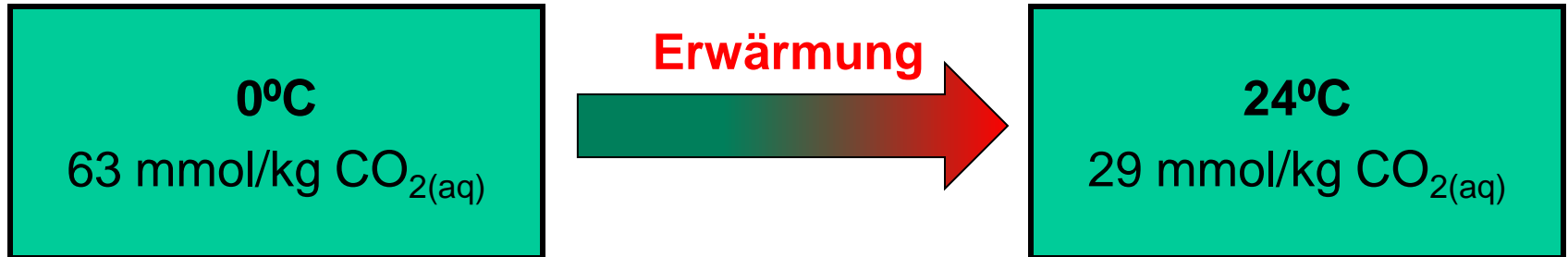
Carbonatbildung



pH-Abhängigkeit des wässrigen Karbonatsystems,  $\alpha: [\text{ci}] / \Sigma[\text{ci}]$

- Carbonatbildung: pH-Absenkung und Abnahme von  $\text{CO}_3^{2-}$
- Bildung von org. Materials: pH-Zunahme und Zunahme von  $\text{CO}_3^{2-}$
- Remineralisierung von org. Material: pH-Absenkung und Abnahme von  $\text{CO}_3^{2-}$

## CO<sub>2</sub> Austausch - Air-Sea Exchange



Im Gleichgewicht mit  
der Atmosphäre

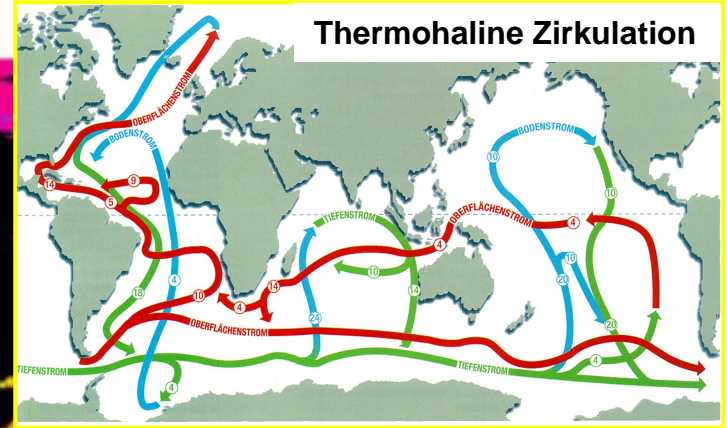
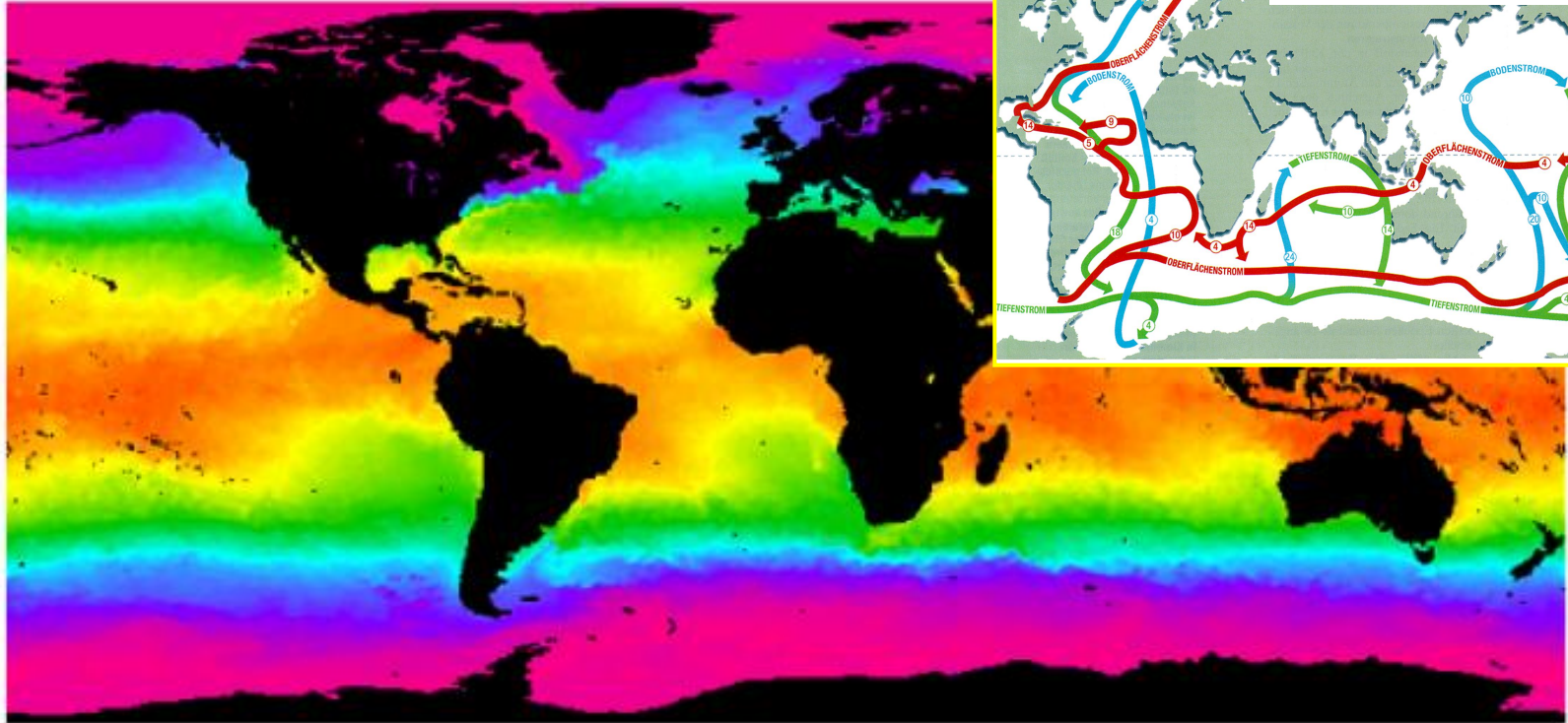
Bei 24°C sollten nur vorliegen

- 29 mmol/kg CO<sub>2(aq)</sub>
- Übersättigt mit 34 mmol/kg

- Erwärmung ist der einzige Prozess, der diesen Wasserkörper beeinflusst hat.
- In einem entkoppelten System sollte allein die Erwärmung zur Übersättigung führen.
- Abkühlung würde in die andere Richtung verlaufen.



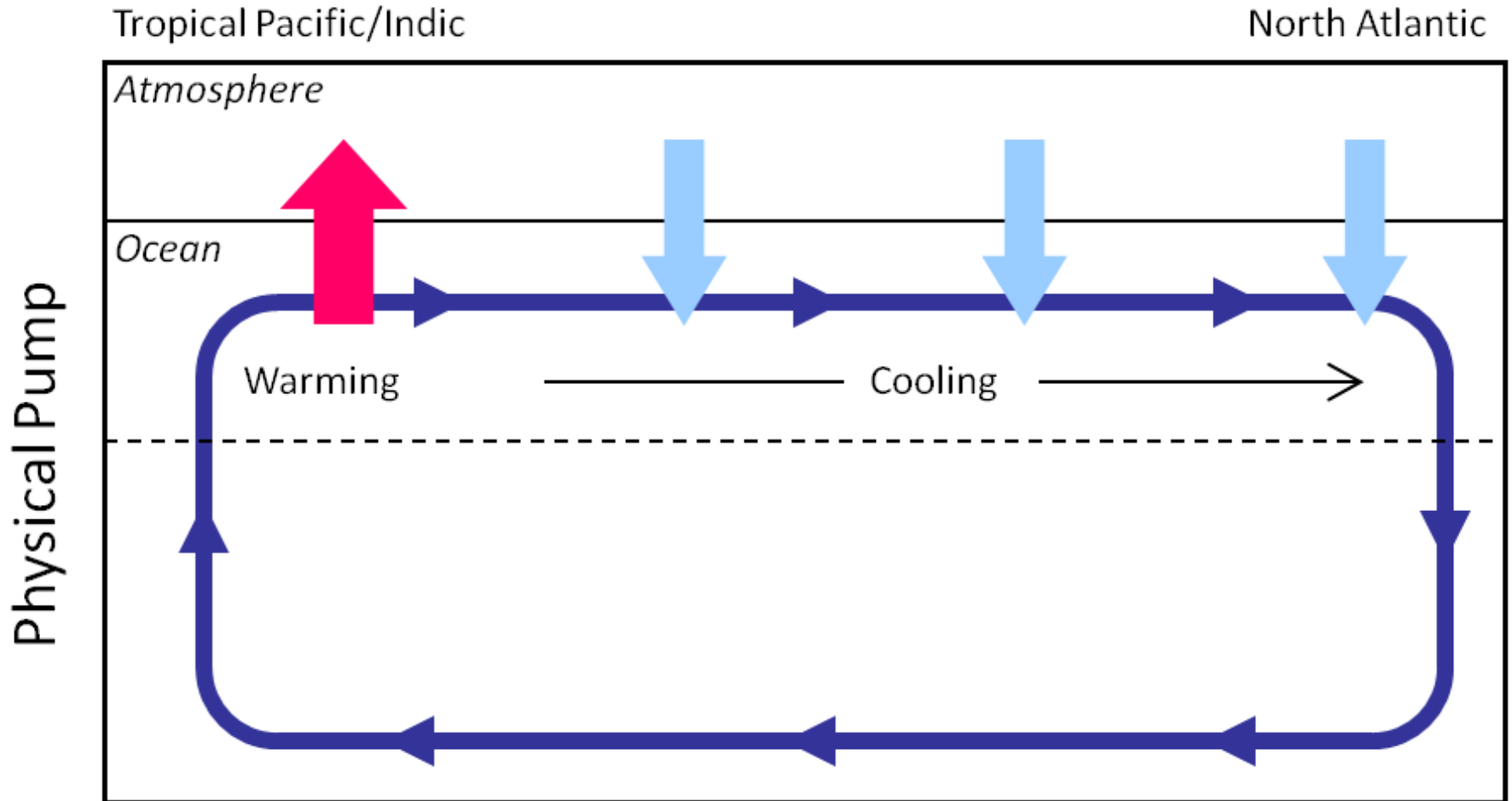
# Sea Surface Temperature



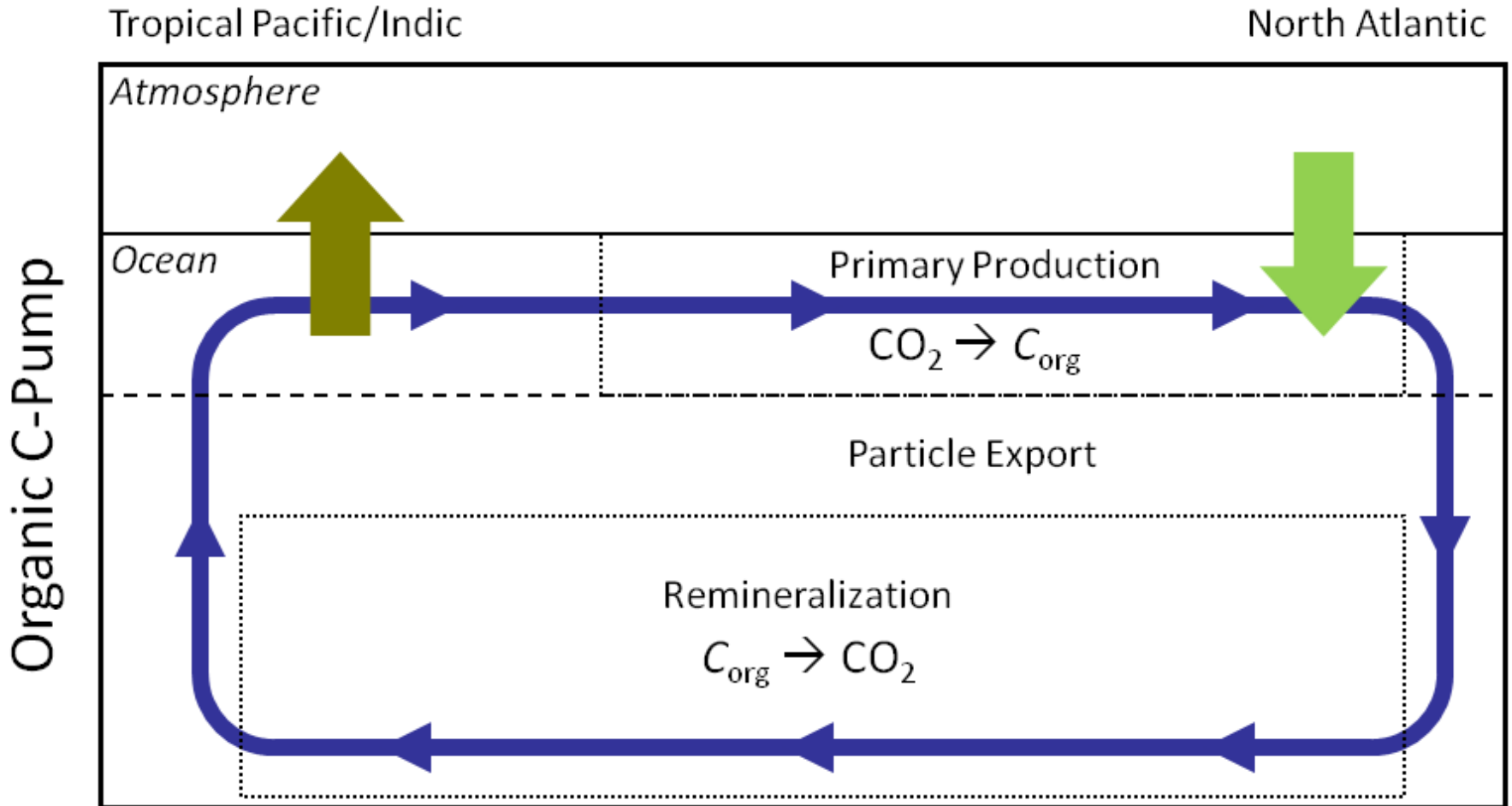
Degrees Centigrade



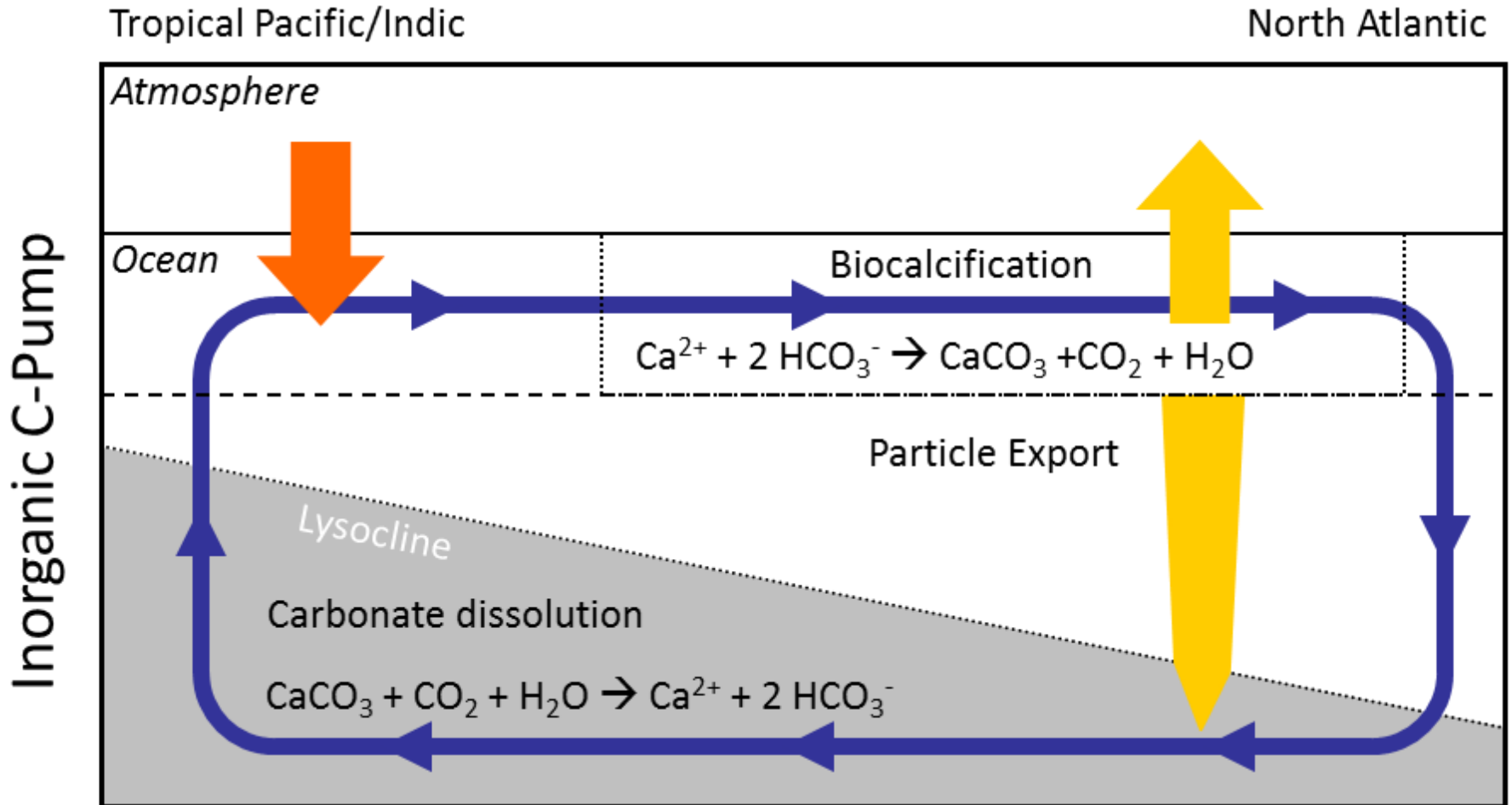
# Physikalische Kohlenstoffpumpe (Löslichkeits-Pumpe)



# Organische Kohlenstoffpumpe (Biologische-Pumpe)

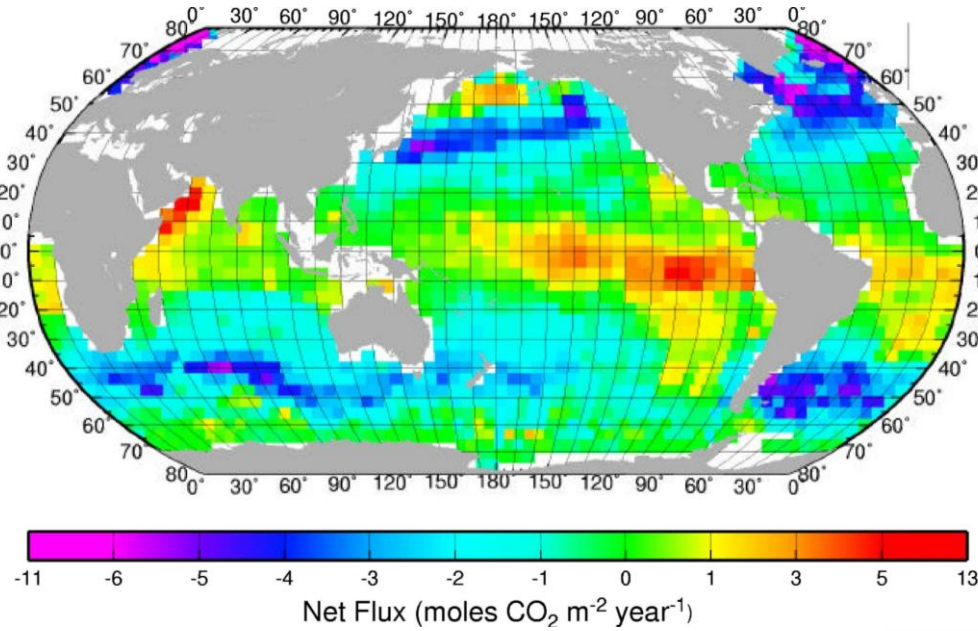


# Anorganische Kohlenstoffpumpe



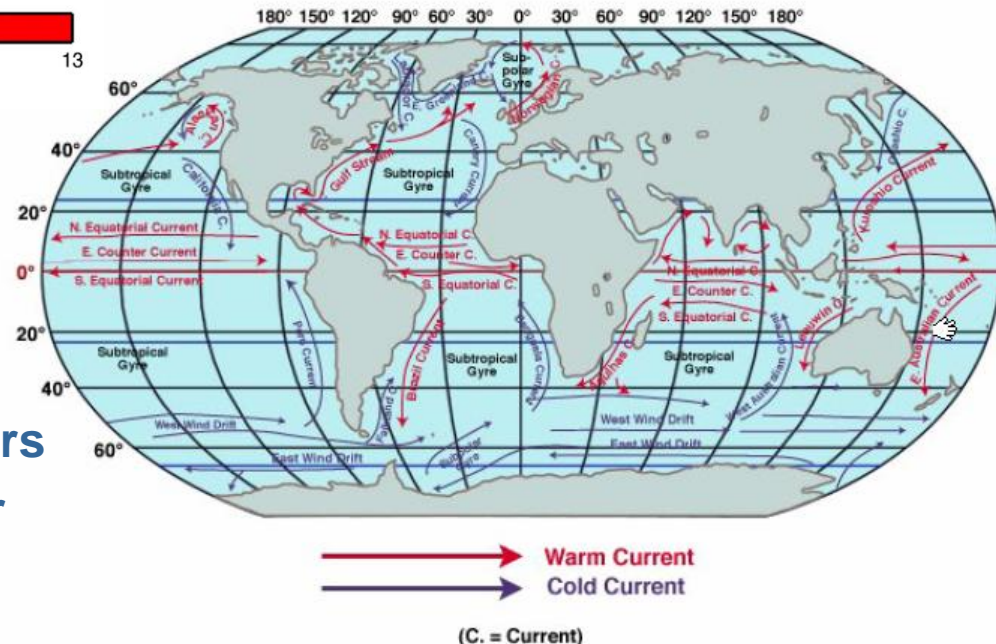
## Air-Sea CO<sub>2</sub> Fluss

Durchschnittlicher Air-Sea CO<sub>2</sub> Fluss im Jahresmittel



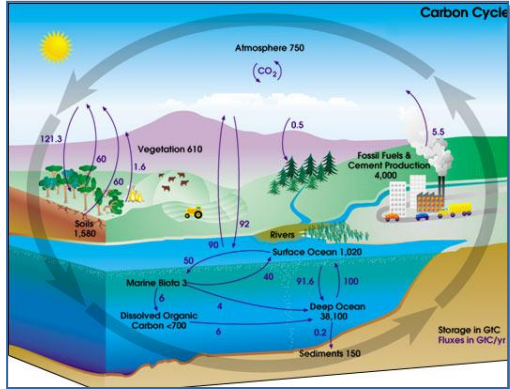
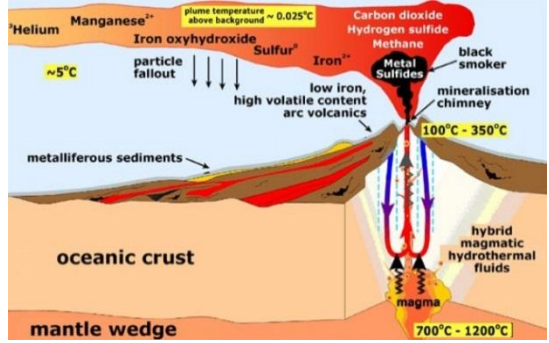
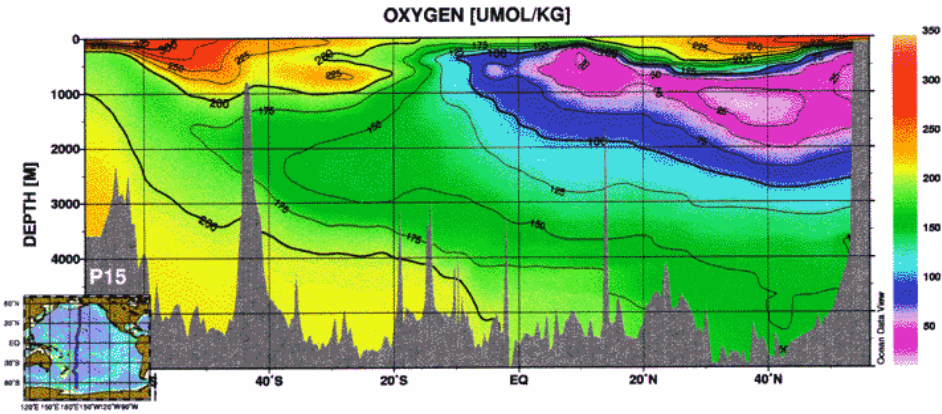
Beeinflusst durch die verschiedenen Pumpen

- Upwelling CO<sub>2</sub> reichen Tiefenwassers
- Einfluss der Oberflächentemperatur



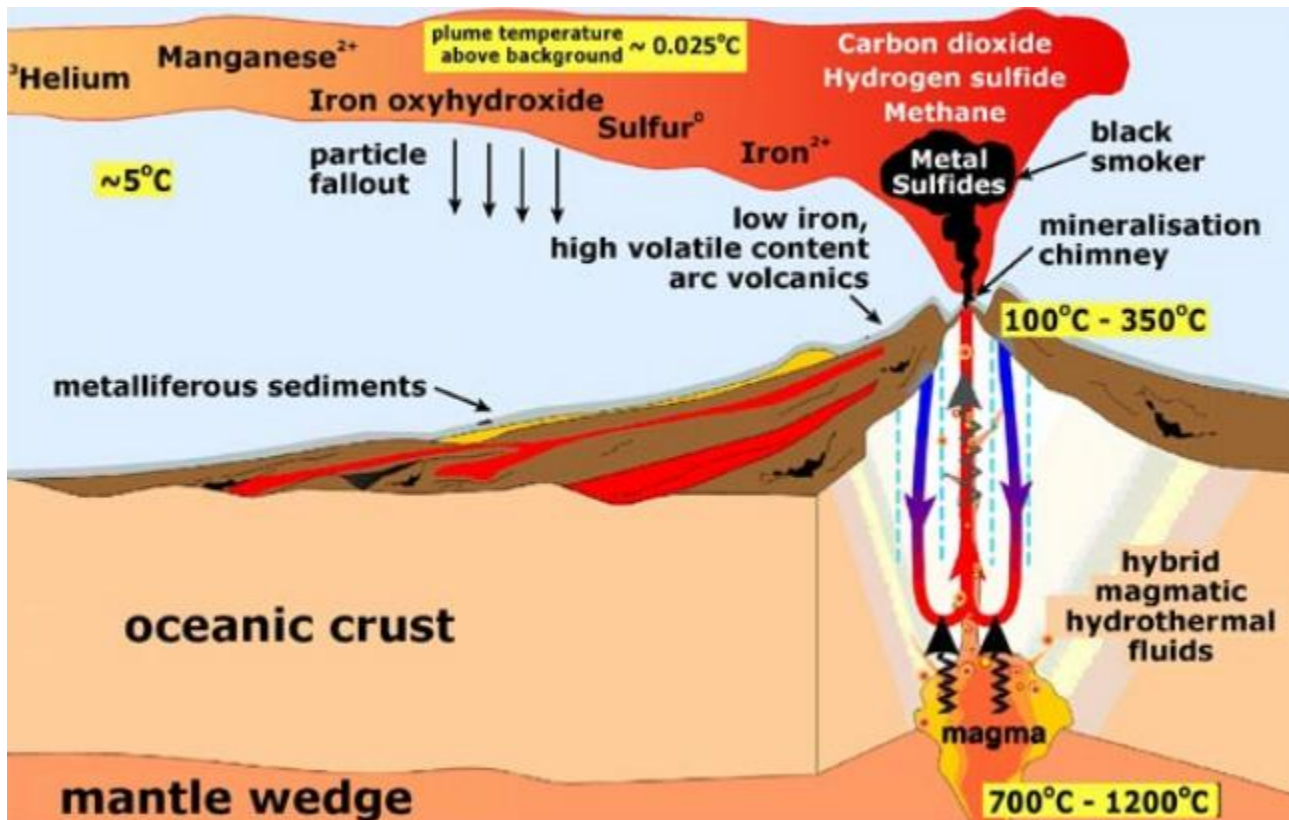
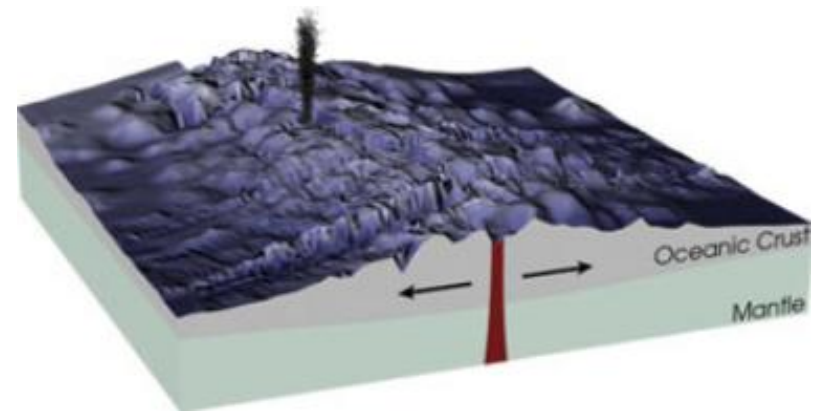
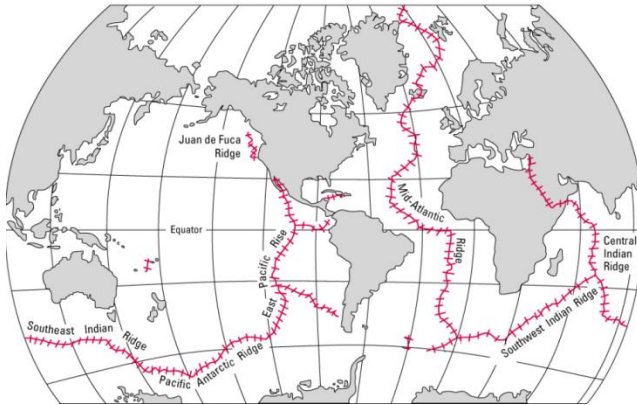
# Gas im wässrigen Medium

- „Einfache“ schwerlösliche Gase
- Henrysches Gesetz und Abweichungen
- Beispiel Sauerstoff
- Rückkopplungen im Meer
- Kohlenstoffkreislauf – CO<sub>2</sub>
- Kohlenstoffpumpen im Meer
- Gasfreisetzungen im Meer
- Lake Nyos

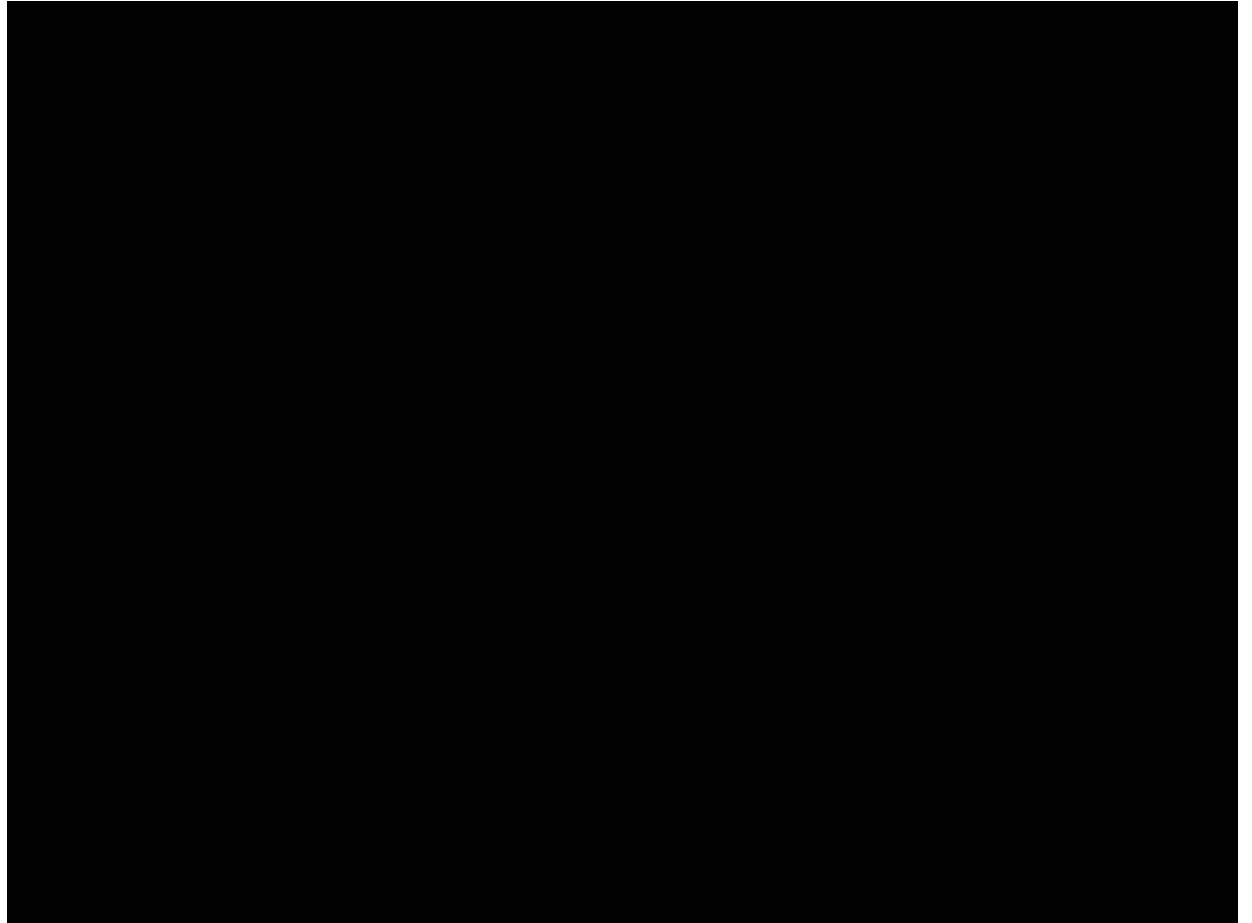
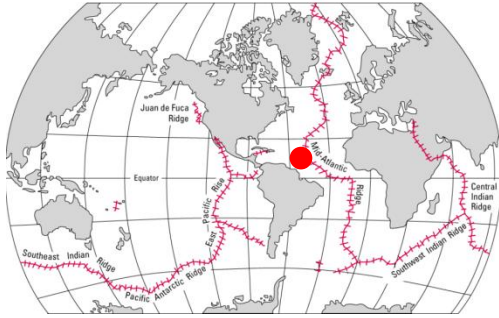




# Gasfreisetzung aus hydrothermalen Systeme

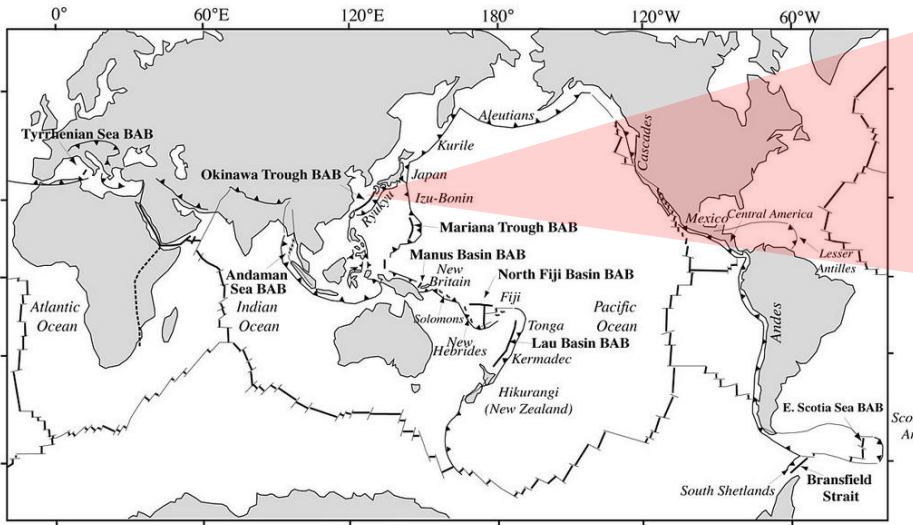


# Gasfreisetzung aus hydrothermalen Systeme

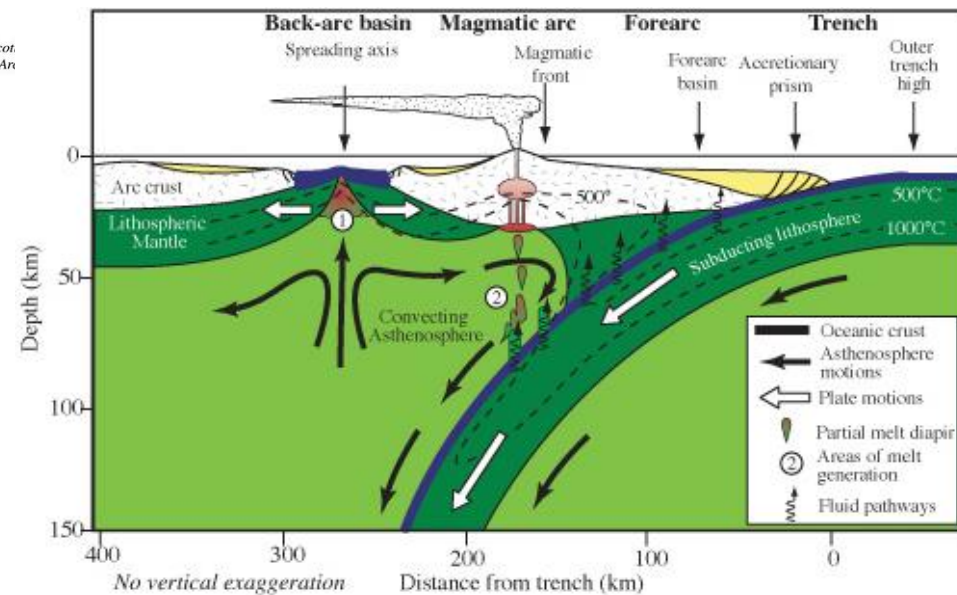
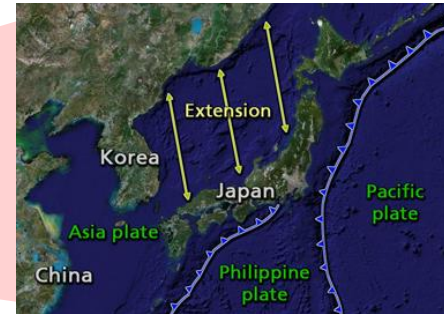


## Okinawa Trog

- Untersuchung von flüssig CO<sub>2</sub>-Freisetzung, Ostchinesisches Meer
- Natürliche „kalte“ hydrothermale CO<sub>2</sub> Austritte in 1200 bis 1600 m Wassertiefe



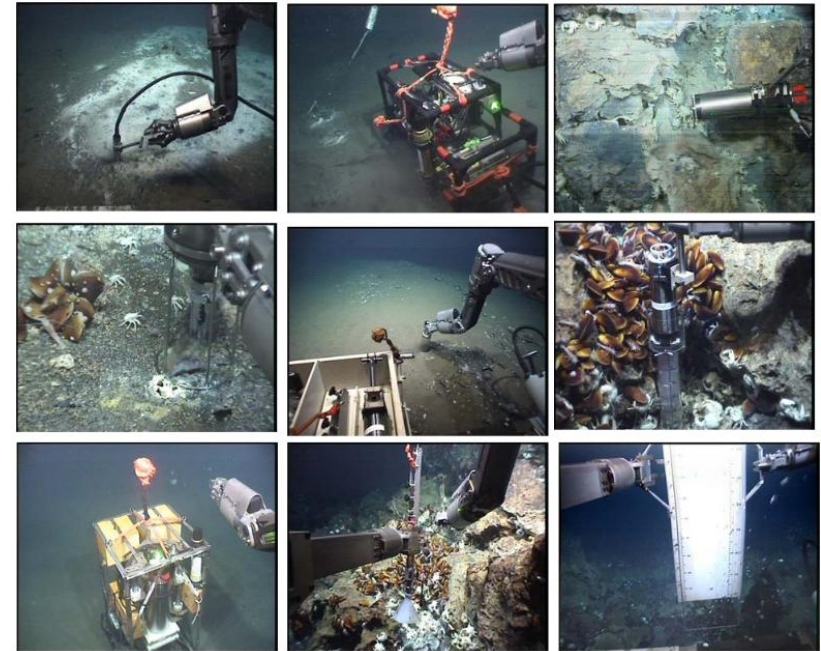
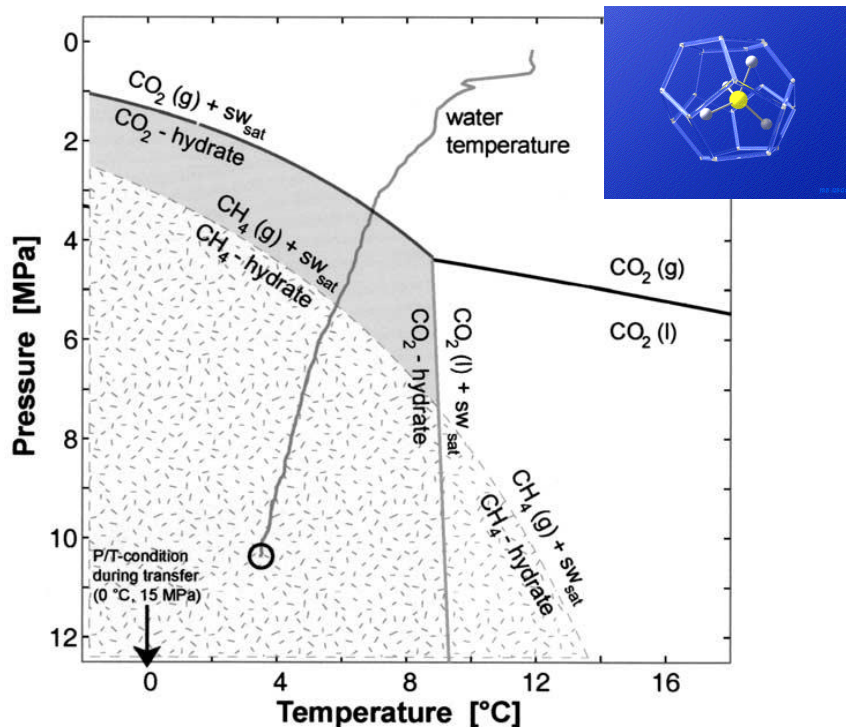
Active Back-Arc Basins (BAB) of the World





## Okinawa Trog

- Dichte des Wasser erhöht sich durch Lösung von  $\text{CO}_2$ . Bildung von  $\text{CO}_2$  „Seen“
- Bildung von  $\text{CO}_2$ -Gashydraten an der Sediment-Wasser Grenze
- Saurer Charakter – Freisetzung von Schwermetallen
- Untersuchung der Auswirkung von  $\text{CO}_2$  Deponierung und deren Auswirkungen auf die Fauna, Sedimente und den Wasserkörper







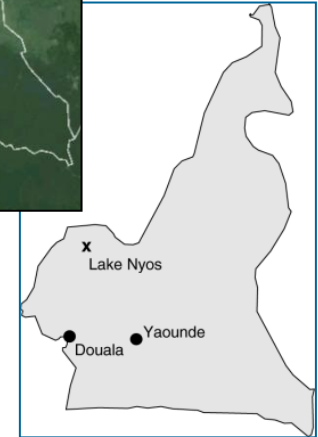


## Lake Nyos

- Kratersee im NW Kameruns mit einer max. Wassertiefe von 210 m

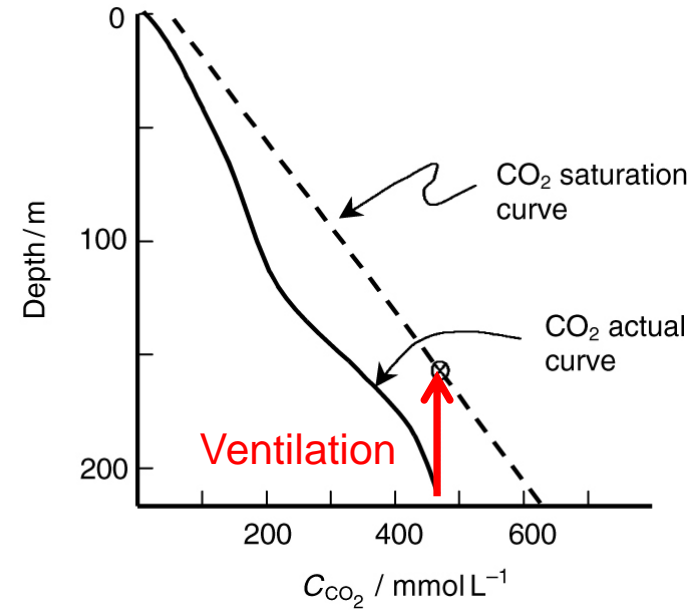
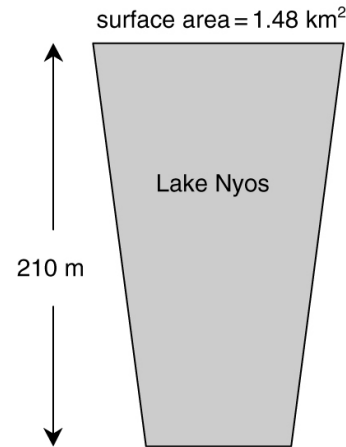
## Was ist geschehen?

- Am 7. August 1986 starke Geräusentwicklung und Erscheinen einer weißlichen Wolke
- Bildung mehrerer Wasserfontänen
- Bevölkerung in der Umgebung bewusstlos, 1700 Tote, ebenso Großteil des Viehbestandes
- Mehr als 240.000 t CO<sub>2</sub> spontan entwichen > Wasserstand sank um 1 m



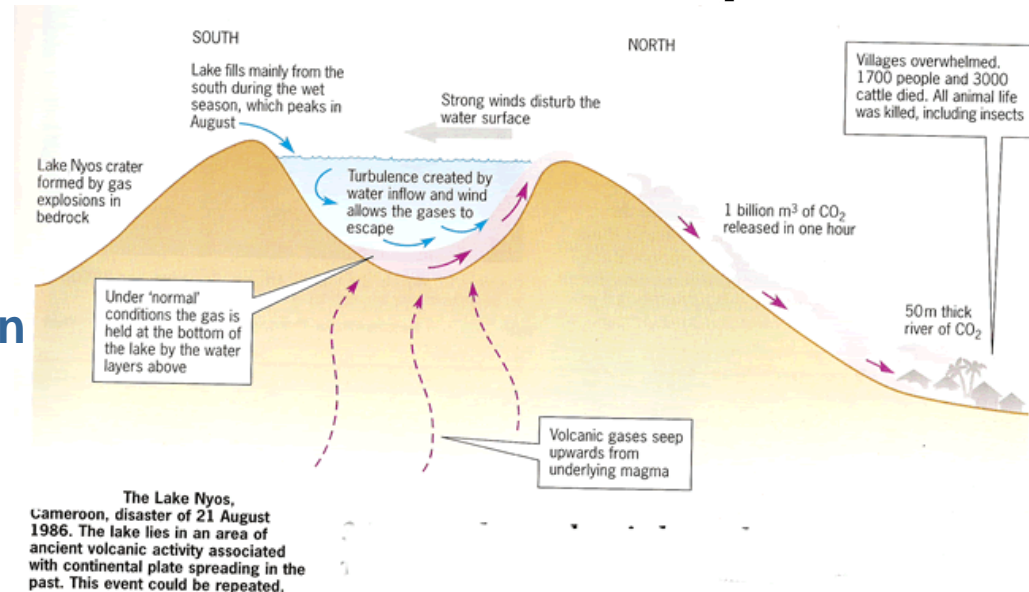
## Hintergrund

- Lokation auf Störungszone mit aktivem Vulkanismus
- CO<sub>2</sub>-Emission in den See über Vents mit  $\sim 10 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1}$
- Kapazität von etwa  $1.5 \text{ km}^3$  wenn überall gesättigt (sat. 20 yr)



## Wie kam es zur CO<sub>2</sub>-Freisetzung?

- Konvektion durch vulkanische Aktivität (Beben, Temperatur), Konvektion (Wind), kalte Niederschläge (Dichte)
- Übersättigung führte zu Entgasung, die weiteres Umwälzen bewirkte (Auftrieb)





### Heute Projekt zur kontinuierlichen Entgasung des Sees

The degassing of the lake has been a co-operative project funded by the US Office of Foreign Disaster Assistance, the French Embassy and Cameroonian government. Polyethylene tubes with an internal diameter of 14.5 centimetres were soldered together and lowered to the base of the lake at a depth of about 205 metres. Remote valves were then opened causing water to begin rising up the column, at which point it began degassing, rising faster and sucking more up behind it. The end result, a powerful 50 metre plume of soda water spraying above the peaceful surface of lake Nyos on January 30th 2001.

