

Leichtflüchtige Kohlenwasserstoffe
im Arabischen Meer
– Verteilung, Genese und Bilanzierung

vorgelegt von

Nikolai Delling

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften am Fachbereich
Geowissenschaften
der Universität Hamburg

Hamburg, im November 2002

**Als Dissertation angenommen vom Fachbereich Geowissenschaften der Universität
Hamburg auf Grund der Gutachten
von Prof. Dr. W. Michaelis
und Dr. R. Seifert**

Hamburg, den 29. November 2002

**Prof. Dr. U. Bismayer
Dekan
des Fachbereichs Geowissenschaften**

Inhalt

1	Einleitung.....	1
1.1	Zielsetzung	2
2	Methodik.....	4
2.1	Probennahme	4
2.2	C ₁ –C ₃ -Kohlenwasserstoffe	5
2.3	Verhältnis der stabilen Kohlenstoffisotope von Methan	8
2.4	Gelöster organischer Kohlenstoff	9
2.5	Partikulärer organischer Kohlenstoff	9
2.6	Chlorophyll a	10
2.7	Physikalische Parameter der Wassersäule	10
3	Untersuchungsgebiet.....	11
3.1	Topographie	11
3.2	Windverhältnisse	12
3.3	Oberflächenzirkulation	13
3.4	Auftrieb	16
3.5	Thermohaline Zirkulation	17
3.6	Wassermassen	17
4	Quellen und Senken von C₁–C₃-Kohlenwasserstoffen.....	21
4.1	Bildungsmechanismen und Charakterisierung von C ₁ –C ₃ -Kohlenwasserstoffen	21
4.2	C ₁ –C ₃ -Kohlenwasserstoffe in der Atmosphäre	26
4.3	C ₁ –C ₃ -Kohlenwasserstoffe im marinen Milieu	36
4.4	Berechnung des Gasaustausches zwischen Ozean und Atmosphäre	42
5	Ergebnisse.....	47
5.1	Fahrt- und Stationsübersicht	47
5.2	Methankonzentrationen	49
5.3	Verhältnisse der stabilen Kohlenstoffisotope des Methans	54
5.4	Ethan- und Propankonzentrationen	56
5.5	Ethen- und Propenkonzentrationen	66
5.6	Gasautausch der C ₁ –C ₃ -Kohlenwasserstoffe zwischen dem Arabischen Meer und der Atmosphäre	74
5.7	Konzentrationen des gelösten organischen Kohlenstoffes	82
5.8	Konzentrationen des partikulären organischen Kohlenstoffes	83
5.9	Chlorophyll a-Konzentrationen	85
6	Diskussion	88
6.1	Vergleich zwischen den C ₁ –C ₃ -Kohlenwasserstoffen	88
6.2	Methan	90
6.2.1	Jahres- und tageszeitliche Variabilität der Methankonzentrationen	90
6.2.2	Abhängigkeit der Konzentration und der Kohlenstoffisotopensignatur des Methans von physikalischen und biologischen Prozessen	91
6.2.3	Auswirkungen der Methanumsetzungsprozesse auf die Konzentration und die Kohlenstoffisotopensignatur des Methans	101
6.2.4	Modell zur Methanbilanzierung im Arabischen Meer	107
6.2.5	Ausblick auf die Rolle des Ozeans im globalen Methanhaushalt der Atmosphäre	120
6.3	Ethan und Propan	122
6.3.1	Jahres- und tageszeitliche Variabilität der Ethan- und Propankonzentrationen	122
6.3.2	Abhängigkeit der Ethan- und Propankonzentrationen von physikalischen und biologischen Prozessen	123
6.3.3	Emissionsraten von Ethan und Propan in verschiedenen Ozeanregionen	125
6.4	Ethen und Propen	126
6.4.1	Jahres- und tageszeitliche Variabilität der Ethen- und Propenkonzentrationen	126
6.4.2	Abhängigkeit der Ethen- und Propenkonzentrationen von physikalischen und biologischen Prozessen	127
6.4.3	Emissionsraten von Ethen und Propen in verschiedenen Ozeanregionen	129
7	Zusammenfassung.....	131
8	Literaturverzeichnis.....	133
	Anhang: Stationsliste, Messergebnisse, Wetterdaten, Emissionen und Modelldaten	

Abkürzungsverzeichnis

α	isotopischer Fraktionierungsfaktor bei der Methanoxidation
β	Löslichkeitskonstante eines Gases
δ	Dichte
$\delta^{13}\text{CH}_4$	$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Verhältnis vom Kohlenstoff des Methans in ‰: $\delta^{13}\text{C} = [(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{Probe}} - (^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{Std}}] / (^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{Std}} \cdot 1000$
δD	D/H-Verhältnis vom Wasserstoff des Methans in ‰: $\delta\text{D} = [(D/H)_{\text{Probe}} - (D/H)_{\text{Std}}] / (D/H)_{\text{Std}} \cdot 1000$
ν	kinematische Viskosität
θ	potentielle Temperatur
σ	Dichte ($\delta - 1000 = \sigma$)
Δ	Differenz
a	Jahr (annum)
f	Fraktion des verbliebenen Stoffes nach verbrauchendem Prozess
hPa	Hektopascal
k	Transferkoeffizient, Transfergeschwindigkeit, Gasaustauschkoeffizient
p	Partialdruck
ppbv	milliardstel Volumenanteil (parts per billion by volume)
ppmv	millionstel Volumenanteil (parts per million by volume)
s	horizontale Entfernung
t	Temperatur in °C
ν	dynamische Viskosität
x	Molenbruch
z	vertikale Entfernung
AF	Assoziationsfaktor
ASHSW	Arabian Sea High Salinity Water
ASSM	Arabian Sea Subsurface Salinity Minimum
BBW	Bay of Bengal Water
C_{2+}	C_2 – C_5 -Kohlenwasserstoffe
C_{eq}	Gleichgewichtskonzentration eines Gases im Wasser hinsichtlich der Atmosphäre
C_{mess}	gemessene Konzentration
Chl. a	Chlorophyll a
CHN-Analysator	Kohlenstoff-, Wasserstoff-, Stickstoff-Analysator
CTD	Sonde zur Messung von Salzgehalt, Temperatur und Tiefe
D	Diffusionskonstante
DOC	gelöster organischer Kohlenstoff
ESW	Equatorial Surface Water
F	Netto-Gasfluss über eine Grenze
H	Henrykonstante
IOEW	Indian Ocean Equatorial Water
IR-Detektor	Infrarot-Detektor
ITCZ	Intertropische Konvergenzzone
JGOFS	Joint Global Ocean Flux Study
K	Konzentration
LM-86	Gasaustauschmodell nach LISS und MERLIVAT (1986)
M	Molekularmasse
N, S, W, E	Himmelsrichtungen Nord, Süd, West, Ost
NMHC	Kohlenwasserstoffe außer Methan (non methane hydrocarbons)
Ox	Oxidation
P	Gesamtgasdruck
Pr	Produktion
PGW	Persian Gulf Water
POC	partikulärer organischer Kohlenstoff
Q	Menge
R	$^{13}\text{CH}_4/^{12}\text{CH}_4$ -Verhältnis, $R_{\text{Std}} = 0,0112372$
RS	relative Sättigung (in ‰) eines Gases im Wasser hinsichtlich C_{eq}
RSW	Red Sea Water
S	Salzgehalt (dimensionslos)
Sc	Schmidtzahl
Std	Standard
T	Temperatur in °K
V	Molekularvolumen eines Gases am Siedepunkt
W-92	Gasaustauschmodell nach WANNINKHOF (1992)
WM-99	Gasaustauschmodell nach WANNINKHOF und MCGILLIS (1999)

1 Einleitung

Das globale Klima ist in den letzten Jahrzehnten zu einem zentralen Thema von Wissenschaft und Politik geworden. Es wird maßgeblich durch den natürlichen Treibhauseffekt gesteuert, der die Rückstrahlung der solaren Wärmeenergie stark reduziert. Dies führt zu einer Erhöhung der Durchschnittstemperatur auf der Erdoberfläche von -19°C auf derzeit 14°C (FOLLAND *et al.*, 2001). Die dafür hauptsächlich verantwortlichen Treibhausgase sind, nach ihrer Bedeutung geordnet, Wasserdampf, Kohlendioxid, leichtflüchtige und halogenierte Kohlenwasserstoffe, Ozon und Distickstoffoxid. Seit Beginn der Industrialisierung wird der natürliche Treibhauseffekt aufgrund anthropogener Emissionen von Treibhausgasen durch die Förderung und Nutzung fossiler Brennstoffe, die Produktion von halogenierten Kohlenwasserstoffen, die Vernichtung von tropischem Regenwald und die Landwirtschaft erheblich verstärkt.

Eine wichtige Rolle für die globalen Kreisläufe klimarelevanter Gase spielt der Ozean. Um eine Vorstellung über die Funktion des Ozeans im Klimahaushalt der Erde zu erhalten, ist es zunächst wichtig, die Höhe der ozeanischen Quellen bzw. Senken der klimarelevanten Gase zu erfassen. Darüber hinaus ist das Verständnis der Prozesse, die den Ozean zu einer Quelle oder Senke machen, erforderlich. Erst dieses Verständnis ermöglicht die Einschätzung der zukünftigen Rolle des Ozeans und damit verlässliche Klimaprognosen.

Anders als für das wichtige Treibhausgas Kohlendioxid fungiert der Ozean nicht als Senke, sondern als Quelle für die leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffe in der Atmosphäre. Das Oberflächenwasser des Ozeans ist heute im Allgemeinen bezüglich der atmosphärischen Kohlenwasserstoffkonzentrationen übersättigt (z.B. LAMONTAGNE *et al.*, 1974; PLASS-DÜLMER *et al.*, 1993; 1995; SEIFERT *et al.*, 1999b). Diese Übersättigung ist in der Regel auf die biologische *in-situ*-Produktion im oberen Wasserkörper zurückzuführen (z.B. LAMONTAGNE *et al.*, 1973; SCRANTON and BREWER, 1977; TRAGANZA *et al.*, 1979). Gegenwärtig sind weder die Prozesse, die für die Produktion und die Oxidation der Kohlenwasserstoffe im Ozean verantwortlich sind, noch die quantitativen Flüsse der C_2 – C_3 -Kohlenwasserstoffe zwischen Ozean und Atmosphäre hinreichend bekannt.

Die quantitativ bedeutendste Komponente der leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffe im Oberflächenwasser der Ozeane ist Methan. Aus der Zusammenstellung von Literaturdaten über Sättigung und Flussraten von Methan in Oberflächenwässern ist erkennbar, dass die Methanproduktion in Meeresgebieten mit hoher biologischer Aktivität, z.B. in Auftriebsgebieten und Küstenbereichen, tendenziell höher als im offenen, oligotrophen Ozean ist. Abiologische Prozesse der Methanbildung im marinen, oxischen Oberflächenwasser sind bislang nicht bekannt (BANGE *et al.*, 1994a). Die biologische Methanbildung wird im Wesentlichen auf die Aktivität strikt anaerober methanogener Bakterien zurückgeführt. In der oxischen Wassersäule des Ozeans sind die für diese Bakterien geeigneten Bedingungen vermutlich in Verdauungstrakten des Zooplanktons, in abgestorbener, partikulärer Biomasse, in organischen Makromolekülen und in Kotpillen gegeben (z.B. SIEBURTH, 1987; KARL and TILBROOK, 1994; DE ANGELIS and LEE, 1994).

Die Charakterisierung der genetischen Quellen und der postgenetischen Vorgänge wie Mischung und Oxidation kann durch die Kenntnis der Zusammensetzung der stabilen Kohlenstoffisotope des Methans erheblich erleichtert werden (FABER *et al.*, 1994b). Besonders wünschenswert ist die Ermittlung der Raten der Methanoxidation und -produktion. Sie sind wichtige Faktoren z.B. für

die Einschätzung der künftigen Rolle des Ozeans bei weiter steigenden Methankonzentrationen in der Atmosphäre. Auch die Freisetzung von Methan in größeren Tiefen (z.B. hydrothermale Quellen und Methanhydrate) und deren mögliche Klimarelevanz ist u.a. abhängig von der Oxidationsrate auf dem Weg an die Wasseroberfläche. Bisher gilt die Methanoxidation als sehr langsamer Prozess, der zu hohen Umsatzzeiten des Methans von 5 bis > 100 Jahren führt (WARD *et al.*, 1987; JONES, 1991; JONES and AMADOR, 1993; RHEDER *et al.*, 1999; VALENTINE *et al.*, 2001).

In jüngerer Zeit gewinnen die leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffe außer Methan (NMHC = non methane hydrocarbons), trotz ihrer relativ geringen Konzentrationen in der Atmosphäre und im Ozeanwasser, zunehmend an Interesse. Die NMHC, insbesondere die Alkene, haben in der Atmosphäre aufgrund ihrer hohen Reaktivität wesentlich kürzere Verweilzeiten als Methan und nehmen an vielen photochemischen Reaktionen teil (DONAHUE and PRINN, 1990). Die photochemische Oxidation der NMHC in der marinen Atmosphäre durch OH-Radikale kann zu einer Reduzierung der OH-Konzentrationen führen (LIU *et al.*, 1989) sowie das Budget von Ozon erheblich beeinflussen (RUDOLPH *et al.*, 1989).

Während die Senken der NMHC relativ gut bekannt sind, ist das Wissen über die Quellen von NMHC in der marinen Atmosphäre noch sehr begrenzt. Neben dem Transport durch Luftmassen kontinentalen Ursprungs kommen nur Emissionen aus dem Ozean als Quelle in Frage. Oberflächennahe Wasserkörper sind im marinen Bereich gegenüber der Atmosphäre an NMHC übersättigt und stellen demnach eine Quelle für die Atmosphäre dar (BONSANG *et al.*, 1988; DONAHUE and PRINN, 1990; PLASS-DÜLMER *et al.*, 1993).

Bisher ist sehr wenig über die Verteilung und die Bildung der NMHC in der Wassersäule bekannt. Im Allgemeinen wird eine Beziehung zwischen der Produktion und der biologischen Aktivität vermutet (WILSON *et al.*, 1970; LAMONTAGNE *et al.*, 1974; MCKAY *et al.*, 1996). Diese Zusammenhänge würden entsprechend den biologischen Verhältnissen starke räumliche und zeitliche Variationen der Verteilungen der NMHC-Konzentrationen zeigen.

Das Arabische Meer ist mit seinen Auftriebsgebieten vor der omanischen Küste und den hochproduktiven Zonen im Norden als auch mit den oligotrophen Bereichen im zentralen und südlichen Teil hervorragend für die Untersuchung der leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffe im marinen Milieu geeignet. Es konnte ein umfangreicher Datensatz durch die Teilnahme an den Forschungsfahrten M33/1 im September/Okttober 1995, SO117 im März 1997 und SO119 im Mai 1997 erarbeitet werden, die im Rahmen des internationalen JGOFS-Programms (Joint Global Ocean Flux Study) stattfanden.

1.1 Zielsetzung

Auf der Basis des oben genannten Datensatzes, der neben den im Vordergrund stehenden Konzentrationsverteilungen der leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffe und den Signaturen der stabilen Kohlenstoffisotope von Methan auch physikalische und biologische Parameter wie die Temperatur, die Salinität, den partikulären organischen Kohlenstoff, den gelösten organischen Kohlenstoff und das Chlorophyll a enthält, hat diese Arbeit folgende Ziele:

- die räumliche und zeitliche Variabilität der C₁–C₃-Kohlenwasserstoffkonzentrationen im Arabischen Meer zu erfassen,

- die möglichen biologischen und physikalischen Steuerungsmechanismen der C_1 – C_3 -Kohlenwasserstoffbildung aufzuzeigen,
- die ozeanischen Emissionen der leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffe in die Atmosphäre zu bestimmen, die insbesondere für die NMHC-Emissionen noch sehr ungenau sind.

Das zentrale Thema dieser Arbeit ist die Bestimmung der Produktions- und Oxidationsraten von Methan im oberen Wasserkörper (bis 800 m Tiefe) des Arabischen Meeres. Mit Hilfe eines Modells zur Methanbilanzierung sollen die Zusammenhänge zwischen den Bildungsmechanismen des Methans und biologischen Parametern wie z.B. der Zooplanktonverteilung dargestellt werden. Außerdem wird die Relevanz der Methanoxidation im oberen Wasserkörper genauer untersucht. Unter Berücksichtigung der Oxidationskapazität wird der Frage nach der zukünftigen Rolle des Ozeans im globalen Methanhaushalt in Abhängigkeit von der atmosphärischen Methankonzentration nachgegangen.

2 Methodik

2.1 Probennahme

Die Entnahme der Wasserproben erfolgte mit einem Kranzwasserschöpfer kombiniert mit einer CTD-Sonde (SEABIRD SBE 911). An dem Kranz befanden sich bis zu 24 Niskin-Schöpfer (10 L), die elektromechanisch geschlossen wurden.

Zur Bestimmung von gelösten Kohlenwasserstoffen wurden die Wasserproben aus den Schöpfern in gasdichte Glasflaschen (600 mL) abgefüllt. Dabei wurde darauf geachtet, dass keine Gasblasen in die Probenflasche gelangten, um eine Kontamination mit Luft auszuschließen. Die Proben lagerten bis zur Analyse bei 4°C für maximal 24 Stunden.

Zur Extraktion mittels der Vakuum-Ultraschall-Methode (SCHMITT *et al.*, 1991) wurden die Wasserproben in gasdichte Glasflaschen (1100 mL) überführt. Die Deckel der Flaschen haben zwei Durchführungen, durch die ein zentrales Rohr innen plan mit dem Deckel abschließt, und ein äußeres Rohr, dass bis an den Boden der Flasche reicht. Bei der Probennahme wurde das Wasser über das äußere Rohr solange in die Flasche geleitet, bis aus dem zentralen Rohr Wasser blasenfrei austrat und in der Flasche keine Luftblasen mehr zu erkennen waren.

Die Hochvakuumpumpe evakuierte das Entgasungsvolumen (mit integrierter Bürette) (Abb. 2.1). Ein der Pumpe vorgeschalteter Wasserabscheider (Silicagel) diente dem Schutz vor Feuchtigkeit. Zur Entgasung wurde die Probenflasche in das auf 30°C beheizte Ultraschallbad gestellt und mit der Extraktionseinheit verbunden. Gleichzeitig wurde die Verbindung zum Wasserabscheider abgeklemmt, und das Ultraschallbad zur Unterstützung der Entgasung durch Ultraschallenergie (SCHMITT *et al.*, 1991) eingeschaltet. Nach drei Minuten Entgasung komprimierte die entgaste Sperrflüssigkeit durch Abklemmen der Verbindung zur Probenflasche und Öffnen der Klemme zur Sperrflüssigkeit das Gas im Entgasungsvolumen auf annähernd atmosphärischen Druck. Mit einer Doppelnadel konnte nun das Gas in eine evakuierte Probenflasche (20 mL) überführt werden. Dieser Vorgang diente der späteren Bestimmung der Signaturen der stabilen Kohlenstoffisotope von Methan im Labor der Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR) in Hannover bei der Arbeitsgruppe FABER.

Die Probennahme für die Analyse des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC) erfolgte in Glasflaschen (100 mL). Direkt nach der Gewinnung wurden alle Proben an Bord über gereinigte GF/F-Glasfaserfilter (Ø 2,5 cm, WHATMAN International, UK) filtriert (max. Unterdruck 150 mbar), in gereinigte Spießampullen (20 mL) überführt, mit 10%-iger Phosphorsäure (1 mL) angesäuert, verschweißt und bei 4°C in der Dunkelheit gelagert. Die Reinigung der GF/F-Glasfaserfilter und der Spießampullen erfolgte durch fünfstündiges Ausglühen bei 550°C. Die Zugabe der Phosphorsäure dient der biologischen Fixierung und der Erniedrigung des pH-Wertes auf pH 2 und überführt somit die HCO_3^- und CO_3^{2-} -Ionen zu CO_2 .

Die Wasserproben für die Filtration von partikulärem organischen Kohlenstoff (POC) und Chlorophyll a (Chl.a) wurde zunächst in PE-Kanistern (10 L) aufgenommen und anschließend über gereinigte GF/F-Glasfaserfilter (Ø 4,7 cm, WHATMAN International, UK) filtriert. Die filtrierte Wassermenge variierte zwischen 2 und 10 L. Die Filtration erfolgte mit Hilfe einer Filtrationsapparatur bestehend aus Filternutsche (Ø innen 3,8 cm), Glasgefäß und einer Membran-Vakuumpumpe. Der Unterdruck während der Filtration betrug maximal 300 mbar (für die Gewinnung des POC) bzw. 150 mbar (für die Gewinnung des Chl.a). Die Filter für die POC-

Analytik wurden gewaschen, bei 40°C getrocknet und in der Dunkelheit aufbewahrt. Die Filter für die Chl. a-Analyse wurden im Tiefkühlschrank bei -40°C gelagert.

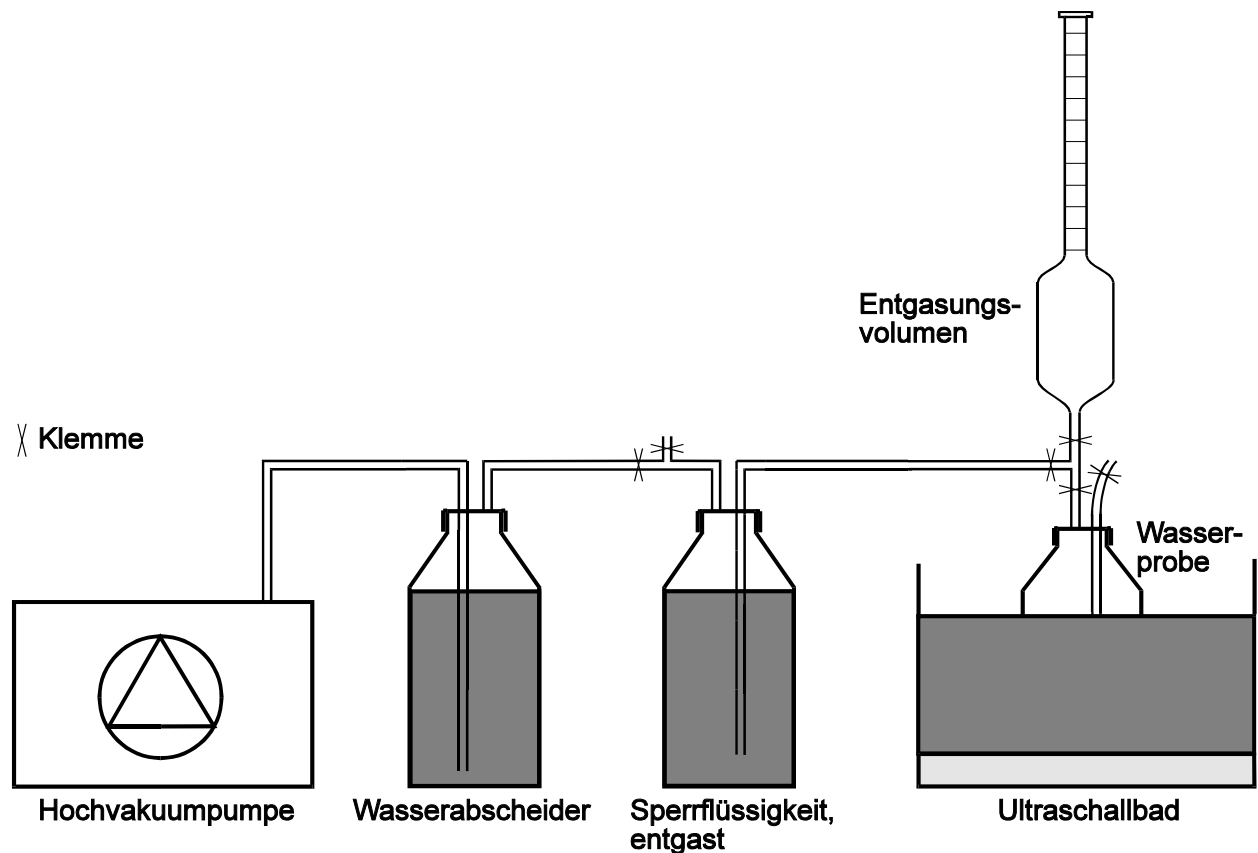


Abb. 2.1: Schema der Apparatur zur Entgasung von Wasserproben mittels Vakuum-Ultraschall-Extraktion

2.2 C₁–C₃-Kohlenwasserstoffe

Zur Bestimmung der gelösten leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffe (C₁-C₃) wird ein nach SWINNERTON und LINNENBOM (1967) vom Arbeitskreis MICHAELIS (Institut für Biogeochemie und Meereschemie, Universität Hamburg) modifiziertes Analyseverfahren, das so genannte Purge-and-Trap-Verfahren, angewendet (MICHAELIS *et al.*, 1990; DELLING, 1995). Es besteht im Wesentlichen aus drei Einheiten: (1) der Einfüll- und Extraktionseinheit, (2) dem Adsorptions- und Desorptionssystem und (3) der Detektions- bzw. Analyseneinheit (Abb. 2.2). Die Apparatur hat zwei Kanäle, so dass zwei Proben gleichzeitig gemessen werden können.

Die Einfüll- und Extraktionseinheit besteht aus einem Purgegefäß (600 ml Volumen) und einer Einheit, in die das Meerwasser aus der Probenflasche kontaminationsfrei überführt wird, sowie einer mit Magnesiumperchlorat gefüllten Trockensäule, die Feuchtigkeit aus dem Purgegas entfernt (Abb. 2.2). Allgemein werden je Messung 500 mL Meerwasser eingesetzt.

Das Adsorptions- und Desorptionssystem ist aus zwei Fallen aufgebaut. Eine der Fallen ist mit aktiviertem Aluminiumoxid, die andere mit Aktivkohle gepackt.

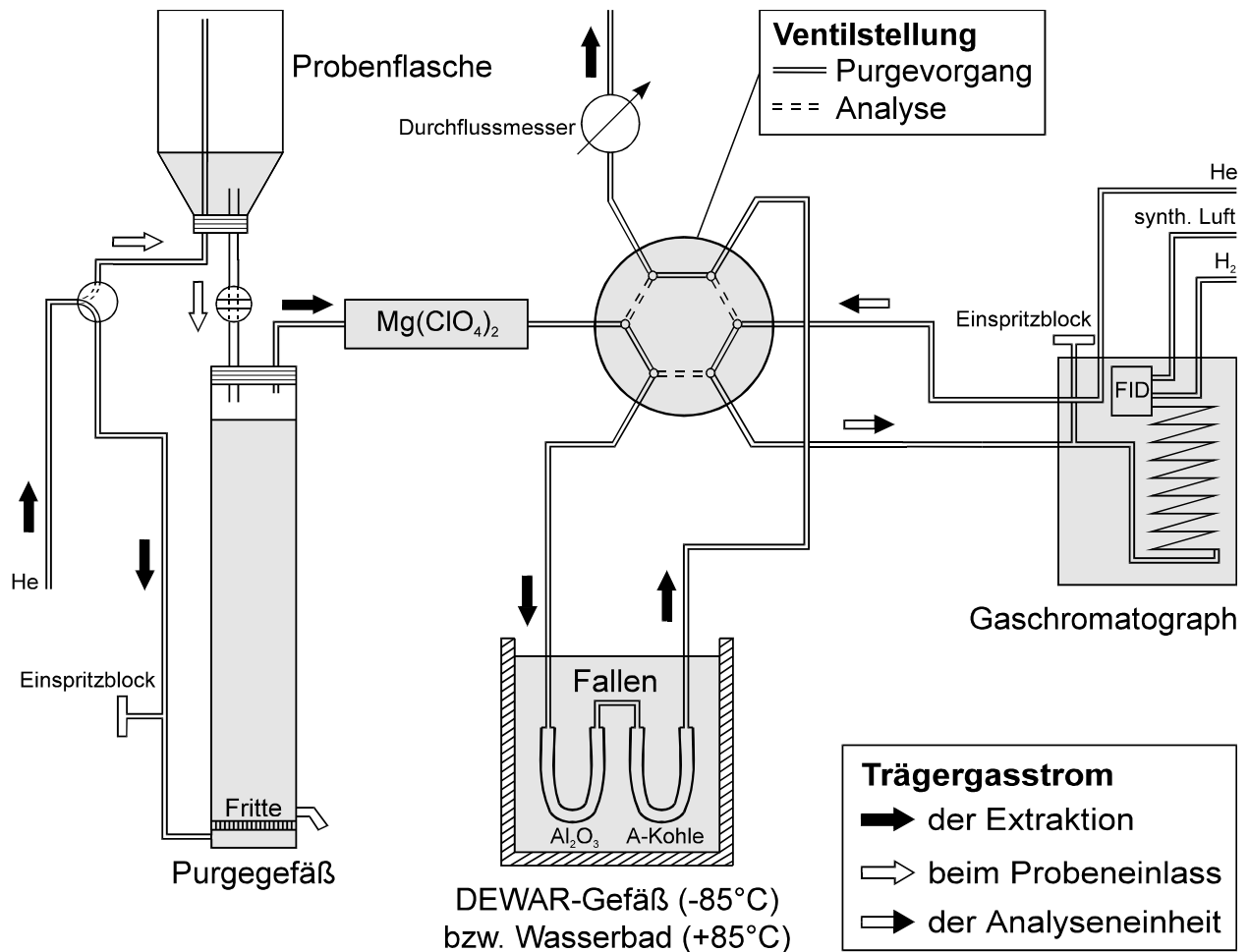


Abb. 2.2: Schema der Apparatur zur Bestimmung und Quantifizierung von leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffen in Seewasserproben

Die Analyseneinheit besteht aus einem Gaschromatographen (CARLO ERBA 6000) mit einem Flammenionisationsdetektor (FID; Arbeitstemperatur 220°C) sowie aus einem Rechner mit Integrationssoftware (CHROMSTAR) zum Aufzeichnen und Quantifizieren der FID-Signale. Im Gaschromatographen befindet sich eine drei Meter lange, mit aktiviertem Aluminiumoxid gepackte Säule. Die Ofentemperatur beträgt 120°C.

Die Messapparatur hat einen Adsorptions- und einen Detektionszyklus. Im Adsorptionszyklus wird eine bestimmte Probenmenge in das Purgegefäß eingeleitet. Die gelösten Kohlenwasserstoffe werden von dem inerten Trägergas aus der Probe aufgenommen und über die mit $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ gefüllte Trockensäule auf die Adsorptionsfallen gespült. Als Trägergas dient Helium 5.0 (LINDE), das über eine mit Aktivkohle gefüllte Falle (-85°C) gereinigt wird. Die Durchflussrate beträgt 40 mL min^{-1} . Die höheren leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffe adsorbieren auf der Al_2O_3 -, Methan auf der Aktivkohlefalle. Während des Trapvorgangs sind die Fallen auf unter -85°C gekühlt. Die Kühlung erfolgt in einem mit Aceton gefüllten Dewargefäß, das ein Kühler (HAAKE EK 100) auf der erforderlichen Temperatur hält.

Nach einer Puredauer von 35 Minuten werden die Fallen in den Detektionszyklus geschaltet und nacheinander im Wasserbad auf mindestens 85°C erwärmt. Zuerst desorbieren die höheren leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffe von der Aluminiumoxidfalle und werden gaschromatographisch aufgetrennt. Danach desorbiert Methan von der Aktivkohlefalle.

Die Eichung der Apparatur erfolgt mit Gasstandards (LINDE Prüfgas, MESSER-GRIESSHEIM Prüfgas) unter Verwendung gasdichter Spritzen. Dabei besteht die Möglichkeit, direkt auf die GC-Säule oder indirekt in die Extraktionseinheit einzuspritzen. Das Einspritzen in die Extraktionseinheit gewährleistet, dass das System über seine volle Länge, mit Ausnahme der Überführung der Probe in das Purgegefäß, geeicht werden kann. Die Reproduzierbarkeit der über die Extraktionseinheit eingespritzten Standards war so gut wie die der direkten. Der Vergleich zwischen den direkt auf die GC-Säule und den über die Extraktionseinheit eingespritzten Standards ergab keine Unterschiede.

Der Nachweisbereich der beschriebenen Methode reicht für Methan von 0,01 bis 100 nmol $\text{CH}_4 \cdot \text{L Meerwasser}^{-1}$ (im Folgenden abgekürzt: nM). Die Nachweisgrenzen der höheren Homologe sind niedriger als die von Methan. Sie betragen für Ethan, Ethen 5 pM und für Propan sowie Propen 2 pM. Der durch Mehrfachbestimmungen ermittelte Messfehler war <5% des Analysenwertes im Konzentrationsbereich über 25 pM und <10% des Analysenwertes im Konzentrationsbereich unter 25 pM.

Das System verhält sich über dem relevanten Messbereich (2 pM - 100 nM C_xH_y) linear. Die Kohlenwasserstoffgehalte aus den gemessenen Probenvolumina werden zur Angabe der Konzentrationen auf 1 Liter umgerechnet.

Ein Teil des aus der Vakuumextraktion gewonnenen Gases (0,5 bis 1,0 mL) kann direkt in einen Gaschromatographen (CARLO ERBA 4200) auf eine mit PORAPAK Q gefüllte Säule aufgespritzt und auf den Gehalt von Methan untersucht werden. Die Eichung erfolgt analog zu der oben genannten Methode. Die Methanmessungen aus der Vakuumextraktion wurden auf der Reise SO117 im März 1997 durchgeführt und mit den Ergebnissen der Methanmessungen aus dem Purge-and-Trap-Verfahren verglichen (Abb. 2.3).

Die 152 Doppelbestimmungen ergeben eine nur mäßige Übereinstimmung ($r^2 = 0,78$). Die aus der Vakuumextraktion ermittelten Werte sind, insbesondere bei Konzentrationen über 4 nM, in der Regel zu niedrig. Dies liegt hauptsächlich an einer schlechten Reproduzierbarkeit der extrahierten Gesamtgasmenge aus der Probe mittels der Vakuumextraktion. Die Gesamtmenge des extrahierten Gases aus der Probe ist eine wichtige Größe bei der Ermittlung der Methankonzentration.

Bei der ersten Extraktion variierte die erhaltene Gasmenge zwischen 60 und 80% am Gesamtgasanteil. Nach der zweiten Extraktion schwankte der bis dorthin erhaltene Gasanteil zwischen 77 und 93%, nach der dritten Extraktion zwischen 85 und 95%. Der Gesamtgasanteil wird dabei durch mehrmaliges Entgasen der Probe ermittelt, bis kein sichtbarer Gasanteil mehr zu extrahieren ist. Dieser Vorgang erforderte bis zu zehn Extraktionen. Die zehnmalige Extraktion erfordert so viel Zeit, dass sie nur selten an Bord ausführbar war. Aus den 25 durchgeführten Gesamtgasextraktionen wurden Mittelwerte für die Entgasungseffizienz gebildet und auf die anderen Proben übertragen. Dies führt bei den oben genannten Schwankungen zu den entsprechend starken Abweichungen gegenüber den Ergebnissen aus dem Purge-and-Trap-Verfahren. Die Messung von in Wasser gelöstem Methan mittels der Vakuumextraktionsmethode sollte daher nur bei hinreichend genauer Bestimmung des extrahierbaren Gesamtgasanteils der Probe vorgenommen werden.

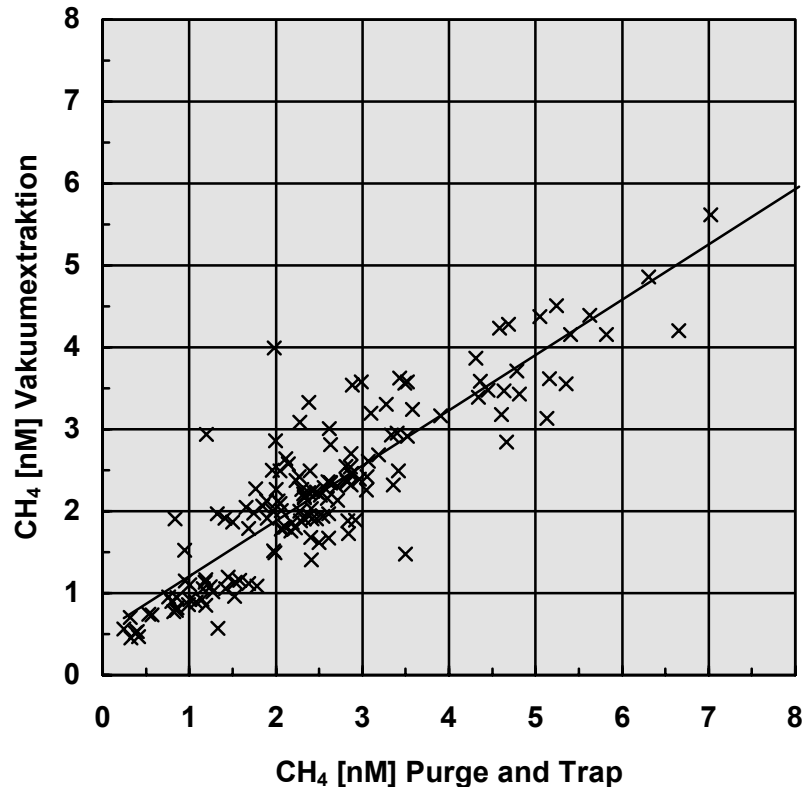


Abb. 2.3: Vergleich der gemessenen Methankonzentrationen zwischen der Methode der Vakuumextraktion und dem Purge-and-Trap-Verfahren

2.3 Verhältnis der stabilen Kohlenstoffisotope von Methan

Für die Messung der Signatur der stabilen Kohlenstoffisotope von Methan stand mir bei der BGR ein GCIRMS-System (gas chromatography isotope ratio mass spectrometry) zur Verfügung. Das System besteht aus einem Massenspektrometer (FINNIGAN MAT 252), einem Verbrennungsofen und einem Gaschromatographen (CARLO ERBA).

Die Probe wird in den Helium-Trägergasstrom des Gaschromatographen eingespritzt, der mit einer gepackten Säule (Länge 2 m, Durchmesser 1/8'', Porapak Q, 35°C) bestückt ist (FABER *et al.*, 1993). Zur Anreicherung des Methans befindet sich vor der Säule eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Vorfalle. Nach der gaschromatischen Trennung gelangt die Probe durch ein Splitsystem in den Katalyseofen (CuO und Pt, 1150°C), in dem das Methan zu CO₂ oxidiert wird. Das dabei entstehende Wasser wird durch eine weitere Kühlfalle (Trockeneis) aus dem Gasstrom entfernt. Anschließend gelangt das CO₂ über ein weiteres Splitsystem in das Massenspektrometer. Die Signale der Ionenintensitäten der drei Kollektoren (Massen 44, 45, 46) zeichnet ein Rechner auf und speichert sie ab. Für die gering konzentrierten Proben aus dem offenen Ozean mit sehr kleinen Signalen wurde an der BGR eine Software entwickelt, die die Peaks integriert und die Verhältnisse und δ -Werte kalkuliert.

Der internationale Standard für die Angabe von $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Verhältnissen ist der PeeDee Belemnite (PDB). Die Eichung relativ zum PDB-Standard erfolgt über ein Referenzgas mit bekannter Isotopenzusammensetzung. Die Reproduzierbarkeit der $\delta^{13}\text{C}$ -CH₄-Werte (im Folgenden abgekürzt als

$\delta^{13}\text{CH}_4$ -Werte) betrug $\pm 1\%$. Die Nachweisgrenze lag bei Methankonzentrationen unterhalb von 0,4 nM.

2.4 Gelöster organischer Kohlenstoff (DOC)

Das eingesetzte Verfahren zur Bestimmung von DOC basiert auf der quantitativen katalytischen Oxidation von organischem Kohlenstoff bei 800°C mit Sauerstoff. Nach der zehnminütigen Entgasung mit Stickstoff werden 100 μL der Probe mittels eines automatischen Probengebers in den DOC-Analysator (DIMATEC, DIMA-TOC 100) eingespritzt. Der gelöste organische Kohlenstoff oxidiert platinkatalysiert bei 800°C im Sauerstoffstrom. Das dabei entstehende CO_2 wird nach der Kondensatabscheidung (Kühlelement), Chloridentfernung (Zinn), Trocknung (Magnesiumperchloratfalle) und Aerosolentfernung (BALSTON-Filter) mit Hilfe eines NDIR-Detektors (nicht dispersiver Infrarot-Detektor) erfasst. Die Aufzeichnung und Auswertung der Signale erfolgt über einen Rechner mit Integrationssoftware (CHROMSTAR). Sowohl für die Eichungen als auch für die Proben wurden Vierfachbestimmungen durchgeführt. Die Standardabweichungen der Einzelmessungen betrugen im Mittel $\pm 6,5\%$.

Als Eichsubstanz dient Kaliumhydrogenphthalat in Milli-Q-Wasser. Die Fehlerquellen, die bei der Bestimmung von DOC auftreten können, sind nach Einschätzung verschiedener Autoren (z.B. PELTZER & BREWER, 1993 und SHARP, 1993) die ungenügende Entfernung von anorganischem Kohlenstoff aus der Meerwasserprobe, die möglichen Verunreinigungen bei der Probennahme und eine nicht hinreichende Quantifizierung des Blindwertes. Es besteht nach wie vor Unklarheit darüber, wie hoch der Instrumentenblindwert ist, da bisher kein kohlenstofffreies Wasser vorhanden ist (WILLIAMS *et al.*, 1993). Daher wurde der Gesamtblindwert aus den möglichen Kohlenstoffquellen Milli-Q-Wasser und Säure von allen Proben und Eichsubstanzen subtrahiert. Vergleichende Untersuchungen mit anderen Geräten (Arbeitskreise SPITZY und BROCKMANN, Institut für Biogeochemie und Meereschemie, Universität Hamburg) zeigen, dass diese Korrektur richtige Werte liefert.

2.5 Partikulärer organischer Kohlenstoff (POC)

Die an Bord vorbereiteten Proben zur Analyse des POC-Gehaltes wurden im Labor gewogen und halbiert. Eine Hälfte wurde zweimal mit 400 μL 2n H_3PO_4 angesäuert, um das Karbonat auszutreiben, und im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

Die Analyse des Kohlenstoffgehaltes beider Filterhälften erfolgt mit Hilfe einer Hochtemperaturverbrennung (1150°C) und anschließender Messung des CO_2 mittels eines IR-Detektors in einem CHN-Analysator (LECO CHN-1000). Der Fehler der Einzelmessungen lag bei maximal $\pm 8\%$ des Analysewertes.

2.6 Chlorophyll a

Die an Bord vorbereiteten Filter zur Bestimmung des Chlorophyll-a-Gehaltes wurden im Labor extrahiert, mit Ultraschall behandelt und 24 Stunden in der Dunkelheit gelagert (DEVENTER, 1993). Als Extraktionsmittel (10 mL) diente 90%iges Aceton. Das Gemisch von Aceton und Wasser im Verhältnis 9:1 gilt nach MANTOURA & LLEWELLYN (1983) als ein exzellentes Extraktionsmittel für Algenpigmente und ist seitdem für diese Art der Untersuchungen gebräuchlich.

Der Chlorophyll a-Gehalt wurde mittels eines KONTRON-Fluorometers (SFM 25) im Bereich von 550 nm bis 750 nm bei einer Anregungswellenlänge von 420 nm bestimmt. Zur Eichung diente ein Standard aus der Alge *Anacystis nidulans* der Firma SIGMA. Mehrfachbestimmungen ergaben einen maximalen Messfehler von $\pm 5\%$ des Analysewertes.

2.7 Physikalische Parameter der Wassersäule

Die Aufzeichnung physikalischer Daten der Wassersäule fand parallel zur Wasserprobennahme statt. Während der Schiffseinsätze mit dem Forschungsschiff SONNE stand eine CTD-Sonde (SEABIRD SBE 911) zur Verfügung. Sie hat den hydrostatischen Druck, die Temperatur, die Sauerstoffkonzentration und die Leitfähigkeit gemessen. Aus der Leitfähigkeit, der Temperatur und dem Druck wurde bereits während der Aufzeichnung die Salinität berechnet. Die Salinität und die Sauerstoffkonzentrationen wurden an diskreten Proben aus den Wasserschöpfern mittels eines GUILDLIN-Autosal-Salinometers bzw. eines WINKLER-Titrierstandes kalibriert.

Die Aufzeichnungsrate der Sensoren betrug ca. 100 msec, jedoch wurden nur jede 1 s gemittelte Daten an die Bordeinheit übertragen und dort gespeichert. Die Fier- und Hievgeschwindigkeit der Sonde betrug in der Regel $1,0 \text{ m s}^{-1}$. Zum Auslösen der Wasserschöpfer wurde die Sonde beim Hieven gestoppt.

3 Untersuchungsgebiet

3.1 Topographie

Das Arabische Meer ist der nordwestliche Teil des Indischen Ozeans. Im Norden ist es durch die asiatische Landmasse, im Westen durch den afrikanischen Kontinent und im Osten durch den indischen Subkontinent begrenzt (Abb. 3.1). Mit dem Äquator als willkürlich gesetzter südlicher Trennlinie umfasst das Arabische Meer eine Fläche von $6,2 \cdot 10^6 \text{ km}^2$ (BURKILL *et al.*, 1993).

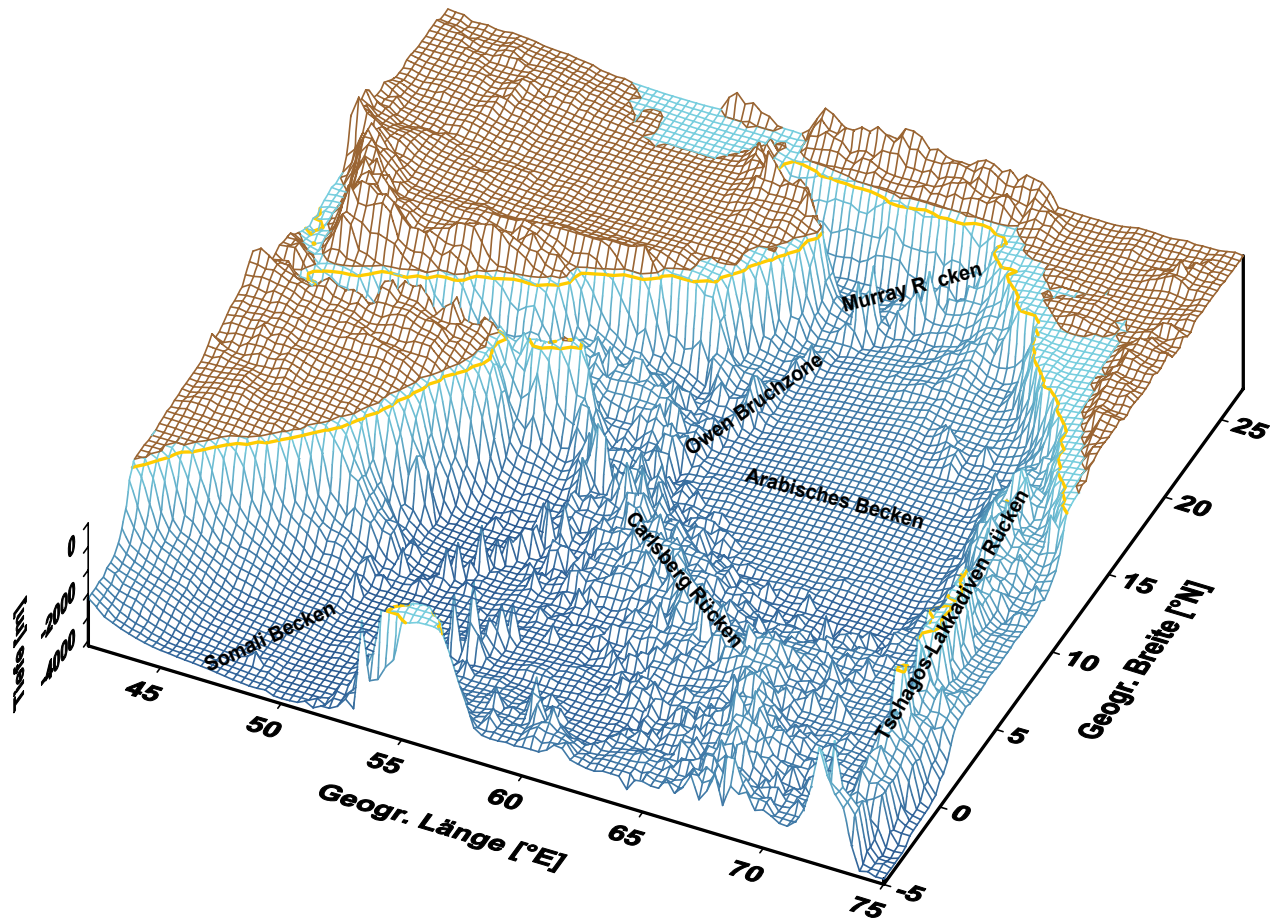


Abb. 3.1: Topographie des Arabischen Meeres; die Schelfkante ist als 200 m-Tiefenlinie gelb markiert (Daten: crusty.er.usgs.gov/coast/getcoast.html)

Die Straße von Bab-el-Mandeb bildet den Zugang zum Roten Meer mit einer durchschnittlichen Schwellentiefe von 110 m am westlichen Ende des Golfes von Aden. Die Straße von Hormus (Durchschnittstiefe 25 m) verbindet den sehr flachen Persischen Golf und den Golf von Oman.

Der Kontinentalschelf ist in Abbildung 3.1 als gelbe 200 m-Tiefenlinie markiert. Er ist am Südende Indiens ungefähr 120 km breit, verjüngt sich auf ca. 60 km bei 11°N und weitet sich auf bis zu 350 km am Golf von Cambay (20°N). Der Schelf verbleibt bei ca. 200 km Breite bis Karatschi (25°N) und engt sich auf weniger als 50 km vor Pakistan ein. Entlang der gesamten Küste Omans, Jemens und Somalias ist er meist deutlich schmaler als 50 km.

Der Golf von Oman ist ein kleines Becken, das durch den SW-NE verlaufenden Murray Rücken, der in die SSW-NNE streichende Owen Bruchzone übergeht, vom Arabischen Becken getrennt wird. Dieses bildet nach Norden einen Hang zwischen 14°N und 21°N zum indischen Subkonti-

nent. Nach Osten ist es durch den Tschagos-Lakkadiven Rücken begrenzt. Der NW-SE verlaufende Carlsberg Rücken trennt es vom Somali Becken, das von einigen Autoren (z.B. SHETYE *et al.*, 1994) nicht mehr zum Arabischen Meer gerechnet wird. Der Golf von Aden ist die westliche Fortsetzung des Carlsberg-Rückens zum Ostafrikanischen Grabensystem. Die maximale Tiefe im Arabischen Meer beträgt 4652 m im südlichen Arabischen Becken.

3.2 Windverhältnisse

Der Indische Ozean zeichnet sich durch extreme saisonale Wechsel der Windrichtungen und den damit verbundenen Effekten auf die ozeanischen Strömungen aus. Das Fehlen einer gemäßigten und einer polaren Ozeanregion im Norden führt zu weitreichenden Konsequenzen für die Zirkulation und die Hydrologie, die eine große Bedeutung für die Verteilung der Kohlenwasserstoffkonzentrationen haben (Kap. 6).

Die im Winter und Sommer typischen Luftdruck- und Windverhältnisse über dem Indischen Ozean an der Meeresoberfläche sind in Abbildung 3.2 dargestellt. Im Winter (Dezember bis März) bestimmt der Nordostmonsun (Wintermonsun) das Klima des Arabischen Meeres. Er repräsentiert den Nordostpassat, der bei etwa 10°S mit dem Südostpassat der Südhemisphäre zusammentrifft (ITCZ: Intertropical Convergence Zone). Der Luftdruckgradient ist mit etwa 6 hPa über dem Ozean gering. Die Tibetische Hochebene schützt das Arabische Meer vor den starken Winden aus der mongolischen Hochdruckzone und führt zu moderaten Windgeschwindigkeiten von maximal 8 m s^{-1} . Die herangeführten Luftmassen sind trocken. Die Nordostmonsunperiode ist die Trockenzeit in Südasien.

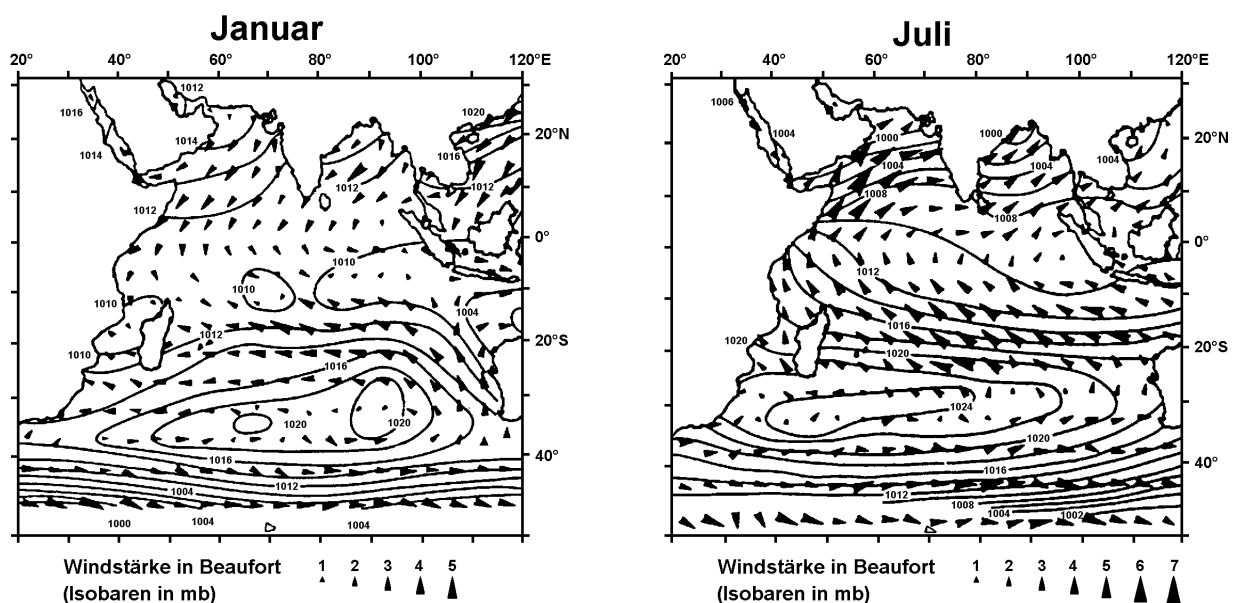


Abb. 3.2: Luftdruck- und Windverhältnisse an der Meeresoberfläche über dem Indischen Ozean im Januar 1983 (links) und im Juli 1983 (rechts). Die Windstärken in Beaufort 1 bis 7 entsprechen: 1–2, 2–3, 3–5, 5–8, 8–11, 11–14, 14–17 m s^{-1} (nach KNOX, 1987)

Der Südwestmonsun (Sommermonsun) bestimmt das Klima des Arabischen Meeres im Sommer (Juni bis September). Ein Tiefdruckgebiet etabliert sich über der Landmasse. Das Hoch nördlich der Kerguelen Inseln (50°S , 70°E) zieht westwärts in Richtung Südafrika. Der Luftdruckgradient zwischen Arabien und Madagaskar beträgt nun 22 hPa in entgegengesetzter Richtung zum Nord-

ostmonsun. Zur Zeit des Wintermonsuns betrug er nur 6 hPa. Damit dreht auch die Windrichtung über dem Arabischen Meer um 180°. Ein Luftstrom, der so genannte Findlater Jet, entwickelt sich entlang der hohen ostafrikanischen Topographie. Es wird angenommen, dass er eine atmosphärische Version der westwärtigen Ozeanströme wie z.B. dem Golfstrom sei. Die Windgeschwindigkeiten erreichen beständig Windstärken von 6 Beaufort und mehr.

Der Südwestmonsun ist eine Fortsetzung der Passatwinde der Südhemisphäre. Er bringt feuchte Luft bis an das Himalayagebirge und damit Regen und Überflutungen, die kritisch und wichtig zugleich für den gesamten südasiatischen Raum sind. Für mehr als die Hälfte der Weltbevölkerung gibt der Monsun mit dem saisonalen Wechsel von Trockenheit und Regen den Lebensrhythmus vor.

Die Lage der ITCZ über dem Ozean verändert sich nur wenig zwischen den Jahreszeiten. Lediglich während des Südwestmonsuns befindet sie sich südlich des Himalaya und bringt den meisten Regen der Saison. Die Winde am Äquator ändern zwar ihre Richtung im Laufe eines Jahres, sie sind aber sehr schwach. Aufgrund ihrer meridionalen Ausrichtung und dem assoziierten Ekmantransport (EKMAN, 1905) entsteht keine Divergenz am Äquator, und damit auch kein äquatorialer Auftrieb („upwelling“). Zwischen den Monsunen (Intermonsune) im Mai und November drehen die Winde am Äquator ostwärts. Es entsteht eine Ekmantransport-Konvergenz, und somit ein starker äquatorialer Abtrieb („downwelling“).

3.3 Oberflächenzirkulation

Die Zirkulation des Indischen Ozeans kann in vier Zirkulationssysteme gegliedert werden: die Zirkulation des südlichen Indischen Ozeans, das äquatoriale Stromsystem, die Zirkulation des Golfes von Bengalen und die Zirkulation des Arabischen Meeres. Eine sehr umfassende Beschreibung der ozeanographischen Verhältnisse im Arabischen Meer ist von TOMCZAK und GODFREY (1994) erschienen. Im nördlichen Indischen Ozean ändern sich die Strömungsverhältnisse mit der halbjährlichen Umkehr des Windfeldes. Daher sind in Abbildung 3.3 beide Monsunendphasen dargestellt.

Die Zirkulation des südlichen Indischen Ozeans wird kaum durch den Monsun beeinflusst. Es besteht ein konstanter, subtropischer, antizyklonaler Wirbel (Abb. 3.3) mit einer Westwärtsdrift zum Äquator hin, dem Südäquatorialstrom, und polwärts der ostwärts gerichtete Südindikstrom (STRAMMA, 1992). Der Südäquatorialstrom teilt sich vor Madagaskar in einen nördwärtigen und einen südwärtigen Ast (SWALLOW *et al.*, 1988), dem Ostmadagaskarstrom (EMC). Der nordwärtige Ast teilt sich nördlich von Madagaskar in den nach Norden gerichteten Sansibarstrom (ZC) und den nach Süden gerichteten Mozambiquestrom, der sich im südwestlichen Mozambiquekanal mit dem Ostmadagaskarstrom zum Agulhasstrom vereinigt (LUTJEHARMS *et al.*, 1981). Der Agulhasstrom ist der mächtigste westliche Randstrom der Südhemisphäre und die größte Wärmequelle für den Südozean (GODFREY *et al.*, 1995).

Der Nordäquatorialstrom tritt am stärksten während der Hauptphase des NE-Monsuns hervor (Abb. 3.4a+b). Südlich von Sri Lanka knickt er nach Süden ab und beschleunigt von 0,3 bis auf 0,8 m s⁻¹ zwischen 2°S und 5°N in der Region zwischen 60°E und 75°E. Er wird hier auch NE-Monsunstrom genannt. Der Südäquatorialstrom beherrscht die Region südlich von 8°S mit

Geschwindigkeiten bis $0,3 \text{ m s}^{-1}$. Zwischen diesen beiden westwärtigen Strömungen läuft der Äquatoriale Gegenstrom mit $0,5\text{--}0,8 \text{ m s}^{-1}$ (Abb. 3.4).

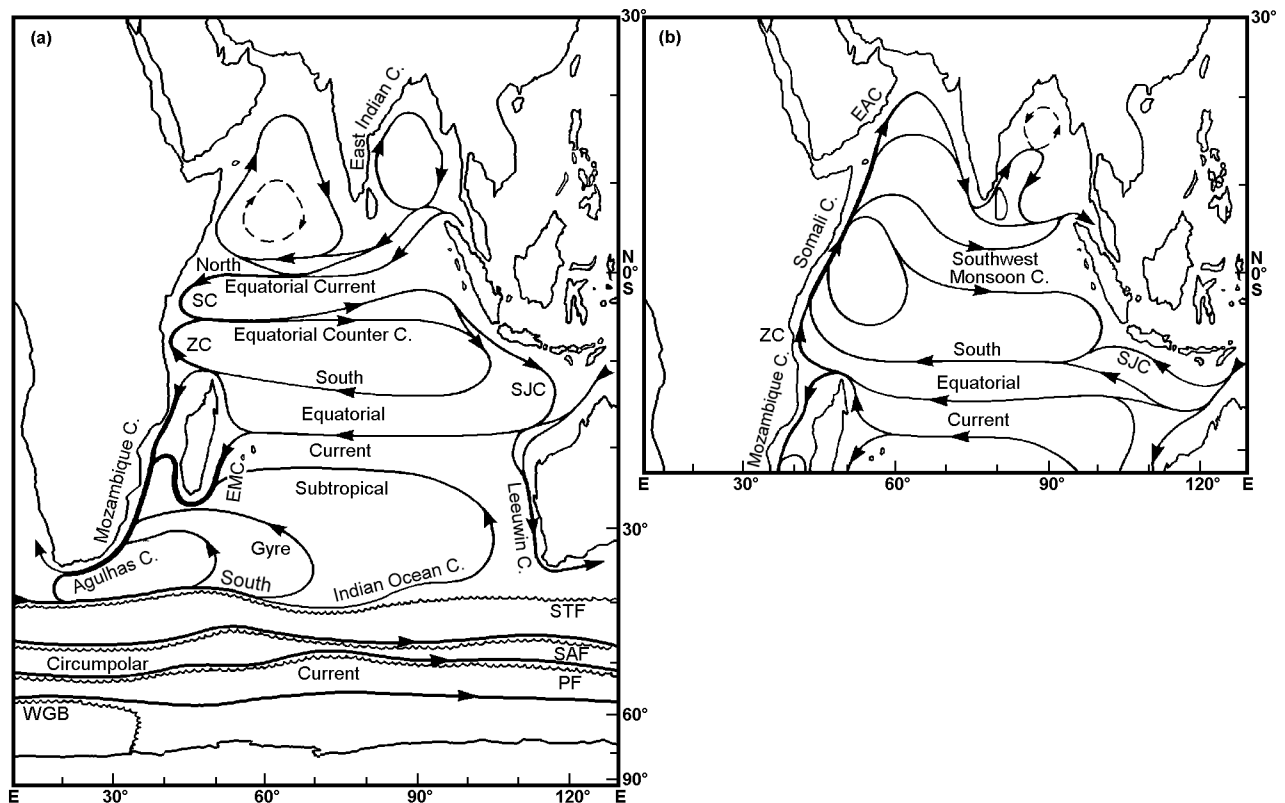


Abb. 3.3: Oberflächenströmungen im Indischen Ozean; links: späte NE-Monsunsaison (März bis April); rechts: späte SW-Monsunsaison (September bis Oktober; die Zirkulation südlich von 20°S verbleibt unverändert). Abkürzungen sind verwendet für East Arabian (EAC), South Java (SJC), Zanzibar (ZC), East Madagascar (EMC) und Somali (SC) Currents. Die anderen Abkürzungen stehen für Fronten: Subtropical Front (STF), Subantarctic Front (SAF), Antarctic Polar Front (PF) und Weddell Gyre Boundary (WGB) (aus TOMCZAK and GODFREY, 1994)

Die Zeit des Intermonsuns ist gekennzeichnet durch den ostwärts gerichteten Äquatorialstrom (WYRTKI, 1973) mit Geschwindigkeiten bis zu $0,7 \text{ m s}^{-1}$ (Abb. 3.4c+f). Ab Juli, wenn der SW-Monsun voll etabliert ist, wird die Region nördlich von 5°S vom ostwärts gerichteten SW-Monsunstrom dominiert (Abb. 3.4d+e). Er erreicht Geschwindigkeiten von $0,2\text{--}0,3 \text{ m s}^{-1}$, die südlich von Sri Lanka $0,5\text{--}1,0 \text{ m s}^{-1}$ erreichen können. Innerhalb der Monsunzyklen kommt es zu einem umgekehrten Strom in einem schmalen Streifen entlang des Äquators (Abb. 3.4a+d). Während des Übergangs zum NE-Monsun bildet sich erneut der Äquatorialstrom (Abb. 3.4f). Alle ostwärtigen Strömungen ergeben ein ca. 600 km breites Band entlang des Äquators, das Höchstgeschwindigkeiten von $1,0\text{--}1,3 \text{ m s}^{-1}$ im November erreicht (Abb. 3.4f) und bis Anfang Januar besteht (Abb. 3.4a).

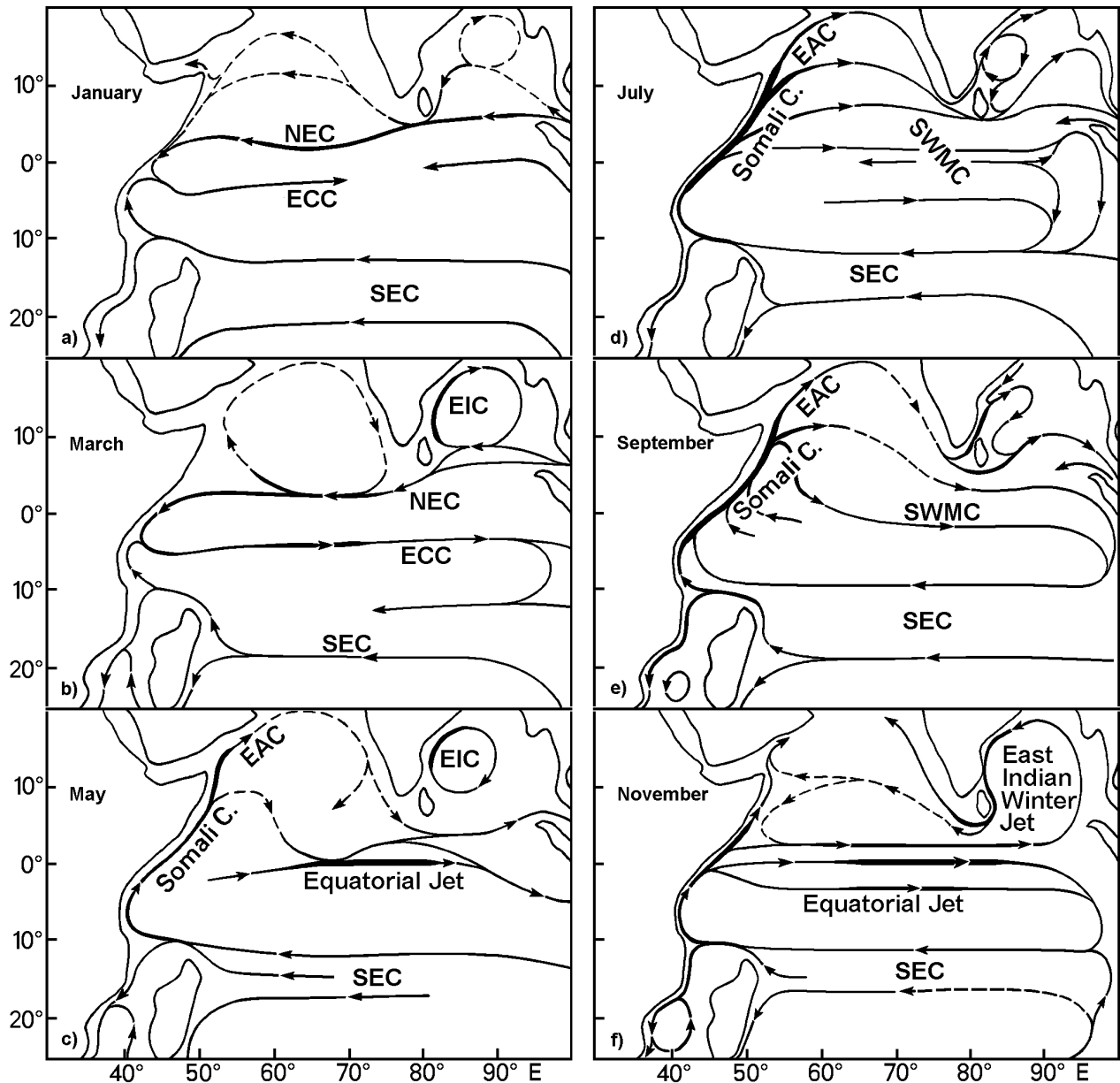


Abb. 3.4: Oberflächenströmungen im nördlichen Indischen Ozean; SEC: South Equatorial Current, NEC: North Equatorial Current, ECC: Equatorial Countercurrent, SWMC: Southwest Monsoon Current, EAC: East Arabian Current, EIC: East Indian Current (aus TOMCZAK and GODFREY, 1994)

Im Arabischen Meer bildet sich während des NE-Monsuns eine schwache, westwärtige Strömung, die eine Verlängerung des Nordäquatorialstroms darstellt (Abb. 3.4a). Ein nordwestwärtiger Strom entlang des westindischen Schelfs etabliert sich Anfang November (Abb. 3.4f) und existiert bis in den Januar hinein. Er transportiert als Verlängerung des winterlichen Ostindischen Stroms frisches, salzarmes Wasser aus dem Golf von Bengalen in das Arabische Meer. Dies führt bei 10°N zu einem relativ hohen Wasserstand. Der Strom hat dort eine Breite von ca. 400 km und eine Tiefe von ca. 200 m. Auf seinem Weg entlang des Kontinentalhangs wird er schmaler und tiefer. Der kalte, kontinentale Wind kühlt die salzreichen Wassermassen vor der nordwestindischen Küste ab. Dies führt zu einem relativ niedrigen Wasserstand bei 22°N. Der daraus resultierende Gradient in der sterischen Höhe, die ein Maß für den Tiefenunterschied zweier Oberflächen konstanten Drucks ist, überdeckt den Windantrieb der Oberflächenschicht und treibt den Strom

entlang der westindischen Küste an (SHETYE *et al.*, 1991). Im Februar erlahmt der winterliche Ostindische Stroms so weit, dass kein Wasser mehr aus dem Golf von Bengalen in das Arabische Meer nachströmt. Es bildet sich in der nördlichen Arabischen See eine schwache antizyklonale Zirkulation (CUTLER and SWALLOW, 1984). Südlich von 15°N und westlich von 65°E setzt sich ein schwacher westwärtiger Strom bis Ende April durch, der allerdings schrittweise in einen antizyklonalen Wirbel übergeht (Abb. 3.4b).

Der Somalistrom setzt gleich nach Beginn des SW-Monsuns mit einer starken, nordwärts gerichteten Strömung ein (Abb 3.4c). Im Mai ist der Ostarabische Strom voll etabliert mit Geschwindigkeiten von 0,5–0,8 m s⁻¹. Gleichzeitig bricht die antizyklonale Zirkulation im Osten allmählich auf und geht in den Äquatorialstrom südlich von Indien und Sri Lanka über. Die Ausdehnung des Somalistroms und des ostwärts gerichteten Südwestmonsunstroms bestimmt die Region des Arabischen Meeres während der nächsten vier bis fünf Monate (Abb. 3.4d+e). Mit dem Abklingen des SW-Monsuns werden die Strömungen ab November diffus. Südlich von 15°N sind sie schwach und westwärtig.

3.4 Auftrieb

Im Arabischen Meer kommt es vor der omanischen Küste sowie vor den Küsten Somalias und Indiens zu saisonal auftretenden Auftriebsgebieten (z.B. SMITH and BOTTERO, 1977; SWALLOW, 1984; BROCK *et al.*, 1991). Der Auftrieb vor den Küsten Omans und Somalias wird durch den SW-Monsun hervorgerufen, der parallel zur somalischen und omanischen Küste weht (Abb. 3.2).

Der küstenparallele Wind mit der Küste links von der Windrichtung bewirkt, dass das Oberflächenwasser von der Küste weg strömt und durch Wasser aus tieferen Schichten ersetzt wird. Die hydrographischen Effekte dieses Küstenauftriebs verändern die Oberflächenhydrographie ozeanwärts bis zu 150 km Entfernung von der Küste (BROCK *et al.*, 1992). Daneben kommt es vor der omanischen Küste zur Ausbildung von Filamenten. Filamente sind schmale Bänder von aufgetriebenem Wasser, die sich bis zu mehreren hundert Kilometern von der Küste entfernt erstrecken können (z.B. ELLIOT and SAVIDGE, 1990). Sie werden küstentopographisch geführt und verlassen an Landvorsprüngen die Küste mit den vorherrschenden Strömungen (KEEN *et al.*, 1997). Die Filamente lassen sich aufgrund ihrer deutlich niedrigeren Temperatur gegenüber dem Umgebungswasser gut in Satellitenaufnahmen erkennen.

Der Ekmantransport kann zu Konvergenzen und Divergenzen führen. Bei einer Divergenz wird das auseinander strömende Oberflächenwasser wie beim Auftrieb vor der Küste durch Wasser aus darunter liegenden Schichten ersetzt (negatives Ekman pumping oder Ekman suction). Neben dem oben beschriebenen Küstenauftrieb wird von verschiedenen Autoren (z.B. BAUER *et al.*, 1991) ein Auftrieb im zentralen Arabischen Meer während des SW-Monsuns diskutiert, der als Ursache den schon genannten Findlater Jet hat. Die Windgeschwindigkeiten sind dort am höchsten und nehmen zur Küste hin ab. Dadurch kommt es nordwestlich der Achse des Findlater Jets zu negativem Ekman pumping. TOMCZAK und GODFREY (1994) schreiben von negativem Ekman pumping in einem 400 km breiten Band parallel zur omanischen Küste, das zu einer Abkühlung des Oberflächenwassers von 5°C und mehr führt. Nach BROCK *et al.* (1992) wird die Oberflächenhydrographie in einer 300 km breiten, südwest-nordost gestreckten Region im nordwestlichen Arabischen Meer bis in eine Tiefe von 250 m in den Monaten August und September durch negatives Ekman pumping beeinflusst.

3.5 Thermohaline Zirkulation

Die Wege der Wassermassen in 150–100 m Tiefe gleichen, soweit sie bekannt sind, stark der Oberflächenzirkulation. Die Charakterisierung der Wassermassen erfolgt in Kapitel 3.6.

Die thermohaline Zirkulation zeigt große jahreszeitliche Unterschiede (YOU, 1997). Das bedeutendste Signal der saisonalen Variabilität besteht im Somalistrom, der nur während des SW-Monsuns vorkommt (Abb. 3.5). Er konzentriert sich in 300–400 m Tiefe und fließt entlang der ostafrikanischen Küste nordwärts. Ein Teil strömt bei ca. 8°N als Südwestmonsunstrom und ein weiterer bei ca. 11°N ostwärts. Der Rest fließt weiter nordwärts parallel zur Arabischen Halbinsel als Ostarabischer Strom und biegt dann nach Südosten ab. Der Ausstrom aus dem Golf von Aden und dem Golf von Oman scheint durch den Somalistrom und den Ostarabischen Strom im Sommer stark behindert zu sein.

Zu Beginn des Nordwinters versiegt der Somalistrom und wird durch den vor der afrikanischen Ostküste südwärts gerichteten Nordäquatorialstrom ersetzt. Dieser wird aus dem Golf von Bengalen gespeist. Im nordwestlichen Arabischen Meer existiert ein zyklonaler Wirbel, in den der oben genannte Ostarabische Strom integriert ist.

Der Zustrom von Tiefenwasser aus dem südlichen Indischen Ozean in das Arabische Meer wird durch die Barrieren des Carlsberg und des Tschagos-Lakkadiven Rückens (Abb. 3.1) stark eingeschränkt (z.B. SWALLOW, 1984; MANTYLA and REID, 1995). Darüber hinaus wird der direkte Wasseraustausch in den oberen 1000 m der Wassersäule zwischen dem nördlichen und südlichen Indischen Ozean durch ganzjährig auftretende zonale Strömungen entlang des Äquators verhindert. Der Austausch von Wasser im Bereich der Thermokline ist auf einen kleinen Bereich vor der ostafrikanischen Küste begrenzt. Die Verweildauer des Wassers in der Thermokline beträgt ca. 10 Jahre (OLSON *et al.*, 1993). Zusätzlich strömt salzreiches Wasser aus dem Roten Meer und dem Persischen Golf in das Arabische Meer. Sowohl das relativ alte Wasser aus dem südlichen Indik als auch das Wasser der Randmeere ist sauerstoffarm. Diese Umstände führen, zusammen mit einem mittleren bis hohen Eintrag von partikulärem organischen Material und Remineralisierungsprozessen, zur Ausbildung einer Sauerstoffminimumzone in Tiefen von 100–1100 m (WYRTKI, 1971; NAQVI *et al.*, 1990, OLSON *et al.*, 1993).

3.6 Wassermassen

Die folgende Beschreibung der Wassermassen stützt sich, soweit dies nicht anders vermerkt ist, im Wesentlichen auf den Artikel von SHENOI *et al.* (1993). Im Arabischen Meer zeigen sich verschiedene horizontale Gradienten im Salzgehalt der oberen 1000 m der Wassersäule (WYRTKI, 1973). Der Grund dafür liegt in der großen Variabilität der Rate von Niederschlag und Evaporation. Die Niederschläge variieren im jährlichen Mittel zwischen < 0,2 m im Norden und Westen und 2,0 m im Süden und Osten. Das südöstliche Arabische Meer steht in Verbindung zum Golf von Bengalen und dem östlichen äquatorialen Indischen Ozean, wo die jährlichen Niederschläge bis zu 4,0 m betragen können. Der nördliche und westliche Teil der Arabischen See wird außerdem vom Roten Meer und dem Persischen Golf beeinflusst, die hochsalinares Wasser in das Arabische Meer eintragen.

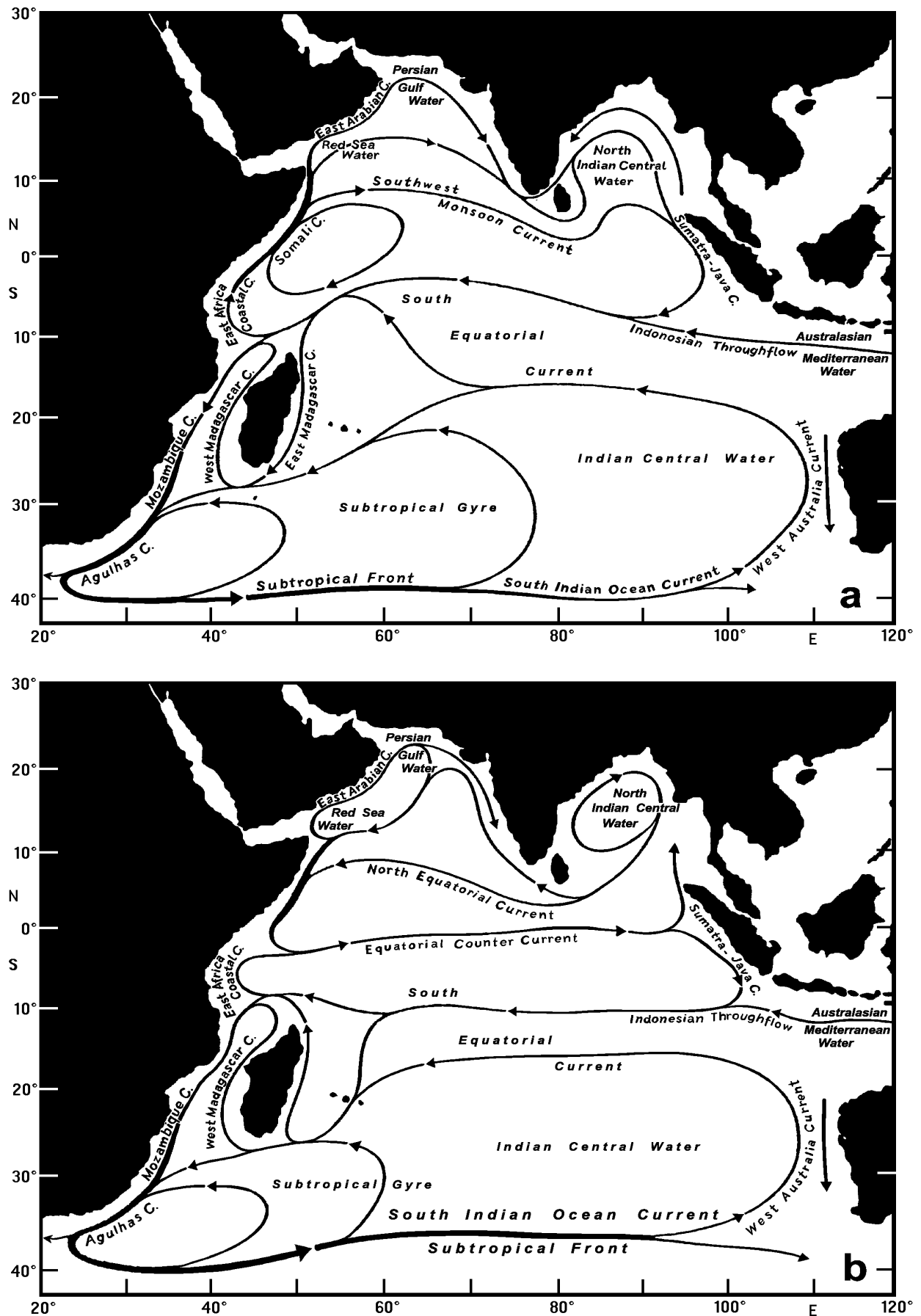


Abb. 3.5: Schematische thermohaline Zirkulation im (a) Sommer und (b) Winter im Indischen Ozean (aus You, 1997)

Typische θ -S-Diagramme (θ steht für die potentielle Temperatur, S für den Salzgehalt) zeigen drei Salzgehaltsmaxima im Oberflächen- und Zwischenwasser des Arabischen Meeres bis 1000 m Tiefe. Die drei Maxima können dem Wasser des Roten Meeres (RSW), dem Wasser des Persischen Golfes (PGW) und dem hochsalinaren Wasser der Arabischen See (ASHSW: Arabian Sea High Salinity Water) zugeordnet werden (Abb. 3.6). Die Dichte σ_θ wird in der Ozeanographie als $\delta_{S,\theta,p}-1000 = \sigma_{S,\theta,p}$ ausgedrückt (p = Druck).

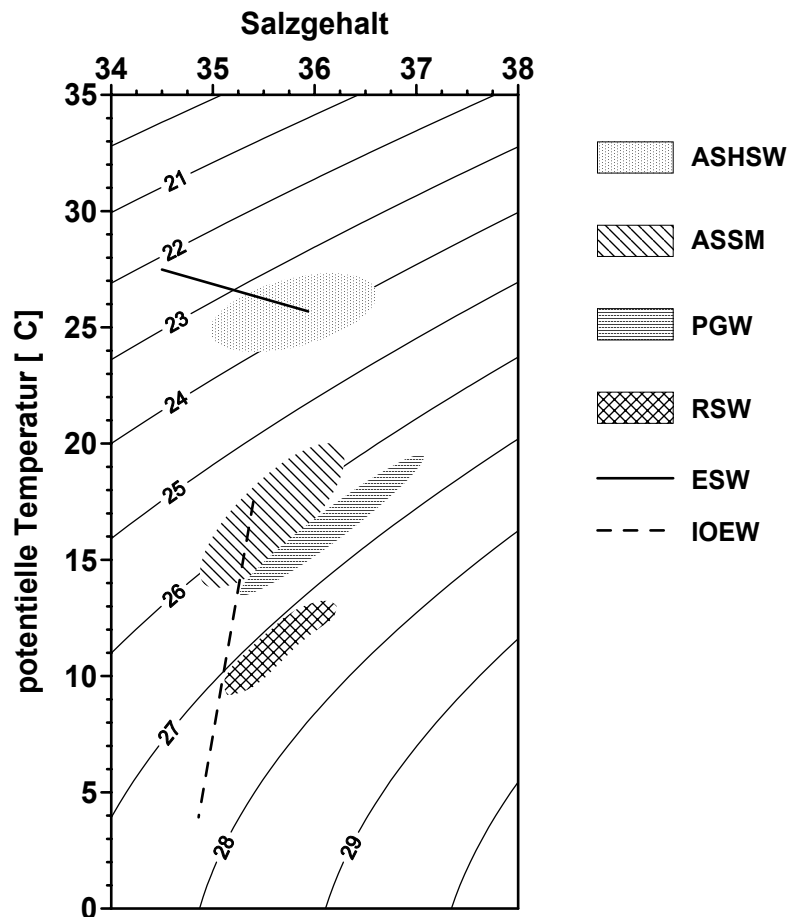


Abb. 3.6: Schematisches θ -S-Diagramm der Wassermassen im Oberflächen- und Zwischenwasser im Arabischen Meer; Isopyknen (σ_θ) in kg m^{-3} (nach SHENOI *et al.*, 1993); ASHSW: Arabian Sea High Salinity Water, ASSM: Arabian Sea Subsurface Salinity Minimum, PGW: Persian Gulf Water, RSW: Red Sea Water, ESW: Equatorial Surface Water, IOEW: Indian Ocean Equatorial Water

Das Wasser aus dem Roten Meer strömt mit einer Dichte σ_θ von $27,0\text{--}27,4 \text{ kg m}^{-3}$ und hohem Salzgehalt in den Golf von Aden. Dieser Ausfluss ist zwischen Oktober und Mai am stärksten und nur sehr gering am Ende des Sommers (PATZERT, 1974 und MAILLARD and SOLIMAN, 1985). Das RSW schichtet sich im Golf von Aden in ca. 400 m Tiefe ein und hat eine potentielle Temperatur von ca. $9\text{--}11^\circ\text{C}$. Die Ausbreitung des Wassers in die Arabische See ist durch eine zunehmende Tiefe des Salzgehaltsmaximums auf $500\text{--}800 \text{ m}$ und ein Absinken des Salzgehaltes auf $35,1$ und θ auf 9°C gekennzeichnet. Das vom RSW beeinflusste Gebiet erstreckt sich von 18°N bis 10°S und nach Osten bis 100°E (ROCHFORD, 1964). In diesem Gebiet ist keine nennenswerte Saisonalität dieses Salzgehaltsmaximums zu erkennen.

Die potentielle Dichte des PGW im Salzgehaltsmaximum beträgt $26,2\text{--}26,8 \text{ kg m}^{-3}$. Im Gegensatz zum RSW ist die Ausbreitung des PGW saisonal variabel. Das Salzgehaltsmaximum des PGW tritt

hauptsächlich während des NE-Monsuns im nördlichen Arabischen Meer bis 18°N sowie entlang der arabischen Ostküste und der indischen Westküste bis ca. 2°N auf. Die Tiefe beträgt 200 m im Golf von Oman und sinkt dann auf 400 m ab. Der Salzgehalt sinkt von Norden nach Süden von 36,8 im Golf von Oman bis auf 35,0 an der Südwestküste Indiens, begleitet von einer Abnahme der potentiellen Temperatur von 19,0°C auf 12,5°C.

Das flachste der drei Salzgehaltsmaxima mit potentiellen Dichten zwischen 22,8–24,0 kg m⁻³ ist das ASHSW. Es wird im nördlichen und zentralen Arabischen Meer durch hohe Verdunstungs- und niedrige Niederschlagsraten gebildet. Seine Ausbreitung reicht im Sommer bis über den Äquator hinaus und im Winter bis ca. 7°N. Es befindet sich im Norden in ca. 20 m Tiefe und sinkt im Süden bis auf 100 m ab. Dabei sinkt der Salzgehalt von 36,7 im Norden auf 35,3 im Süden. Die potentielle Temperatur beträgt generell 26 ± 2°C.

Im südlichen Arabischen Meer wird das ASHSW vom salzarmen Äquatorialen Oberflächenwasser (ESW: Equatorial Surface Water) in den oberen 50–75 m überlagert (DARBYSHIRE, 1967). Es bildet sich aufgrund der hohen Niederschläge im Süden und zeigt Salzgehalte zwischen 34,8 und 35,6 sowie potentielle Temperaturen zwischen 27 und 28,5°C. Der Salzgehalt des ESW steigt mit zunehmender Tiefe an (SHETYE *et al.*, 1994).

Ein weiteres Salzgehaltsminimum bildet das ASSM (Arabian Sea Subsurface Salinity Minimum) mit potentiellen Dichten zwischen 25,5 und 26,5 kg m⁻³. Die größte Fläche nimmt es in der Zeit von November bis Januar ein, wenn es nördlich von 15°N und entlang der westindischen Küste in ca. 150 m Tiefe vorkommt. Von Mai bis Juli und von August bis Oktober ist seine Verteilung sehr unregelmäßig. Es tritt im Arabischen Meer nördlich von 19°N und südwestlich von Indien in kleinen Arealen auf. Der Salzgehalt steigt von 36,2 im Süden auf 35,1 im Norden.

Die Bildung des ASSM wird hauptsächlich auf den im Winter entstehenden Küstenstrom entlang der westindischen Küste zurückgeführt (SHETYE *et al.*, 1994). Dieser Küstenstrom führt während des NE-Monsuns Wasser mit geringem Salzgehalt aus dem Golf von Bengalen (BBW: Bay of Bengal Water) entlang der Südwestküste Indiens in das Arabische Meer (Kap. 3.3). Das BBW hat potentielle Temperaturen um 25°C und Salzgehalte zwischen 32 und 33 (You, 1997). Der niedrige Salzgehalt resultiert aus hohen Niederschlägen und großen Süßwassereinträgen aus Flüssen in den Golf von Bengalen (MAMAYEV, 1975) und führt zu einer scharfen Halokline in 50–100 m Tiefe. Dadurch ist die Ausbreitung des BBW auf die Oberflächenschicht beschränkt. An der westindischen Küste nördlich von 19°N kühlt die Meeresoberfläche während des NE-Monsuns wegen des relativ kalten Windes vom Kontinent ab (Kap. 3.2). Dies führt zu einem Anstieg der Dichte des Oberflächenwassers und zu einem Absinken des Wassers bis auf 150 m Tiefe.

Das Wasser des äquatorialen Indischen Ozeans (IOEW: Indian Ocean Equatorial Water) kommt in Tiefen von einigen 100 bis 1000 m vor. Die θ -S-Signatur ist eine gerade Linie von T = 4°C, S = 34,9 zu T = 17°C, S = 35,25 (SVERDRUP *et al.*, 1942). Nach SHARMA (1976), QUADFASEL und SCHOTT (1982) sowie YOU und TOMCZAK (1993) ist das IOEW eine Mischung von Wassermassen aus dem nördlichen und südlichen Indischen Ozean (ICW: Indian Central Water) sowie aus dem Pazifik (AAMW: Australasian Mediterranean Water). Im Arabischen Meer sind die Salzgehalte des IOEW mit 34,9 und 36,0 durch die Vermischung mit dem RSW, dem PGW und dem ASHSW etwas höher.

4 Quellen und Senken von C₁–C₃-Kohlenwasserstoffen

4.1 Bildungsmechanismen und Charakterisierung von C₁–C₃-Kohlenwasserstoffen

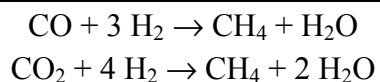
Thermogene Bildung

C₁–C₃-Kohlenwasserstoffe entstehen aus organischem Material durch erhöhten Druck und erhöhte Temperatur. Während in den oberen Schichten des Sediments das organische Material hauptsächlich durch mikrobielle Aktivität verändert wird, entstehen im darunter liegenden Teil aufgrund des schon erhöhten Drucks und der erhöhten Temperatur polykondensierte Strukturen (Geopolymere). Die C–C-Bindungen der Geopolymere beginnen sich bei Temperaturen zwischen 50 und 100°C und Drücken zwischen 300 und 1500 kbar zu spalten. Es tritt eine Akkumulation von Kohlenwasserstoffen mit einem signifikanten Anteil von Methan und anderen kurzkettigen, gesättigten Kohlenwasserstoffen ein (TISSOT and WELTE, 1984). Bei fortschreitender Katagenese wird Methan zur Hauptkomponente der Kohlenwasserstoffe. Im metagenetischen Stadium setzt sich der organische Anteil des Sediments fast ausschließlich aus Methan und dem nicht spaltbaren organischen Rückstand zusammen.

Neuere Untersuchungen von Kohlenwasserstoffgasen zeigen anhand von Messungen der stabilen Kohlenstoffisotope die mögliche thermogene Bildung von Kohlenwasserstoffen außer Methan bereits ab Temperaturen von 20°C in flachen Lagerstätten (ROWE and MUEHLENBACHS, 1999).

Hochtemperaturreduktion

Methan entsteht katalytisch bei Temperaturen > 300°C aus CO (oder CO₂) und H₂ oder aus C–H-Verbindungen. Die Reaktion ist vergleichbar dem Fischer-Tropsch-Verfahren (z.B. HULSTON and MCCABE, 1962):



CO und CO₂ können aus der Pyrolyse von Kerogen oder in hydrothermalen Lösungen magmatischen Ursprungs enthalten sein. Das aus der Hochtemperatur gebildete Methan wird auch als pyrolytisch gebildetes Methan bezeichnet.

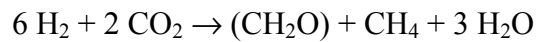
Juveniles Methan

An verschiedenen Austritten von hydrothermalen Lösungen wurde ein gemeinsames Auftreten von ³He und Methan beobachtet (z.B. HERZIG *et al.*, 1988; MICHAELIS *et al.*, 1990; PLÜGER *et al.*, 1990) und als Entgasung aus dem Mantel gedeutet (GOLD, 1979; GOLD and SOTER, 1980; WELHAN and CRAIG, 1983). ³He wird als gesichert primordiale Komponente angesehen (CRAIG and LUPTON, 1981), während das gemeinsame Auftreten mit Methan auch andere Ursachen haben kann. Methan kann trotz der Assoziation mit ³He mikrobieller Herkunft (SCHOELL *et al.*, 1988), thermogener Herkunft (WELHAN and LUPTON, 1987) oder pyrolytisch (WELHAN, 1981) gebildet sein. Die Assoziation von geothermalen Gasen mit Helium aus dem Mantel reflektiert demnach allein die magmatische Wärmequelle und ist kein Beweis für juveniles Methan (SCHOELL, 1988).

Juveniles Methan und Methan aus der Hochtemperaturreduktion werden als abiogen bezeichnet, weil sie aus Prozessen stammen, die keine organische Materie einbeziehen (WELHAN, 1988).

Mikrobielle Methanogenese

Methanbildende Archaea sind die bisher einzigen bekannten biologischen Methanbildner. Die wichtigsten Substrate für die Biomasse- und Methanbildung sind Acetat, Formiat, einige Alkohole, einige Methylamine, Dimethylsulfid sowie Wasserstoff und Kohlendioxid (HANSELMANN, 1989; GARCIA, 1998). Die mikrobielle Methanogenese erfolgt im streng anaeroben Milieu über die CO₂-Reduktion, den Abbau von organischen Substraten zu Methan und CO₂ oder die acetotrophe Reaktion (z.B. MECHALAS, 1974; SCHOELL, 1980 und 1983; ZENGLER *et al.*, 1999). Bei der CO₂-Reduktion dienen CO₂ und H₂ als Kohlenstoff- und Energiequellen (JANNASCH, 1983):

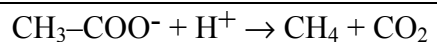


Alternativ zu CO₂ können methanogene Archaea auch einfache Carbonsäuren oder CO zur Energiegewinnung nutzen. Die Carbonsäure wird dabei zu CH₄, H₂O und CO₂ umgesetzt und CO mit H₂O zu CH₄ und CO₂.

Die zweite Gruppe der möglichen Reaktionen zu Methan enthält den Abbau von organischen Substraten zu Methan und CO₂ und hat z.B. folgende Stöchiometrie:



Bei der Fermentation verwenden Bakterien die oxidierte Form organischer Stoffe wie z.B. Kohlehydrate statt Sauerstoff (Respiration) (TISSOT and WELTE, 1984). Die Fermentierer vergären z.B. Cellulose zu Acetat, das als ein mögliches Substrat von methanogenen Archaea zu Methan reduziert wird (WOLIN and MILLER, 1987):



Die Methanbildung aus Acetat und Wasserstoff ist nach LOVLEY und KLUG (1983) sowie SCHOELL *et al.* (1988) in frisch abgelagerten Sedimenten der bevorzugte Weg der Methanogenese. In älteren Sedimenten sei dagegen die CO₂-Reduktion der dominierende Prozess. Insgesamt produzieren die methanogenen Archaea 70% des Methans über die Acetatfermentation und 30% aus CO₂ und H₂ (RITCHIE *et al.*, 1997).

Die mikrobielle Methanogenese ist nur in einem anoxischen Milieu möglich. Diese Bedingungen herrschen in anoxischen Süß- und Brackwassern, Sümpfen und Marschen sowie in anoxischen marinen Bereichen.

Abhängig von der Nährstoffverfügbarkeit kommt es im Sediment zu einer zeitlichen und räumlichen Abfolge verschiedener Prozesse. Die Nitratzehrung ist der erste Prozess im Sediment, der unterhalb der Grenze vom oxischen zum anoxischen Milieu einsetzt. Darunter ist die Sulfatreduktion bestimmend für den Abbau des organischen Materials. Erst nachdem das Sulfat nahezu komplett aufgebraucht ist, setzt die Methanogenese ein (HANSELMANN, 1989). Der Tiefenbereich der methanogenen Zone kann zwischen wenigen Zentimetern bis mehreren hundert Metern variieren (z.B. CLAYPOOL and KAPLAN, 1974; RICE and CLAYPOOL, 1981; CLAYPOOL and KVENVOLDEN, 1983).

ALPERIN *et al.* (1992) ermittelten im anoxischen marinen Sediment anhand von Isotopenuntersuchungen des Methans drei Phasen der Methanogenese. Zunächst ist die CO₂-Reduktion der dominierende Methanogeneseweg. Der parallel dazu ablaufende Prozess der Fermentation des organischen Materials zu Acetat führt zu dessen Akkumulation, die eine verstärkte Acetatfermentation

als bestimmenden Prozess in der zweiten Phase zur Folge hat. In der dritten Phase ist die Acetatkonzentration so stark gesunken, dass die CO₂-Reduktion erneut dominiert.

Die Oxidation von Methan, vermutlich durch ein Konsortium aus Archaeen und sulfatreduzierenden Bakterien, setzt bereits in der Bildungszone ein (siehe Review von VALENTINE und REEBURGH, 2000; MICHAELIS *et al.*, 2002). In den höheren, oxischen Sedimentschichten sind es hauptsächlich methanotrophe Bakterien, die das Methan oxidieren (RITCHIE *et al.*, 1997). Im ozeanischen Sediment betragen die Methankonzentrationen in den oberflächennahen Schichten zwischen 50 nM und 50 µM (BERNARD, 1979).

In anoxischem Wasser, wie z.B. am Boden norwegischer Fjorde, dem Schwarzen Meer oder dem Cariaco Graben im Karibischen Meer, erreichen die Methankonzentrationen Werte bis zu 5 µM (HUNT, 1974; LAMONTAGNE *et al.*, 1974; SCRANTON, 1988; REEBURGH *et al.*, 1991). Dabei handelt es sich vorrangig um mikrobiell gebildetes Methan aus den Sedimenten (SCRANTON, 1988).

Mikrobielle Methanbildung findet auch im Bereich von Hydrothermalquellen in bis zu über 100°C heißen Lösungen statt (STETTER, 1985; HUBER *et al.*, 1990; JEANTHON *et al.*, 1999). In unmittelbarer Nähe von Hydrothermalquellen können Methan produzierende mikrobielle Matten existieren (JANNASCH, 1983). Die bakterielle Methanoxidation erfolgt wie im Sediment sowohl innerhalb als auch außerhalb dieser Quellen (z.B. LILLEY *et al.*, 1993; DE ANGELIS *et al.*, 1993).

Die Hauptsenke für Methan im Sediment und in tieferem Wasser ist unter aeroben und anaeroben Bedingungen die mikrobielle Oxidation (JANNASCH, 1985; WHITICAR *et al.*, 1986; THIEL *et al.*, 2001; MICHAELIS *et al.*, 2002). Die Retentionszeit beträgt für Methan im Tiefenwasser des Ozeans nach WELHAN und CRAIG (1983) 30 Jahre bzw. fünf bis mehr als 100 Jahre (HANSON and HANSON, 1996).

Biologische Bildung von C₂₊-Kohlenwasserstoffen

Von verschiedenen Autoren werden die im anoxischen Sediment in geringen Konzentrationen auftretenden C₂–C₅-Kohlenwasserstoffe, üblicherweise abgekürzt als C₂₊, als Nebenprodukte der mikrobiellen Methanogenese gedeutet (z.B. SANDSTROM *et al.*, 1983). In Laborversuchen konnten DAVIS und SQUIRES (1954), OREMLAND (1981) und VOGEL *et al.* (1982) nachweisen, dass bestimmte methanogene Mikroorganismen Ethen, Ethan, Propan und Propen bilden. Werden z.B. beim Abbau von organischem Material aus den entstandenen organischen Säuren neben Acetat auch Propionat und Butyrat gebildet, kann daraus Ethan und Propan mikrobiell gebildet werden (MALIK and TAURO, 1986).

Die mikrobielle Methanbildung wird aber nur von geringen Konzentrationen höherer Homologe begleitet (< 1-2%; CLAYPOOL and KVENVOLDEN, 1983). Dagegen befinden sich in thermogen gebildeten, leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffen häufig beträchtliche Mengen von C₂₊. Damit ist das Verhältnis von CH₄ zu C₂₊ ein Kriterium zur Identifizierung des Bildungsmechanismus von leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffen. Es ist jedoch kein eindeutiges Kriterium, da thermogen gebildetes Gas aus organischem Material ebenfalls sehr niedrige C₂₊-Konzentrationen aufweisen und C₂₊ während der Migration verlieren kann (JENDEN and KAPLAN, 1986).

Die wichtigsten biologischen Ethenproduzenten sind Pflanzen. Ethen ist eines von fünf klassischen Pflanzenhormonen, das in eine Reihe von Prozessen wie Wachstum, Blüte und Alterung eingebunden ist. Es wird von Pflanzen aus Methionin in Gegenwart von Sauerstoff synthetisiert und dient auch als Stresshormon auf sich verändernde Umweltbedingungen wie Hitze, Kälte, Trocken-

heit, Strahlung, physikalische/chemische Verletzungen, Gifte, osmotischen und biologischen (Pflanzenfresser, Parasiten, Konkurrenz, Krankheit) Stress (REINHARDT, 1995). Neben Ethen wird bei Stress auch Ethan produziert. Bei steigendem Stress fällt die Ethenproduktion ab, während die Ethanproduktion weiter ansteigt (ABELES, 1992).

Die höchsten Ethenemissionen sind bei Früchten wie Äpfeln, Nektarinen, Kiwis, Passionsfrüchten und Ananas während des Reifungsprozesses zu beobachten. Viele Pilzarten (25%) produzieren Ethen, wahrscheinlich aus Ethanol (ABELES, 1992). Auch einige Cyanobakterien und Sulfat reduzierende Bakterien produzieren in anoxischen Böden Ethen, Ethan und Propan (HODGES and CAMPBELL, 1998). Einige Stickstoff fixierende Bakterien bilden Ethen aus Ethin als Nebenprodukt bei der Reduzierung von N₂ zu NH₃ (TIBBLES and RAWLINGS, 1994). KOENE und SCHRAA (1998) beschreiben methanogene Archaea, die Ethen zu Ethan und Methan reduzieren.

Methancharakterisierung nach der Isotopenzusammensetzung

Das Isotopenverhältnis von ¹³C zu ¹²C wird als δ¹³C in ‰ angegeben:

$$\delta^{13}\text{C} = [({}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C})_{\text{Probe}} - ({}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C})_{\text{Standard}}] / ({}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C})_{\text{Standard}} \cdot 1000$$

Analog wird mit Wasserstoff verfahren (D = ²H):

$$\delta\text{D} = [(D/H)_{\text{Probe}} - (D/H)_{\text{Standard}}] / (D/H)_{\text{Standard}} \cdot 1000$$

Der Standard für stabile Kohlenstoffisotope ist das Karbonatskelett eines Belemniten aus der kretazischen PeeDee Formation in South Carolina (CRAIG, 1953; FRIEDMAN and O'NEIL, 1977; ¹³C/¹²C = 0,0112372) und für stabile Wasserstoffisotope das „Vienna Standard Mean Ocean Water“ (GONFIANTINI, 1978; D/H = 1,5575 · 10⁻⁴).

Die Kohlenstoff- und Wasserstoffisotopenzusammensetzung von Methan ist von den Bildungsprozessen abhängig. Sie werden von unterschiedlichen Isotopenfraktionierungen bezüglich des ursprünglichen Kohlenstoff- und Wasserstoffinventars begleitet. Die niedrigsten δ¹³C-Werte werden dort gemessen, wo der Kohlenstoff mehrfach in biologische Prozesse eingebunden ist und die mikrobielle Methanogenese eine große Rolle spielt (z.B. THIEL *et al.*, 1999). Anhand der δ¹³C- und δD-Signaturen lassen sich die drei prinzipiellen Methanbildungsprozesse (1) mikrobielle Methanogenese durch Acetatfermentation oder CO₂-Reduktion, (2) thermogene Bildung und (3) pyrolytische Bildung unterscheiden (Abb. 4.1). Die mikrobielle Methanogenese führt zur stärksten δ¹³C-Fraktionierung mit δ¹³C-Werten zwischen -42 und -94‰ (ALPERIN *et al.*, 1992). bzw. -50 und -80‰ (BERGAMASHI and HARRIS, 1995) oder -50 und -90‰ (WHITICAR *et al.*, 1986).

Die Kohlenstoffisotopenzusammensetzung von mikrobiell gebildetem Methan wird von vier Faktoren bestimmt: (1) dem Weg der Methanogenese, (2) der Isotopenzusammensetzung des methanogenen Vorläufers (Edukt), (3) der Isotopenfraktionierung bei der Methanoxidation und (4) der Temperatur.

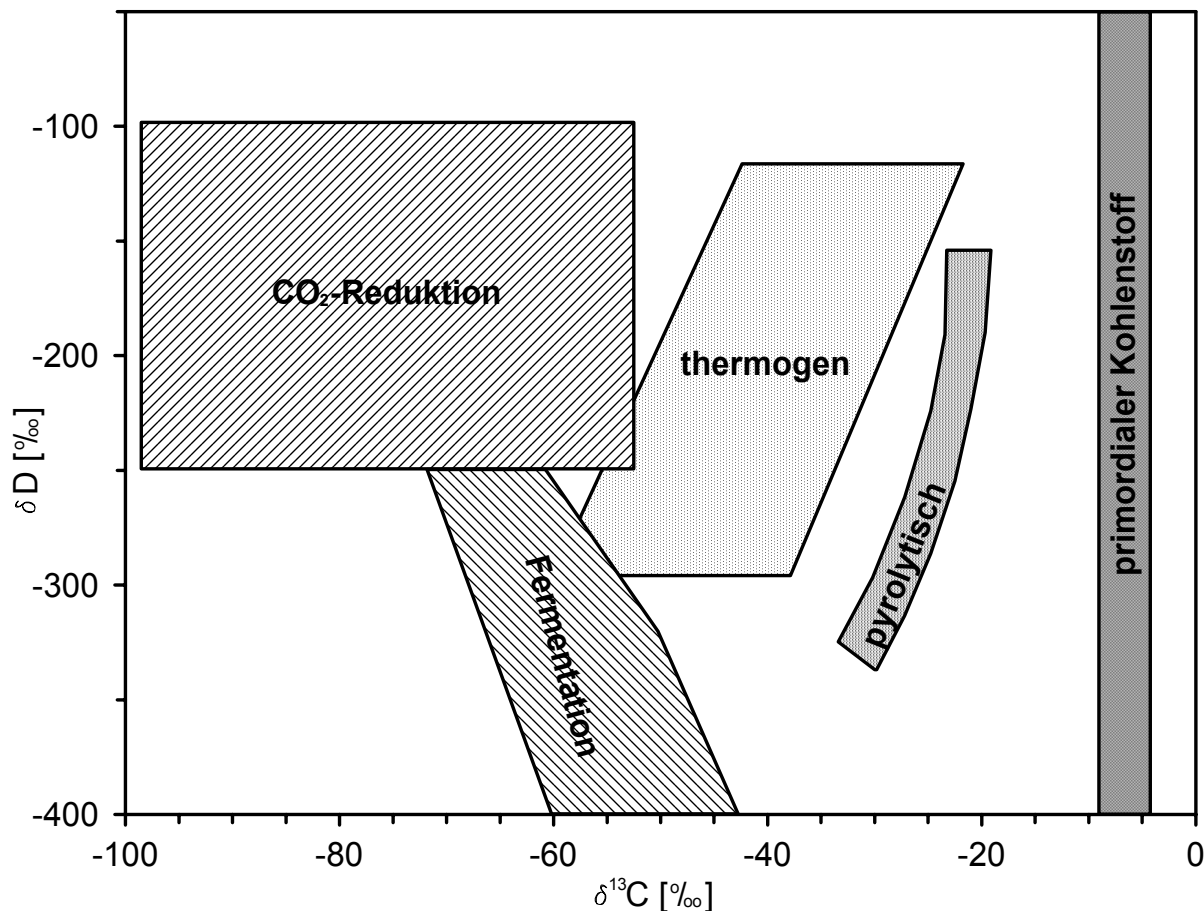


Abb. 4.1: Schematisierte Darstellung der Kohlenstoff- und Wasserstoffisotopenverhältnisse natürlichen Methans (nach WHITICAR *et al.*, 1986; SCHOELL *et al.*, 1988; WHITICAR, 1989 und ALPERIN *et al.*, 1992)

Die mikrobielle CO₂-Reduktion ist gegenüber der Acetatfermentation durch eine stärkere Abreicherung von ¹³C und eine schwächere Abreicherung von D gekennzeichnet (SCHOELL *et al.*, 1988; ALPERIN *et al.*, 1992; BLAIR *et al.*, 1993). Die große Variabilität der Kohlenstoffisotopensignatur wird sowohl durch die unterschiedliche Isotopenzusammensetzung der Edukte CO₂ und der Methylgruppe des Acetats als auch von den verschiedenen Fraktionierungsfaktoren, die bei methanogenen Archaea zu beobachten sind, gesteuert. Verschiedene Spezies (*Methanobacterium barkeri* und *Methanosarcina bryantii*) wuchsen unter identischen Bedingungen im Labor und zeigten Fraktionierungen, die um 28‰ differierten (GAMES and HAYES, 1976). Die Differenzen zwischen den ermittelten Werten aus Laborversuchen und der Natur werden von den meisten Autoren (siehe GROSSMAN, 1997) als Temperatureffekt gedeutet. Nach der Thermodynamik steigt die Isotopenfraktionierung zwischen CO₂ und Methan mit fallender Temperatur (BOTTINGA, 1969).

Die Isotopenfraktionierung bei der Methanoxidation durch methanotrophe Bakterien führt zu einer Akkumulation von ¹³CH₄ des nicht oxidierten Methans. Das produzierte CO₂ aus der Methanoxidation ist um 4–30‰ an ¹³C angereichert (BARKER and FRITZ, 1981; COLEMAN *et al.*, 1981; ZYAKUN *et al.*, 1981; STEVENS and ENGELKEMEIR, 1988).

Die Abreicherung des schweren gegenüber dem leichten Isotop des Wasserstoffs ist grundsätzlich stärker als bei den Kohlenstoffisotopen, da die Isotopenfraktionierung proportional zur relativen Massendifferenz zwischen dem Haupt- und dem Nebenisotop verläuft (ANDERSON and ARTHUR, 1983; O'NEIL, 1986). Die relative Massendifferenz ist die Differenz zwischen der Masse des

Hauptisotops geteilt durch die Durchschnittsmasse beider Isotope. Die relative Massendifferenz zwischen ¹³C und ¹²C beträgt somit 1/12,5 oder 0,08 und zwischen D und H 0,67. So überrascht es nicht, dass das D/H-Verhältnis in der Natur um über 400‰ variiert (GROSSMAN, 1997).

Bei der mikrobiellen Methanogenese variieren die δD-Werte bezüglich der CO₂-Reduktion zwischen -170 und -250‰ und bezüglich der Acetatfermentation zwischen -250 und -400‰ (WHITICAR *et al.*, 1986). Die Fraktionierung bei der Methanoxidation ist beim Wasserstoff ebenfalls erheblich stärker als beim Kohlenstoff (COLEMAN *et al.*, 1981). Covariante δ¹³C- und δD-Trends des Methans sind ein starker Beleg für die Oxidation. Unglücklicherweise erfordern δD-Messungen ein erheblich größeres Probenvolumen als δ¹³C-Messungen, so dass sie aus logistischen Gründen selten durchgeführt werden.

Thermogen gebildetes Methan liefert eine große Variabilität der Isotopenverhältnisse beider Elemente. Leichtes, thermogen gebildetes Methan weist isotopische Übereinstimmungen mit mikrobiell gebildetem Methan auf, während das schwerere Übereinstimmungen mit dem Kohlen- und Wasserstoff aus Kerogen und Öl zeigt, aus dem letztlich biogenes Methan gebildet wird (SCHOELL, 1980; WHITICAR *et al.*, 1986). Kerogen und Öl haben hohe Deuterium- und ¹³C-Gehalte.

Pyrolytisch gebildetes Methan zeigt eine Isotopensignatur, die dem des marinen und terrestrischen Ausgangsmaterials entspricht. Die ¹³C-Gehalte von pyrolytisch gebildetem Methan sind entsprechen denen von Kerogen und Öl (δ¹³C = -30 bis -20‰, δD = -150 bis -85‰), während die Deuteriumkonzentrationen niedriger sind (CHUNG, 1976).

4.2 C₁–C₃-Kohlenwasserstoffe in der Atmosphäre

Kurzkettige Kohlenwasserstoffe sind neben CO₂ wichtige Treibhausgase und spielen eine erhebliche Rolle in der troposphärischen und stratosphärischen Chemie. Methan ist gegenüber den anderen kurzkettigen Kohlenwasserstoffen (NMHC: non methane hydrocarbons) in der Atmosphäre um einige Größenordnungen höher konzentriert. Für die atmosphärische Chemie sind die NMHC besonders in der Stratosphäre aufgrund ihrer höheren chemischen Reaktivität dennoch von Bedeutung.

Methan in der Atmosphäre

Methan absorbiert Infrarotstrahlung bei einer Wellenlänge von 7,66 µm und spielt eine wichtige Rolle in der Strahlungsbilanz der Erdatmosphäre. Die Zunahme der Konzentration von etwa 700 ppbv (parts per billion by volume) in der vorindustriellen Zeit bis heute auf über 1750 ppbv ist verantwortlich für einen auf ca. 30% gestiegenen Anteil an der Klimaerwärmung (MITCHELL, 1989). Als Hauptursache für den Anstieg gelten die Expansion der Landwirtschaft und die Industrialisierung. Der Beitrag von Methan zum Treibhauseffekt in den letzten 150 Jahren beträgt etwa 35% der Wirkung des CO₂ (LELIEVELD *et al.*, 1998).

Aus Lufteinschlüssen in Eiskernen aus Grönland und der Antarktis lässt sich eine Verdoppelung der atmosphärischen Methankonzentration seit dem Beginn der Industrialisierung beobachten (STAUFFER *et al.*, 1988; ETHERIDGE *et al.*, 1988, 1992) (Abb. 4.2). Dabei besteht eine enge Korrelation zwischen der Methankonzentration und Klimaindikatoren über eine Periode von 160000 Jahren (z.B. CHAPPELLAZ *et al.*, 1990; BROOK *et al.*, 2000).

Nach DONNER und RAMANATHAN (1980) führt eine Konzentration von 1500 ppbv CH₄ in der Atmosphäre gegenüber einer methanfreien Atmosphäre zu einem Anstieg der durchschnittlichen Oberflächentemperatur von ca. 1,3°K. Der durch einen Konzentrationsanstieg von 700 ppbv (vorindustrielle Zeit) auf 1700 ppbv hervorgerufene Erwärmungseffekt ist etwa halb so groß wie der durch einen Anstieg der CO₂-Konzentration von 275 auf 345 ppmv (RAMANATHAN *et al.*, 1985; DICKINSON and CICERONE, 1986).

Die seit 1978 direkt gemessenen Trends und räumlichen Verteilungen von Methan führen zu einer Abschätzung der Methanzuwachsraten auf 0,8–2% pro Jahr (z.B. RASMUSSEN and KHALIL, 1984; BLAKE and ROWLAND, 1988; THOMAS *et al.*, 1989; LELIEVELD *et al.*, 1993). Die Analysen der solaren Absorptionsspektren ergeben eine mittlere Methanzuwachsrate von $1,1 \pm 0,2\%$ pro Jahr zwischen 1951 bis 1981 (RINSLAND *et al.*, 1985) bzw. $0,7 \pm 0,1\%$ zwischen 1951 und 1986 (ZANDER *et al.*, 1989). Dieses Anwachsen der Methankonzentrationen wird im Wesentlichen auf anthropogene Quellen, verbunden mit einer Abnahme der Oxidationsraten durch OH-Radikale (im Folgenden: OH) in der Atmosphäre, zurückgeführt (CICERONE and OREMLAND, 1988). Der zukünftig zu erwartende Zuwachs der atmosphärischen Methankonzentration beeinflusst das Klima voraussichtlich mehr als der jedes anderen Gases außer CO₂ (CICERONE and OREMLAND, 1988).

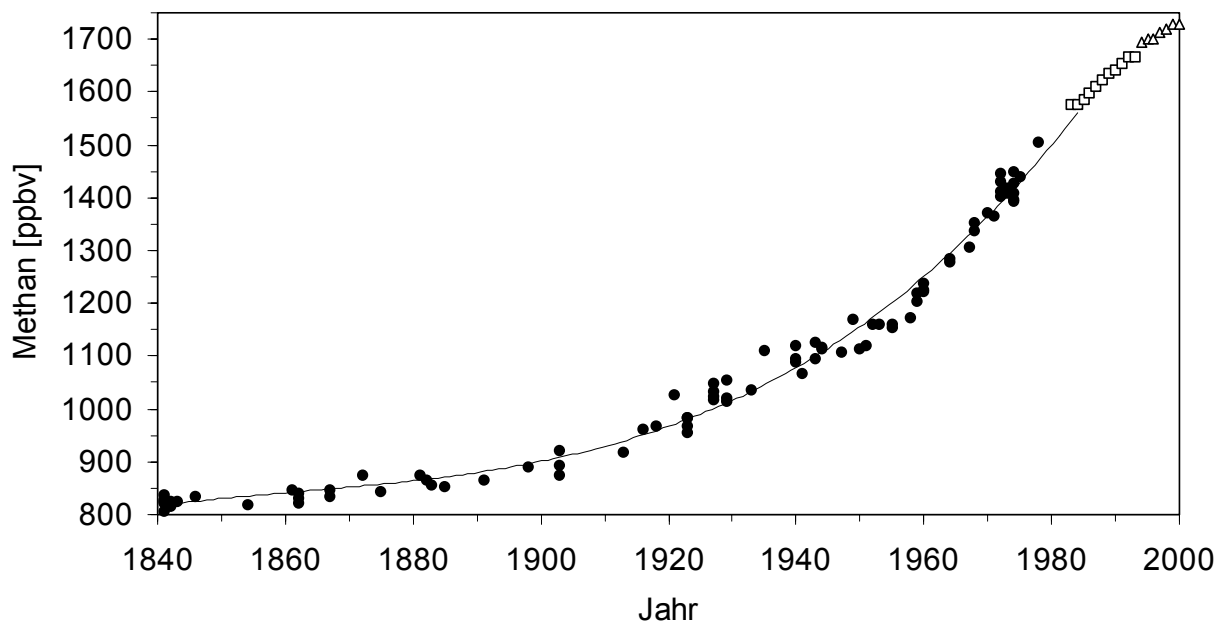


Abb. 4.2: Atmosphärische Methankonzentrationen aus Messungen in Luftblasen im Eis von Law Dome, Antarktik (ETHERIDGE *et al.*, 1992) sowie aus Luftmessungen an der Station SPO am Südpol (1983-1993, offene Quadrate) und der Station Cape Grim, Tasmanien (1994-2000, offene Dreiecke) (nach DLUGOKENCKY *et al.*, 1994 aus cdiac.esd.ornl.gov/ftp/db1008/monthly.fxd und cdiac.esd.ornl.gov/ftp/ale_gage_Agase/AGAGE/gc-md/monthly/tAmon.sum)

Neuere Untersuchungen von LELIEVELD *et al.* (1998) beschreiben eine stetige Abnahme der Zuwachsraten von Methan seit Ende der 1980er/Anfang der 1990er Jahre. Für die Abschwächung der Zunahme geben LELIEVELD *et al.* (1998) eine Reihe von möglichen Gründen an, die hauptsächlich im Zusammenhang mit dem Vulkanausbruch des Pinatubos im Juni 1991 und/oder mit einer verminderten Verbrennung von Biomasse stehen. Seit zehn Jahren ist die jährliche Zuwachs-

rate sehr variabel; so betrug sie 1992 nahe 0%, während sie 1998 über 0,7% erreichte (DENTENER *et al.*, 2001). Es gibt noch keine Erklärung für diese Variabilität.

Der in Abbildung 4.3 wiedergegebene Verlauf des troposphärischen Methangehaltes als Funktion der Zeit und der geographischen Breite zeigt einen Gradienten von ca. 140 ppbv zwischen der Nord- und der Südhemisphäre. Die deutlich höheren CH₄-Gehalte in der Nordhemisphäre ergeben sich dort aus den größeren Methanquellen in Verbindung mit der troposphärischen Mischungszeit von einem Jahr und der atmosphärischen Lebensdauer des Methans. Nach Süden nimmt der Molenbruch stetig ab und bleibt zwischen 30°S und 90°S breitenunabhängig. Dort wird der sinusförmige Jahresgang mit dem Minimum während des Südsommers nahezu ausschließlich durch die Saisonalität der photochemischen Abbaureaktion mit OH bestimmt.

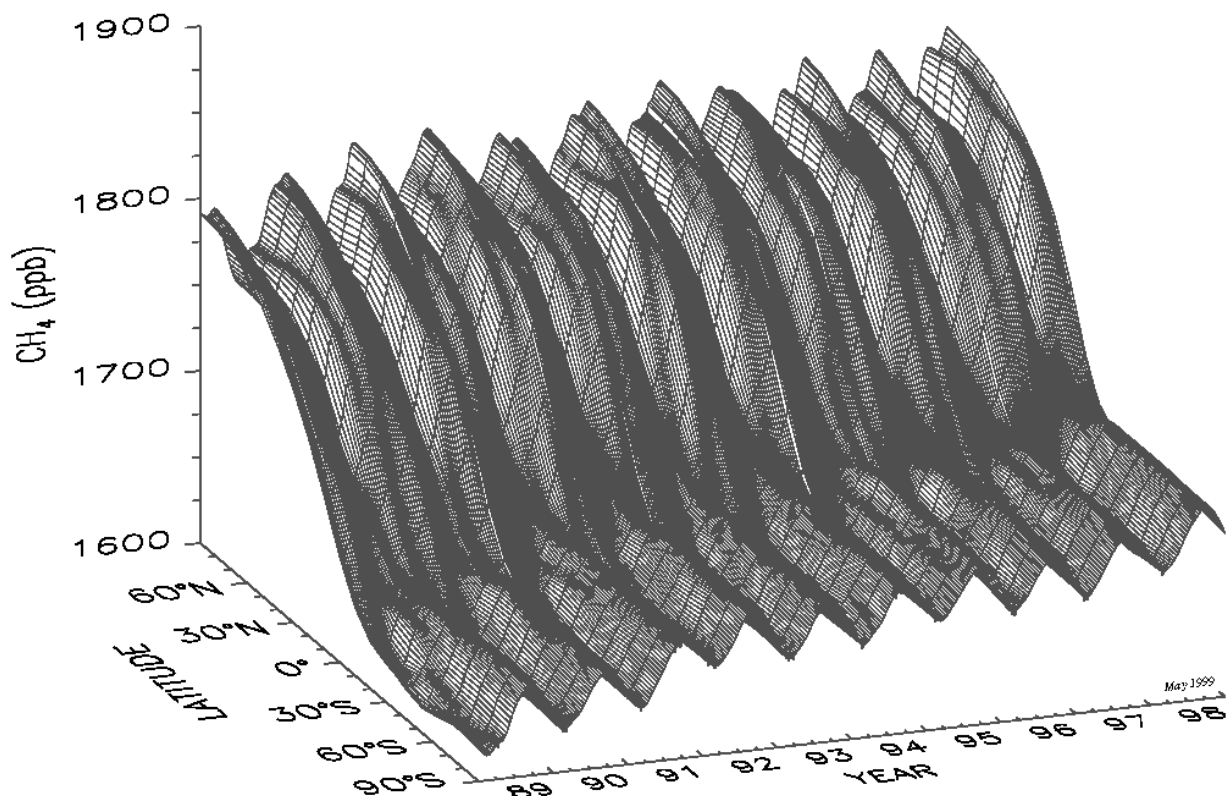


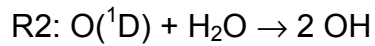
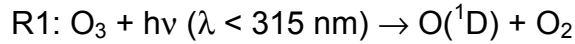
Abb. 4.3: Geglättete, zonal gemittelte globale Verteilung der atmosphärischen Methankonzentrationen in der marinen Grenzschicht mit einem Gitterabstand von 10° geogr. Breite und 14 Tagen (nach DLUGOKENCKY *et al.*, 1994; aus: www.cmdl.noaa.gov)

In den Tropen und Subtropen ist die Amplitude des Jahresganges aufgrund des interhemisphärischen Luftaustausches und der geringen Variabilität der Sonneneinstrahlung am geringsten (PRINN *et al.*, 1992). Die jahreszeitlichen Schwankungen resultieren aus einem komplexen Wechselspiel der Quellen und Senken sowie der Verschiebung der innertropischen Konvergenzzone. Die um den Faktor zwei höhere Amplitude der mittleren bis hohen nördlichen Breiten gegenüber der Südhemisphäre ergibt sich hauptsächlich aus den saisonalen Änderungen der Methanquellenstärken. Der im Vergleich zur Südhemisphäre ungleichmäßigere Verlauf des Jahresganges wird durch die Variabilität des großskaligen Lufttransportes hervorgerufen.

Die Lebensdauer von Methan in der Atmosphäre beträgt etwa 7,9 Jahre (LELIEVELD *et al.*, 1998) bzw. 9,6 Jahre (DENTENER *et al.*, 2001). Die Lebensdauer ist definiert als die Gesamtmenge von

CH₄ in der Atmosphäre dividiert durch die Summe aller Abbauprozesse. Das meiste Methan geht durch die Oxidation mittels OH in der Troposphäre verloren (LEVY, 1971). Ein kleiner Anteil des Methans von 7–11% wird in der Stratosphäre zerstört und 1–10% werden durch bakterielle Oxidation in Böden abgebaut (BORN *et al.*, 1990).

Hydroxylradikale werden in der Troposphäre hauptsächlich durch die photochemische Dissoziation von Ozon und der anschließenden Reaktion mit H₂O gebildet:



Der Methankonzentrationsanstieg in der Atmosphäre führt zu einer Abnahme der Hydroxylradikalkonzentrationen und damit zu einer „Selbstverstärkung“ der Methankonzentrationen (OH-Feedback). Die Reaktion mit Methan und anderen Gasen zerstört OH, dessen Lebensdauer nur wenige Sekunden beträgt. Etwa die Hälfte des OH wird durch Kohlenmonoxid und die andere Hälfte durch Methan und seine Reaktionsprodukte entfernt (LAW and PYLE, 1993; CRUTZEN, 1995). In Abbildung 4.4 sind die Hauptreaktionen der Methanoxidation schematisch dargestellt.

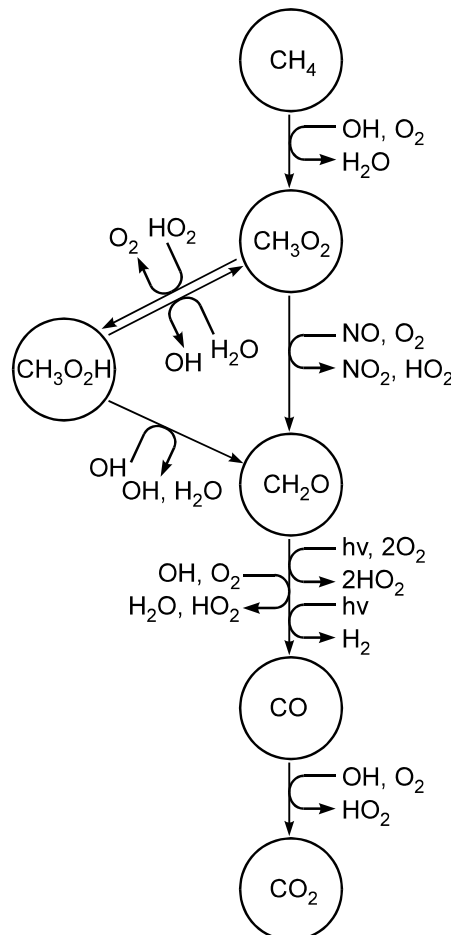
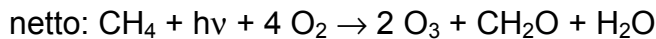
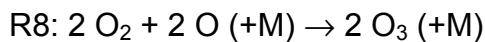
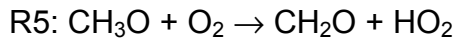
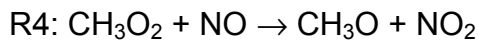
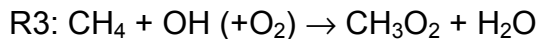


Abb. 4.4: Hauptreaktionen in der CH₄-Oxidationskette; links in NO_x-armer Luft, rechts bzw. direkt in NO_x-reicher Luft (aus LELIEVELD *et al.*, 1998)

In einer Atmosphäre mit niedrigen NO_x-Konzentrationen wird aus CH₃O₂ CH₃O₂H und anschließend CH₂O (links), während bei hohen NO_x-Konzentrationen der direkte Weg zu CH₂O dominiert (rechts). Bei hohen NO_x-Konzentrationen entstehen Hydroxylradikale, da sich aus NO und H₂O NO₂ und OH bilden (Tab. 4.1).

Tabelle 4.1: Hauptreaktionen der CH₄-Oxidation in einer NO_x-reichen Umgebung, die zur Ozonbildung führt (LELIEVELD *et al.*, 1998)

Eine weitere Aufschlüsselung von CH₂O (R5) führt zu zusätzlichem O₃ und OH. Bei der Zerstörung von Methan bildet sich Formaldehyd (CH₂O), das photodissoziiert und mit OH zu HO₂-Radikalen und CO reagiert. Über diesen Reaktionsweg der Methanoxidation in der Troposphäre wird etwa 35% des gesamtatmosphärischen Kohlenmonoxids produziert.

Durch den Anstieg des atmosphärischen Methangehaltes bildet sich nach den oben genannten Reaktionen mehr O₃ in der Troposphäre aus der Methanoxidation und verstärkt damit den direkten Treibhauseffekt von Methan um 30 bis 40% (DENTENER *et al.*, 2001).

In der Atmosphäre der vorindustriellen Zeit und in der Atmosphäre über den Ozeanen sind die NO_x-Konzentrationen sehr gering. Die kurze Lebensdauer des NO_x von ein bis zwei Tagen limitiert den Transport aus den Quellregionen. In diesen Regionen bzw. Zeiten reagieren die aus dem Abbau von CH₄ und CO gebildeten OH nicht mit NO_x, sondern zerstören O₃ und limitieren somit die Regeneration von OH (R1 und R2).

Insgesamt verbrauchen die Emissionen von CO und CH₄ etwa die Hälfte der Hydroxylradikale in der Atmosphäre. Das chemische Feedback von CO- und NO_x-Emissionen auf die OH-Konzentration, und damit die Lebensdauer von Methan, hängt maßgeblich von ihrer Quellstärke und dem Transport in der Atmosphäre ab (CHAMEIDES *et al.*, 1977; ISAKSEN and HOV, 1987). Aus diesen Überlegungen folgt, dass in der Atmosphäre der vorindustriellen Zeit (NO_x-arm) ein relativ starkes, positives Feedback zwischen wachsender Methanemission, Verlust von OH und damit einer steigenden Methanlebensdauer bestand. Auf der anderen Seite wird in einer verunreinigten Atmosphäre (NO_x-reich) dieses Feedback reduziert, weil der OH-Verlust teilweise durch die O₃-Bildung kompensiert wird.

Quellen und Senken von Methan

Etwa 90% des in der Atmosphäre entfernten Methans wird durch die Reaktion mit OH hervorgerufen. Die Genauigkeit dieser Angabe ist abhängig von der Kenntnis der OH-Konzentration in der Atmosphäre (LELIEVELD *et al.* 1998). Diese kann durch Modelle und der Messung von Trichloräthan (CH₃CCl₃) und seinen bekannten Abbauraten durch OH in Abhängigkeit von dessen Konzentration genau bestimmt werden, da die Emission von CH₃CCl₃ gut bekannt ist (BUTLER *et al.*, 1991; VAGHIANI and RAVISHANKARA, 1991, PRINN *et al.*, 1992).

Aus dem Modell von LELIEVELD *et al.* (1998) und den Messungen von PRINN *et al.* (1995) ergibt sich eine Senke von $510 \pm 50 \text{ Tg a}^{-1}$ durch die Reaktion mit OH in der Troposphäre (Tab. 4.2). Unter Berücksichtigung des geringen Verbrauchs von Methan durch die Reaktionen mit Sauerstoff- und Chloratomen, anderen Halogenen, OH und Stickstoffoxiden in der Stratosphäre (CICERONE

and OREMLAND, 1988), der mikrobiellen Oxidation von atmosphärischem Methan in den oberen Bodenschichten (z.B. BORN *et al.*, 1990; WHALEN and REEBURGH, 1992) und dem jährlichen atmosphärischem Zuwachs ergibt sich eine Gesamtsenke von $600 \pm 80 \text{ Tg a}^{-1}$ (Tab. 4.2). Die Stärke der Senken inklusive des jährlichen Zuwachses muss der Summe aller Quellen entsprechen.

Tabelle 4.2: Senken von atmosphärischem Methan (und einbezogener Gesamtquelle) nach LELIEVELD *et al.* (1998)

Senke	[Tg CH ₄ a ⁻¹]
Reaktion mit OH in der Troposphäre	510 ± 50
Reaktionen mit OH, Cl, und O(¹ D) in der Stratosphäre	40 ± 10
Bakterielle Oxidation in Böden	30 ± 15
Atmosphärische Zunahme	20 ± 5
Gesamtsenke plus Zunahme (= Gesamtquelle)	600 ± 80

Diese Abschätzung steht in guter Übereinstimmung mit den von HEIN *et al.* (1997) ermittelten 520–625 Tg a⁻¹ für das Jahr 1987. HEIN *et al.* (1997) leiten mit einer inversen Modellieretechnik Methanquellenstärken aus Beobachtungen der räumlichen und zeitlichen Variabilität des atmosphärischen Methangehaltes ab. Die inverse Modellierung basiert auf der wiederholten Optimierung der Übereinstimmung zwischen den vom Modell kalkulierten und den gemessenen Methankonzentrationen in der Atmosphäre. Dabei werden die unterschiedlichen ¹³CH₄/¹²CH₄-Verhältnisse der Emissionen aus den verschiedenen Quellen nach QUAY *et al.* (1991) mit einbezogen. Es sind allerdings mehr δ¹³CH₄-Messungen in der Atmosphäre notwendig, um den Methanhaushalt genauer zu beschreiben.

Den Umweg über die Gesamtstärke der Senken und der jährlichen Zuwachsrate zur Bestimmung der Gesamtstärke der Quellen ist exakter als die Addition der Einzelquellen. Die Angaben über die Stärke der Einzelquellen variiert z.T. um mehr als ±50%. In Tabelle 4.3 ist eine Übersicht der Quellen und ihrer jährlichen Emissionen wiedergegeben.

Fossiles Methan

Biogenes Methan reflektiert in der Atmosphäre das ¹⁴C/¹²C-Verhältnis des atmosphärischen Kohlendioxids. Das ¹⁴CO₂ wird von der Vegetation aufgenommen und nimmt am CO₂/CH₄-Zyklus teil. Im Gegensatz dazu enthält Methan aus fossilen Brennstoffen und vulkanischen Aktivitäten kein ¹⁴C, weil die geologisch kurze Halbwertszeit von ¹⁴C das Auftreten von ¹⁴C in diesen Lagerstätten bzw. Gesteinen verhindert (EHHALT, 1974).

Aus den Berechnungen von LOWE *et al.* (1988), WHALEN *et al.* (1989), MANNING *et al.* (1990) und QUAY *et al.* (1991) ergibt sich ein Anteil des ¹⁴C-freien Methans in der Atmosphäre von 16–30%. Nach LELIEVELD *et al.* (1998) liegt die beste Übereinstimmung im Bereich von 20 ± 4%. Dieser Anteil, verbunden mit der Gesamtquellenstärke von $600 \pm 80 \text{ Tg a}^{-1}$, ergibt eine Emission von 80–160 Tg ¹⁴C-freien Methans pro Jahr. Ein kleiner Anteil von 5–15 Tg a⁻¹ ist der Methanfreisetzung aus sich erwärmenden Permafrostböden, dem Zerfall von Methanhydraten im Ozean und anderen untergeordneten geologischen Quellen zuzuordnen. Der Hauptteil der fossilen Methanemissionen hingegen stammt aus der Kohle-, Erdgas- und Erdölförderung und deren Verbrennung, Entlüftung (Venting) und Transport. Die individuellen Quellenstärken sind schwer zu quantifizieren. Die Abschätzungen über die mit Kohle assoziierten Emissionen basieren auf Studien in Westeuropa

und den USA, die möglicherweise nicht repräsentativ für alle Kohleminen sind. Der Hauptteil dieser Emissionen gelangt über die aus Sicherheitsgründen stattfindende Belüftung der Stollen in die Atmosphäre. 90% der Methanemissionen aus dem Kohleabbau stammen aus nur zehn Kohle produzierenden Ländern: China, Russland, USA, Südafrika und einigen Staaten in Europa (EPA, 1994).

Tabelle 4.3: Quellen von atmosphärischem Methan nach LELIEVELD *et al.* (1998)

Quelle	[Tg CH ₄ a ⁻¹]
Fossiles Methan:	
Kohleförderung und -verbrennung	45 ± 15
Erdöl- und Erdgasförderung	65 ± 30
Methanhydrate und andere geologische Quellen	10 ± 5
Natürliche Quellen:	
Feuchtgebiete	145 ± 30
Termiten	20 ± 20
Meere	10 ± 5
Süßwasser	5 ± 5
Wildlebende Wiederkäuer	5 ± 5
Sedimente (z.B. Permafrostböden)	5 ± 5
Landwirtschaft:	
Reisfelder	80 ± 50
Verbrennung von Biomasse	40 ± 30
Wiederkäuer	80 ± 20
Tierkot	30 ± 15
Müll	35 ± 25
Abwässer	25 ± 10
Gesamt	600 ± 270

Zuverlässige Emissionsabschätzungen aus der Erdöl- und Erdgasförderung und -weiterverarbeitung fehlen, weil Messungen von Entgasungen und von Gaslecks beim Transport nur spärlich vorhanden sind. Das mit der Erdölförderung assoziierte Methan wird normalerweise nicht zur Energieproduktion genutzt. Es wird entlüftet, abgefackelt oder in das Ölfeld reinjiziert. Die Emissionen aus der Erdölförderung sind substantiell nur im Zusammenhang mit ¹⁴C-Messungen abschätzbar.

Obwohl große Mengen von Methan in Form von Gashydraten in marinen und kontinentalen Sedimenten gespeichert sind, gelangt nur ein kleiner Anteil in die Atmosphäre (z.B. KVENVOLDEN, 1988a). Zusätzlich gelangt ein Teil des in Gashydraten von Permafrostböden gespeicherten Methans durch die anthropogen verursachte Klimaerwärmung in die Atmosphäre. Dieser Beitrag von 5 ± 5 Tg a⁻¹ ist in Tabelle 4.3 unter „Natürliche Quellen, Sedimente“ aufgeführt.

Natürliche Quellen

Natürliche Feuchtgebiete tragen mit 115–175 Tg a⁻¹ erheblich zum atmosphärischen Methanbudget bei. Das Methan bildet sich dort hauptsächlich unter anaeroben Bedingungen durch Acetatfermentation und CO₂-Reduktion. Die Menge des gebildeten Methans ist von verschiedenen

Faktoren abhängig wie der Höhe des Grundwasserspiegels, der möglichen saisonalen Variabilität der Methanogenese und der Temperatur (HARRISS *et al.*, 1985; SEBACHER *et al.*, 1986; MARTENS *et al.*, 1986). Obwohl tropische Feuchtgebiete nur 20% der Gesamtfläche der weltweiten Feuchtgebiete ausmachen, sorgen sie für 60% der Emissionen. Dies ist u.a. auf die relativ hohen Bodentemperaturen und die hohe Pflanzenproduktion zurückzuführen (BARTLETT and HARRISS, 1993). Ein Großteil des in Böden gebildeten Methans wird in den oberen Bodenschichten oxidiert (z.B. WHALEN and REEBURGH, 1990; 1992).

Das enorme Potential von Termiten an der Methanfreisetzung ist von ZIMMERMANN *et al.* (1982) dargelegt worden. Die Abschätzungen der Methanfreisetzungsrates aus Termitennestern variieren sehr stark, meist in Abhängigkeit von der Größe der Kolonien, zwischen 10–40 Tg a⁻¹ mit einem Mittel von 20 Tg a⁻¹ (IPCC, 1992).

Landwirtschaftliche Quellen

Etwa die Hälfte der jährlichen Methanemissionen stammt aus den Tropen. Einen signifikanten Anteil von $80 \pm 50 \text{ Tg a}^{-1}$ daran hat der Reisanbau, besonders in Südasien. Die Emissionen aus Reisfeldern werden von vielen lokalen Faktoren bestimmt wie der Temperatur, den physikalischen, chemischen und mikrobiellen Bodeneigenschaften sowie den Überflutungsbedingungen. Zum Beispiel emittieren regengesättigte Reisfelder weniger CH₄ als bewässerte in der Trockenphase der Wachstumsaison (NEUE and SASS, 1994). Die Abschätzung der Methanfreisetzung aus Reisfeldern ist schwierig, da die Überflutungsbedingungen und Bodeneigenschaften nur unzureichend bekannt sind.

Die unvollständige Verbrennung von Biomasse (Brandrodung, Savannenbrände, Feuerholz- und landwirtschaftliche Abfallverbrennung) verursacht einen nur schwer abschätzbaren Methanausstoß von 10–70 Tg a⁻¹ (CRUTZEN and ANDREAE, 1990; ANDREAE and WARNECK, 1994). Die Hauptgründe für die ungenaue Angabe sind die mangelnde Kenntnis über die räumliche Ausdehnung der Brände und die Schwierigkeit der Quantifizierung der Verbrennungs- und Schwelphasen.

Die Fermentation in den Verdauungstrakten von Wiederkäuern, insbesondere von Kühen, führt zu einer Methanemission von $80 \pm 20 \text{ Tg a}^{-1}$, während wildlebende Wiederkäuer nur einen Beitrag von ca. 5 Tg a⁻¹ leisten (CRUTZEN *et al.*, 1986; EPA, 1994). Zusätzlich trägt die anaerobe Zersetzung von Tierkot mit $30 \pm 15 \text{ Tg a}^{-1}$ zum Methanhaushalt bei (EPA, 1994; BERGES and CRUTZEN, 1996).

Die anaerobe Zersetzung von organischen Abfällen in Mülldeponien und Abwässern führt zu erheblichen Methanemissionen von $60 \pm 35 \text{ Tg a}^{-1}$ (EPA, 1994). Die kontrollierenden Faktoren bei Mülldeponien (und Auffüllungen) sind die Feuchtigkeit und der Säuregehalt sowie die Oxidationsfähigkeit der darüber liegenden Bodenschichten (BINGEMER and CRUTZEN, 1987).

Mehr als 90% des aus Abwässern entweichenden Methans hat einen industriellen Ursprung, hauptsächlich aus der Nahrungs- und Papierindustrie sowie aus Erdölraffinerien (EPA, 1994). Abfallmanagement, Recycling und Biogasnutzung könnten einen enormen Beitrag zur Stabilisierung des atmosphärischen Methanhaushalts leisten und die atmosphärische Zunahme von $20 \pm 5 \text{ Tg a}^{-1}$ erheblich verringern.

C₂+-Kohlenwasserstoffe in der Atmosphäre

Die räumliche und zeitliche Variabilität von Methan als am stärksten vertretenen Kohlenwasserstoff in der Atmosphäre ist in vielen Studien bereits intensiv untersucht worden. Den NMHC ist dagegen in den Untersuchungen der globalen Atmosphärenchemie bisher deutlich weniger Aufmerksamkeit geschenkt worden. Ihr direkter Anteil am heutigen Treibhauseffekt ist mit weniger als 1% sehr gering (HIGHWOOD *et al.*, 1999). Die NMHC spielen jedoch im urbanen, photochemischen Smog, bei sauren Niederschlägen, den regionalen und globalen Budgets von CO, OH, O₃, NO_x und der heterogenen, troposphärischen Photochemie eine wichtige Rolle. Diese indirekten Effekte der NMHC auf die globale Erwärmung sind bisher kaum quantifizierbar (RAMASWAMY *et al.*, 2001). Die C₂+-Kohlenwasserstoffe sind ebenfalls bedeutende Indikatoren für Luftmassenalter, Tracertransport und Halogenradikalkonzentrationen (siehe Review von SINGH und ZIMMERMANN, 1992).

Obwohl die Konzentrationen der NMHC in der Regel um zwei bis drei Größenordnungen niedriger als die von Methan sind, spielen sie wegen ihrer hohen chemischen Reaktivität eine signifikante Rolle in der troposphärischen Photochemie. Insbesondere beeinflussen sie die Oxidationskapazität der Troposphäre. Die NMHC reagieren hauptsächlich mit OH- und untergeordnet mit NO₃-Radikalen und Ozon zu Peroxy-Radikalen. Diese Radikale führen zur Bildung von NO₂ aus NO. NO₂ beeinflusst wiederum das photochemische Budget von Ozon (BOISSARD *et al.*, 1996).

Verglichen mit Methan ist die chemische Reaktivität von Ethan und Propan bei Raumtemperatur in Bezug auf OH 40 bzw. 170 Mal schneller. Daher sind diese Stoffe relativ kurzlebig. Die Lebensdauer von Ethan in der Atmosphäre der marinen Grenzschicht beträgt 59 Tage, von Propan 13,8 Tage, von Ethen 1,9 Tage und von Propen 0,64 Tage (DONAHUE and PRINN, 1990) bzw. von Ethan 92 Tage (RUDOLPH and EHHALT, 1981) sowie von Propan 22 Tage (SINGH and ZIMMERMANN, 1992).

Die C₂+-Kohlenwasserstoffe haben als Folge ihrer Reaktion mit OH einen großen Einfluss auf die Ozonchemie der unteren Atmosphäre. Die Oxidation von Kohlenwasserstoffen durch OH initiiert eine photochemische Reaktionskette, die je nach NO_x-Konzentration über die Bildung von reaktiven Spezies wie Peroxy-Radikalen, Aldehyden und Ketonen zur Produktion oder Zerstörung von Ozon führt (BONSANG *et al.*, 1995). Die NMHC spielen eine Schlüsselrolle bei der Bildung der photochemischen Luftverschmutzung über Ballungszentren. Sie sind die Vorläufer der Ozonproduktion in den bodennahen Schichten der Atmosphäre bei vorhandenem Sonnenlicht und Stickstoffoxiden (DING and WANG, 1998). So wird beispielsweise die Ozonproduktion über Porto Alegre (Brasilien) von Ethen und Kohlenmonoxid dominiert (GROSJEAN *et al.*, 1998).

Neben OH und Ozon ist die Reaktion mit Chlor (Cl) eine weitere, aber untergeordnete Senke für Alkane in der Atmosphäre (SINGH and KASTING, 1988). Die Alkene reagieren mit OH um so viel schneller als mit Cl, dass die Cl-Reaktion keine nennenswerte Senke für Alkene darstellt (DONAHUE and PRINN, 1990).

Eine große Anzahl verschiedener NMHC gelangt aus natürlichen und anthropogenen Quellen in die Atmosphäre. Ihre Gesamtemissionen übersteigen möglicherweise die von Methan. Die Hauptquellen der NMHC sind wahrscheinlich die Biomasseverbrennung, die natürlichen Gasemissionen, die unvollständige Verbrennung von fossilen Brennstoffen, der Ozean und die Vegetation (GUPTA *et al.*, 1998).

Verschiedene regionale Quellen sowie die Stärke individueller und/oder kombinierter Kohlenwasserstoffemissionen wurden von einigen Autoren untersucht (BRICE and DERWENT, 1978; NELSON *et al.*, 1983; TILLE *et al.*, 1985; LAMB *et al.*, 1987; KANAKIDOU *et al.*, 1989; FIELD *et al.*, 1992). Die daraus ableitbaren, globalen Emissionen sind aber aufgrund der geographisch variierenden industriellen und natürlichen Aktivität unsicher. Globale Emissionen aller NMHC (klassifiziert in verschiedene Kategorien wie Alkane, Alkene, Aromate und Terpene) wurden von DUCE *et al.* (1983), PICCOT *et al.* (1992), FEHSENFELD *et al.* (1992), MÜLLER (1992) und GUENTHER *et al.* (1995) abgeschätzt.

Weiterhin gibt es Abschätzungen über die globale Quellenstärke einzelner leichtflüchtiger NMHC (Referenzen in Tab. 4.4), die z.T. stark voneinander abweichen. So schwanken z.B. die Angaben über die jährliche globale Ethanemission zwischen 5 und 52 Tg a⁻¹ (Tab. 4.4) und zeigen die noch große Unsicherheit über die Stärke der globalen Quellen. In Tabelle 4.4 sind die Abschätzungen der Budgets von Ethan und Propan aufgelistet.

Tabelle 4.4: Vergleich der globalen Quellstärken von Ethan und Propan in Tg a⁻¹ nach BOISSARD *et al.* (1996), GUPTA *et al.* (1998) und EHHALT *et al.* (1999)

Ethan	Propan	Referenz
5		PENKETT (1982)
	24 - 60	BONSANG und LAMBERT (1985)
10	10	ISAKSEN <i>et al.</i> (1985)
10 - 16		BLAKE und ROWLAND (1986)
7,6	4,0	EHHALT <i>et al.</i> (1986)
8 - 24	11 - 35	KANAKIDOU <i>et al.</i> (1991)
29	26	HOUGH (1991)
15	25	ROEMER und HOUT (1991)
10 - 15	15 - 20	SINGH und ZIMMERMANN (1992)
20	17	FUGLESTVEDT <i>et al.</i> (1993)
52		STRAND und HOV (1994)
8,5 - 22,5		RUDOLPH (1995)
5 - 30	13 - 79	BOISSARD <i>et al.</i> (1996)
10 - 11	8 - 9	GUPTA <i>et al.</i> (1998)
19	16	EHHALT <i>et al.</i> (1999)

Die meridionale Verteilung von Ethin, Ethan und Propan in der Troposphäre zeigt die Einflüsse der Hauptquellen Verbrennung von Biomasse und anthropogene Emissionen. Ethin, das hauptsächlich anthropogenen Ursprungs (Motorenabgase) ist, konzentriert sich in der Troposphäre in der Nordhemisphäre mit 70-mal höheren Mischungsraten als in der Südhemisphäre (BOISSARD *et al.*, 1996). Der Einfluss der Verbrennung von Biomasse über dem äquatorialen Afrika und Südamerika konnte von BOISSARD *et al.* (1996) ebenfalls anhand von Messungen der leichtflüchtigen NMHC in der Troposphäre nachgewiesen werden. In einigen Fällen erreichten die beobachteten NMHC-Konzentrationen in Höhen von 10 km die der Grenzschicht zum Boden durch dynamische Phänomene (Konvektion und/oder vertikaler Transport). Nach GUPTA *et al.* (1998) stammen 80% der Ethan- und Propanemissionen von der Nordhalbkugel. Die Konzentrationen der leichtflüchtigen NMHC variieren in der Troposphäre nicht nur regional/meridional, sondern auch saisonal zwischen < 1 bis einigen 10 ppbv (HOV and SCHMIDBAUER, 1992; BOISSARD *et al.*, 1996).

Die kurzlebigen Alkene Ethen und Propen sind bisher noch seltener als die leichtflüchtigen Alkane in der Atmosphäre untersucht worden. SAWADA und TOTSUKA (1986) schätzen die globalen Ethenemissionen auf 18–45 Tg a⁻¹ ab, von denen 74% aus natürlichen und 26% aus anthropogenen Quellen stammen. Die natürlichen Quellen sind zu 89% das terrestrische und zu 11% das aquatische Ökosystem, in der Hauptsache Pflanzen, aber auch die biologische Produktion in Böden (siehe Kap. 4.1). Die Hauptquelle für die anthropogen verursachten Ethenemissionen ist die Verbrennung von Biomasse und fossiler Brennstoffe. Neben CO₂, CO und CH₄ entstehen bei der Verbrennung NMHC, in der Hauptsache Ethen (BONSANG *et al.*, 1995). Nach EHHALT *et al.* (1999) betragen die globalen Ethen- und Propenemissionen 32 bzw. 27 Tg a⁻¹, die zu 38 bzw. 44% aus natürlichen und zu 62 bzw. 56% aus anthropogenen Quellen in die Atmosphäre entweichen.

4.3 C₁–C₃-Kohlenwasserstoffe im marinen Milieu

Methan im marinen Milieu

Der Ozean als Quelle für atmosphärisches Methan

In der globalen Methanbilanz wird der marine Bereich als eine relativ schwache Quelle für die Atmosphäre betrachtet (Tab. 4.3). Die Abschätzungen der jährlichen Emissionsraten reichen von 0,03–18 Tg a⁻¹ (EHHALT, 1974; CONRAD and SEILER, 1988; LAMBERT and SCHMIDT, 1993; BATES *et al.*, 1996). Die Abweichungen ergeben sich in erster Linie aus den verschiedenen Untersuchungsgebieten und den daraus abgeleiteten Hochrechnungen auf den gesamten marinen Bereich. BANGE *et al.* (1994a) schätzten die marine CH₄-Emission anhand einer großen Zahl der bis dahin veröffentlichten Daten auf 11–18 Tg a⁻¹, wobei etwa 75% aus den Schelf- und Ästuarregionen stammen.

Die Emissionen aus dem marinen Bereich sind die Folge einer Methanübersättigung des Oberflächenwassers hinsichtlich der Gleichgewichtskonzentration mit der Atmosphäre. Diese Methanübersättigung ist in fast allen Ozeanregionen, mit Ausnahme der Polregionen, beobachtet worden (Tab. 4.5). Im Antarktischen Ozean befindet sich das Oberflächenwasser im Gleichgewicht bzw. leicht untersättigt bezüglich der Konzentration in der Atmosphäre. Auch in den polnahen Regionen des Pazifiks treten Sättigungen von weniger als 100% auf (BATES *et al.*, 1996). Die höchsten Übersättigungen kommen in den Schelf- und Ästuargebieten vor, die allerdings durch eine große räumliche und saisonalen Variabilität gekennzeichnet sind. In Meeresgebieten mit erhöhter Primärproduktion, wie z.B. in Auftriebsgebieten, kann die Sättigung ebenfalls stark erhöht sein.

Tabelle 4.5: Zusammenfassung von Methanmessungen im marinen Oberflächenwasser

Region	Sättigung [%]	Stationen [Anzahl]	Datum [Mon./Jahr]	Referenz
Atlantic	130 (120–150)	75	5/70	LAMONTAGNE <i>et al.</i> (1973)
Atlantic	110 ± 5	21	79&80	CONRAD & SEILER (1988)
Subtropical North Atlantic	99–138	13	12/91	SEIFERT <i>et al.</i> (1999b)
Subtropical North Atlantic	148–231	8	2/75	SCRANTON & BREWER (1977)
North Atlantic	101	kont.*	5–8/97	REHDER <i>et al.</i> (1999)
Atlantic (Sargasso Sea)	100	6	6/68	SWINNERTON <i>et al.</i> (1969)
Atlantic (Sargasso Sea)	140 (130–140)	3	5/71	LAMONTAGNE <i>et al.</i> (1973)
Mid Atlantic Ridge 12N–15N	100–130	3	2, 3/85	CHARLOU <i>et al.</i> (1988)
Norwegian Greenland Sea	130 (120–170)	23	8/71	LAMONTAGNE <i>et al.</i> (1973)

Fortsetzung von Tabelle 4.5

Region	Sättigung [%]	Stationen [Anzahl]	Datum [Mon./Jahr]	Referenz
Greenland Ice Pack	130 (120–130)	6	8/71	LAMONTAGNE <i>et al.</i> (1973)
Caribbean Sea	150 (120–160)	4	5/71	LAMONTAGNE <i>et al.</i> (1973)
Cariaco Trench	160	1	5/71	LAMONTAGNE <i>et al.</i> (1973)
Cariaco Basin	104	1	2, 3/86	WARD <i>et al.</i> (1987)
Gulf of Mexico	130	1	5/67	LAMONTAGNE <i>et al.</i> (1973)
Mediterranean Sea	130	1	5/67	LAMONTAGNE <i>et al.</i> (1973)
Mediterranean Sea	110–200	10	8, 9/80	LAVOIE <i>et al.</i> (1982)
Eastern Mediterranean Sea	109–192	kont.*	7/93	BANGE <i>et al.</i> (1994b)
Pacific	95–117	kont.*	87–94	BATES <i>et al.</i> (1996)
North, South Pacific	130	10	11, 12/72	LAMONTAGNE <i>et al.</i> (1974)
Eastern Tropical North Pacific	140 (120–150)	70	6/70	LAMONTAGNE <i>et al.</i> (1973)
Eastern Tropical North Pacific	100–180	9	5/79	BURKE <i>et al.</i> (1983)
Loihi Seamount (Hawaii)	80	1	9/85	GAMO <i>et al.</i> (1987)
East Pacific Rise 11N–13N	110–120	2	12/86	CHARLOU <i>et al.</i> (1991a)
South Pacific, Antarctica	100	16	2/71	WILLIAMS & BAINBRIDGE (1973)
Antarctica (ice covered)	80			LAMONTAGNE <i>et al.</i> (1974)
Arabian Sea	109–145	9	8, 9, 10/94	UPSTILL-GODDARD <i>et al.</i> (1999)
Arabian Sea	105–698	14	11, 12/94	UPSTILL-GODDARD <i>et al.</i> (1999)
Arabian Sea	173 ± 54	12	4, 5/94	PATRA <i>et al.</i> (1998)
Arabian Sea	140 ± 37	28	2, 3/95	PATRA <i>et al.</i> (1998)
Arabian Sea	200 ± 74	12	7, 8/95	PATRA <i>et al.</i> (1998)
Arabian Sea	94–118	kont.*	5, 6, 7/97	BANGE <i>et al.</i> (1998)
Auftriebsgebiete				
Subtropical North Atlantic	287	1	7/77	TRAGANZA <i>et al.</i> (1979)
Walvis Bay	200–300000	9	12/75, 1/76	SCRANTON & FARRINGTON (1977)
Equatorial Pacific	105 ± 2	kont.*	2, 3/90	BATES <i>et al.</i> (1993)
Peruvian Coast	86–438	7	3, 4/92	LAMMERS & SUESS (1994)
Arabian Sea	192 (157–286)	13	9/90	OWENS <i>et al.</i> (1991)
Arabian Sea	105–124	kont.*	5, 6, 7/97	BANGE <i>et al.</i> (1998)
Arabian Sea	108–416	8	8, 9, 10/94	UPSTILL-GODDARD <i>et al.</i> (1999)
Ästuarie und Fjorde				
Lake Nitinat	1900	1	11/67	LAMONTAGNE <i>et al.</i> (1973)
Chesapeake Bay	1100–1700	6	6/68	SWINNERTON <i>et al.</i> (1969)
Saanich Inlet	1300	1	6/78	LILLEY <i>et al.</i> (1982)
Saanich Inlet	1300	1	7, 8/78	BULLISTER <i>et al.</i> (1982)
Saanich Inlet	1200	1	83, 8/86	WARD <i>et al.</i> (1989)
Alsea Bay	300–290000	7	79–82	DE ANGELIS & LILLEY (1987)
Salomon Bay	5200–12400	1	79–82	DE ANGELIS & LILLEY (1987)
Yaquina Bay	300–11600	9	79–82	DE ANGELIS & LILLEY (1987)
Yaquina Bay	100–5500	10	83–84	BUTLER <i>et al.</i> (1987)
Pettaquamscutt River estuary	8000–11000	8	89–91	SCRANTON <i>et al.</i> (1993)
Hudson River estuary	2500–7200	12	3, 8/91	DEANGELIS & SCRANTON (1993)
Amvrakikos Bay, Greece	522 (146–974)	kont.*	6/93	BANGE <i>et al.</i> (1994b)

Fortsetzung von Tabelle 4.5

Region	Sättigung [%]	Stationen [Anzahl]	Datum [Mon./Jahr]	Referenz
Schelde	1500–35000	kont.*		DE WILDE & DUYZER, 1996
Küste und Schelf				
Baltic Sea	113 ± 5	kont.*	2/92	BANGE <i>et al.</i> (1994a)
Baltic Sea	395 ± 82	kont.*	7/92	BANGE <i>et al.</i> (1994a)
Southcentral North Sea	126 ± 8	kont.*	7/92	BANGE <i>et al.</i> (1994a)
North Sea	120–332	245	5/94	RHEDER (1996)
Red Sea	170	1	6/67	LAMONTAGNE <i>et al.</i> (1973)
Black Sea	180	1	5/67	LAMONTAGNE <i>et al.</i> (1973)
Black Sea	200–500	1	7/88	REEBURGH <i>et al.</i> (1991)
Western Mediterranean Sea	260	1	7/78	TRAGANZA <i>et al.</i> (1979)
NW Mediterranean Sea	477	1	10/89	LAMBERT & SCHMIDT (1993)
NW Mediterranean Sea	181–2625	2	5/90	LAMBERT & SCHMIDT (1993)
Northwestern Gulf of Mexico	120–23900	50	75&76	BROOKS <i>et al.</i> (1981)
Southern Beauford Sea	100–790	18	8/74	MACDONALD (1976)
Southern Beauford Sea	85–260	25	8/75	MACDONALD (1976)
Philippine Sea	120, 790	2	11, 12/84	BELVISO <i>et al.</i> (1987)
North Molucca Sea	380	1	11, 12/84	BELVISO <i>et al.</i> (1987)
Celesbes Basin	700, 3100	2	11, 12/84	BELVISO <i>et al.</i> (1987)
Western Sagami Bay	150	1	2/88	GAMO <i>et al.</i> (1988)
Southern California Bight	85–4600	70	11/89	CYNAR & YAYANOS (1992)
Southern California Bight	125–42000		3/90	CYNAR & YAYANOS (1992)
Southern California Bight	130–4300	1	1/90	WARD (1992)
Tomales Bay, California	200–3700	270	9/90–11/91	SANSONE <i>et al.</i> (1998)
Sea of Okhotsk (ice covered)	2000–9500	6	3/91	LAMMERS <i>et al.</i> (1995b)
Sea of Okhotsk (ice free)	1000	12	92	LAMMERS <i>et al.</i> (1995b)
Sea of Okhotsk and Bering Sea	70–1363	103	6, 7/93	DAFNER <i>et al.</i> (1998)
Western North Pacific	131 ± 12	42	6, 8, 9/91	WATANABE <i>et al.</i> (1995)
Northwestern Pacific	109–152	kont.*	9/94	RHEDER (1996)
Eastern Gulf of Oman	115–133	kont.*	5, 6, 7/97	BANGE <i>et al.</i> (1998)
Gulf of Aden	140–170	4	7/87	JEAN-BAPTISTE <i>et al.</i> (1990)

* kontinuierliche Messungen über Pumpensystem

Die nur leicht erhöhten Methanübersättigungen des Oberflächenwassers des offenen Ozeans führten bei einigen Autoren zu der Annahme, dass der Ozean bei zunehmenden atmosphärischen Methankonzentrationen eine Senke für atmosphärisches Methan werden könnte (CICERONE and OREMLAND, 1988; LAMBERT and SCHMIDT, 1993). Dagegen spricht das Ergebnis einer eindimensionalen Modellierung (BANGE *et al.*, 1994a) und die Annahme, dass die Konzentrationen im Oberflächenwasser hauptsächlich durch die dortige *in-situ*-Produktion und den Austausch mit der Atmosphäre gesteuert wird (z.B. HOLMES *et al.*, 2000).

Obere Wassersäule

Die Methanübersättigung des Oberflächenwassers ist in einigen Fällen auf anthropogene Aktivität, z.B. Offshore Öl- und Gasförderung (BROOKS and SACKETT, 1973), auf Advektion von methanreichen Küstenwassern (SCRANTON and FARRINGTON, 1977; DE ANGELIS and LILLEY, 1987; CYNAR

and YAYANOS, 1992) oder auf Flusseinträge (JONES and AMADOR, 1993) zurückzuführen. Die typischen Profile der von diesen Phänomenen unbeeinflussten Methankonzentrationen gegen die Tiefe im offenen Ozean zeigen einen Anstieg der Konzentrationen unterhalb der obersten, gut durchmischten Wasserschicht mit einem Maximum im Bereich der Pyknokline von 50–200 m. Die Maximalkonzentrationen können auf ein Vielfaches des Oberflächenwertes ansteigen (z.B. LAMONTAGNE *et al.*, 1973; SCRANTON and BREWER, 1977; CONRAD and SEILER, 1988; OWENS *et al.*, 1991). Unterhalb dieses „subsurface maximums“ sinken die Konzentrationen auf weniger als 0,5 nM im Tiefenwasser ab (z.B. ATKINSON and RICHARDS, 1967; BROOKS and SACKETT, 1973; LAMONTAGNE *et al.*, 1973; MICHAELIS *et al.*, 1990; SEIFERT *et al.*, 1999b). Die Bildung des „subsurface maximums“ kann nur durch eine biologische *in-situ*-Produktion erklärt werden, da eine Aufnahme aus der Atmosphäre oder eine Zufuhr aus dem Sediment in dieser Tiefe als Ursache ausscheidet.

Sedimente

Die mikrobielle Methanogenese findet in anoxischen Sedimenten statt (Kap. 4.1) und ist insbesondere in Ästuaren und Schelfgebieten weit verbreitet (z.B. HOVLAND and JUDD, 1988; HOVLAND *et al.*, 1993). Die mikrobielle Methanproduktion setzt ab der Tiefe der Sulphatreduktionszone ein, die nur wenige Zentimeter unterhalb der Wasser-Sediment-Grenze liegen kann. Die zweite Möglichkeit der Methanogenese im Sediment ist die thermogene Bildung durch das „Cracken“ von organischen Verbindungen (Kap. 4.1).

Der größte Teil des im Sediment gebildeten Methans wird bereits in den oberen Sedimentschichten oxidiert und nur geringe Anteile gelangen in den Wasserkörper. Eine Ausnahme bilden Austritte von Gasblasen aus dem Sediment, die bis in die Atmosphäre gelangen können, wie z.B. in den Buchten Kubas und der Japanischen See (IVANOV *et al.*, 1993). Das entweichende Methan aus den Sedimenten in großen Wassertiefen wird im Wasserkörper zum größten Teil oxidiert (siehe dieses Kapitel „Obere Wassersäule“). In Flachwasserregionen kann die hohe Methanbildung im Sediment, trotz einer erheblichen Oxidation in den oberen Sedimentschichten, zu z.T. stark erhöhten Konzentrationen an der Wasseroberfläche führen (Tab. 4.5).

Methanhydrate

Methanhydrate sind starre Gerüste aus Wassermolekülen, in die Methan in hoher Dichte eingelagert ist (KVENVOLDEN, 1988a, 1993; SLOAN, 1990). Sie bilden sich unter hohem Druck und niedriger Temperatur sowie bei über der Löslichkeit des Porenwassers liegenden Methangehalten. Ihr Vorkommen beschränkt sich an Land auf Permafrostgebiete und im Ozean auf den Bereich der Kontinentalränder. Der Stabilitätsbereich wird nach oben durch den zu geringen Druck und nach unten durch die zunehmende Temperatur begrenzt. Die Menge des in Hydraten gespeicherten Methans wird auf 10000–25000 Gt Kohlenstoff geschätzt (KVENVOLDEN, 1988b; MACDONALD, 1990; GORNITZ and FUNG, 1994; HARVEY and HUANG, 1995) und übertrifft damit das CH₄-Reservoir aller bisher bekannten Lagerstätten fossiler Brennstoffe.

Über die Prozesse der Bildung der Methanhydrate gibt es zwei Theorien. Die erste geht von einer mikrobiellen *in-situ*-Methanproduktion im Stabilitätsbereich der Hydrate aus (KVENVOLDEN and BARNARD, 1983). Die zweite beschreibt den advektiven Transport aus den unter dem Stabilitätsbereich liegenden Schichten (HYNDMAN and DAVIS, 1992). Der advektive Transport erfolgt aufgrund der Sedimentkompaktion in Bereichen hoher Sedimentationsraten oder infolge tektonischer

Entwässerung an aktiven Kontinentalrändern. Eine Kombination beider Prozesse ist denkbar (KVENVOLDEN, 1993; GORNITZ and FUNG, 1994; PAULL *et al.*, 1994).

Die These, dass eine globale Erwärmung Methanhydrate destabilisieren und große Mengen an Methan freisetzen kann, ist von verschiedenen Autoren aufgestellt worden (z.B. KVENVOLDEN, 1988a; LAMMERS *et al.*, 1995a). Insbesondere dort, wo der Stabilitätsbereich der Methanhydrate sich bis an die Sediment-Wasser-Grenze erstreckt, könnte es zu Methanfreisetzungen bei einer Erhöhung der Tiefenwassertemperatur kommen. Dominiert allerdings die Advektion die Methanhydratbildung, wird die Destabilisierung in einem Zeitraum von 500 Jahren nach einer Temperaturerhöhung unwahrscheinlich (HARVEY and HUANG, 1995). Die Methanhydrate wären im unteren Stabilitätsbereich konzentriert und damit bei einer Temperaturerhöhung weniger anfällig. Weiterhin ist zu beachten, dass die meisten Methanhydrate bei einer Temperaturerhöhung von bis zu über 4°C stabil bleiben (KVENVOLDEN, 1988a; HARVEY and HUANG, 1995).

Tektonisch verursachte Methanfreisetzung

Die tektonisch bedingten Austritte methanhaltiger Lösungen aus kontinentalen Geothermen, submarinen Hydrothermen und Akkretionskeilen an konvergenten Plattenrändern haben verschiedene Ursachen. Hierzu gehören thermogen gebildetes Methan wie z.B. im Guaymas Becken im Golf von Kalifornien (WELHAN and LUPTON, 1987), pyrolytisch gebildetes Methan wie z.B. in kontinentalen Geothermen in Yellowstone (Wyoming) und Salton Sea (Kalifornien) (WELHAN, 1981) und mikrobiell gebildetes Methan wie z.B. im Kivu See (Ostafrika) (SCHOELL *et al.*, 1988). Juveniles Methan ist bisher nicht sicher nachgewiesen (Kap. 4.1). Daneben kann Methan bei der Serpentinisierung von mafischen bis ultramafischen Gesteinen aus der Reduktion von anorganischem Kohlenstoff mit Wasserstoff (CHARLOU *et al.*, 1991b) sowie durch hydrothermale Extraktion aus basaltischem Gestein (WELHAN, 1988) entstehen. Die abiogene Bildung von Methan wird besonders in Gebieten mit hydrothermaler Aktivität ohne nennenswerte Sedimentbedeckung, wie an mittelozeanischen Rücken, durch $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von -18 bis -15‰ (WELHAN and CRAIG, 1983) dokumentiert.

Aktive Hydrothermalgebiete sind an fast allen mittelozeanischen Rücken bekannt (FYFE and LONSDALE, 1981; RONA, 1984, 1986; PLÜGER *et al.*, 1990; HALBACH *et al.*, 2001) und kommen auch in Randmeeren mit Back-Arc-Spreading (z.B. Marianen Back-Arc; HORIBE *et al.*, 1986; Okinawa Trough; HALBACH *et al.*, 1989; LADAGE *et al.*, 1991), an Hot Spots (z.B. Loihi Seamount, Hawaii; MAHALOFF *et al.*, 1982; Mc Donald Seamount, Tahiti; MICHAELIS *et al.*, 1990; STÜBEN *et al.*, 1992) und an großen Störungszonen wie dem San Andreas System (Kalifornien) vor.

Das Wasser ist meist 200–400 m über dem hydrothermalen Feld stark mit Methan angereichert (z.B. BÄCKER *et al.*, 1985; BAKER and MASSOTH, 1987; PLÜGER *et al.*, 1990; FABER *et al.*, 1994a, b). In diesen Plumes werden die höchsten Oxidationsraten im Meerwasser gemessen (z.B. IVANOV, 1993), die eine Ausbreitung des Methans bis an die Meeresoberfläche verhindern. Trotz der hohen Oxidationsraten wird die laterale Ausdehnung erhöhter Methankonzentrationen von meist mehreren Kilometern zur Lokalisierung von aktiven Fluidaustrittsstellen genutzt. Konservativere Tracer als Methan wie z.B. ³He erfordern einen erheblich höheren Analyseaufwand.

Die Methanfreisetzung aus Akkretionskeilen an konvergenten Plattenrändern erfolgt durch die Kompaktion der Sedimente und/oder aus Methanhydraten (KULM *et al.*, 1986; MOORE and

VROLIJK, 1992). Das Methan ist biogener Herkunft und wird durch den diffusiven Fluss aufgrund des Druckgradienten und der Permeabilität des Sediments und/oder entlang von Störungen aus dem Akkretionskeil gepresst (LINKE *et al.*, 1994). Das aus den tektonisch verursachten Fluidaustritten freigesetzte Methan gelangt in der Regel ebenfalls nicht in die Atmosphäre, mit Ausnahme der kontinentalen und nah an der Meeresoberfläche liegenden Quellen.

C₂₊-Kohlenwasserstoffe im marinen Milieu

Die Ozeane sind hinsichtlich der atmosphärischen Konzentration an NMHC übersättigt und gelten somit als Quelle für die Atmosphäre (z.B. RUDOLPH and EHHAULT, 1981; BONSANG *et al.*, 1988; PLASS *et al.*, 1992; PLASS-DÜLMER *et al.*, 1993; SEIFERT *et al.*, 1999b). Die Angabe über die Höhe der Emissionen der C₂–C₄-Kohlenwasserstoffe variiert zwischen 2–5 Tg (PLASS-DÜLMER *et al.*, 1995; EHHAULT *et al.*, 1999) und ca. 40 Tg Kohlenstoff a⁻¹ (BONSANG *et al.*, 1988).

Die Emissionen sind wegen ihres Einflusses auf die marine atmosphärische Chemie und ihres Beitrages zum globalen NMHC-Budget von Bedeutung. Die ersten Abschätzungen der Übersättigungen stammen von RUDOLPH und EHHAULT (1981) nach eigenen Messungen in der Atmosphäre über dem Ozean und Seewassermessungen von SWINNERTON und LAMONTAGNE (1974). Ein Vergleich der Beobachtungen der Atmosphäre mit gleichzeitigen ozeanischen Emissionen war hierbei nicht möglich. Die ersten simultanen Messungen der NMHC in der Atmosphäre und im Ozean wurden von BONSANG *et al.* (1988) publiziert. Sie fanden wesentlich höhere Konzentrationen im Indischen Ozean als SWINNERTON und LAMONTAGNE (1974). Die von BONSANG *et al.* (1988) abgeschätzten ozeanischen Emissionen zeigten einen erheblichen Beitrag der Ozeane zum atmosphärischen NMHC-Budget an. Die Abschätzungen anderer Gruppen, die vergleichbare Studien in anderen Ozeangebieten durchführten, kamen zu wesentlich niedrigeren Ergebnissen (PLASS *et al.*, 1992; PLASS-DÜLMER *et al.*, 1993; DONAHUE and PRINN, 1993).

Die ersten Messungen der gelösten leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffe in Seewasser galten der Erdölexploration und -verunreinigung. FRANK *et al.* (1970), BROOKS und SACKETT (1973) und BROOKS *et al.* (1973) zeigten drastische Konzentrationsanstiege der leichtflüchtigen Alkane in der Nähe von natürlichen Erdölaustritten und anthropogenen Quellen. Um deren Ausbreitung von den natürlichen Konzentrationen der C₁–C₄-Kohlenwasserstoffe im marinen Milieu zu unterscheiden, haben SWINNERTON und LAMONTAGNE (1974) natürliche Konzentrationen aus den verfügbaren Daten des offenen Ozeans vorgeschlagen.

Es ist bisher nicht gelungen, die Steuerungsprozesse der NMHC-Bildung im Meerwasser zu identifizieren. SWINNERTON und LAMONTAGNE (1974) haben die bis heute gültigen, allgemeinen Beobachtungen zusammengefasst: (1) Die Konzentrationen scheinen regional gleichmäßig zu sein (innerhalb einer Größenordnung). (2) Die Maximalkonzentrationen finden sich in den oberen 0–150 m der Wassersäule. (3) In dieser Schicht sind die Alkene generell höher konzentriert als die Alkane. (4) Die Konzentrationen nehmen mit steigender Anzahl der C-Atome ab. Die inhomogene Verteilung mit zunehmender Tiefe lässt auf die Existenz von Prozessen schließen, die schneller als die physikalischen Durchmischungsraten sind. Als mögliche Ursache nennen SWINNERTON und LAMONTAGNE (1974) einen Zusammenhang zur Primärproduktion. In anoxischen Wassern beobachteten sie andere vertikale Strukturen und schließen daraus auf unterschiedliche Produktionsprozesse in anoxischen und oxischen Wassern.

PLASS-DÜLMER *et al.* (1995) haben die bis 1993 veröffentlichten NMHC-Messungen aus den oberen 15 m der Wassersäule zusammengefasst. Die mittleren Konzentrationen betragen 134 pM für Ethen, 59 pM für Propen und 37 pM für die Summe der Butene. Die Alkankonzentrationen sind mit 22 pM für Ethan und weniger als 14 pM für die anderen Alkane deutlich geringer als die Alkenkonzentrationen. Die Konzentrationen der jeweiligen Einzelkomponenten befinden sich zu 90% in derselben Größenordnung.

Einige der NMHC-Konzentrationen werden in nahezu konstanten Verhältnissen beobachtet: Propen und die Butene folgen den Konzentrationen von Ethen auf niedrigerem Niveau. Dasselbe wird für Ethan und die C₃–C₄-Alkane festgestellt. Damit können Ethen und Ethan als „Leitsubstanzen“ für die leichtflüchtigen Alkene und Alkane angesehen werden. Insbesondere Ethen spielt mit einem Anteil von mehr als 40% eine vorherrschende Rolle an der Gesamtkonzentration der gelösten C₂–C₄-Kohlenwasserstoffe.

4.4 Berechnung des Gasaustausches zwischen Ozean und Atmosphäre

Löslichkeit von Gasen

Nach dem Henry'schen Gesetz löst sich ein Gas proportional zu seinem Druck in einer Flüssigkeit bei niedriger Konzentration und niedrigem Druck. Nach WEDLER (1987) gilt es für inerte Gase bis zu Drücken von 50 bar.

$$C_{eq} = \beta \cdot p; p = H \cdot C$$

C_{eq} : Gleichgewichtskonzentration des Gases in der Lösung,

β : Löslichkeitskonstante des Gases (Bunsenkoeffizient),

p : Partialdruck des Gases über der Lösung,

H : Henrykonstante ($1/\beta$).

Der Partialdruck eines idealen Gases ist in einer Gasmischung proportional zum Molenbruch des Gases:

$$p = P \cdot x$$

P : Gesamtgasdruck über der Lösung,

x : Molenbruch des Gases in der Gasphase.

Der Molenbruch wird aus analytischen Gründen oft im getrockneten Gasgemisch gemessen. Vom Gesamtgasdruck muss daher der Wasserdampfdruck subtrahiert werden.

$$C_{eq} = \beta \cdot P \cdot x_f = \beta \cdot (P - p_w) \cdot x_t$$

x_f : Molenbruch in feuchter Gasphase,

x_t : Molenbruch in trockener Gasphase,

p_w : Wasserdampfdruck.

Die Löslichkeit von Gasen im Meerwasser und damit die Löslichkeitskonstante ist abhängig von der Temperatur und der Salinität. Nach WEISS (1970) gilt für schwach bis mäßig lösliche Gase:

$$\ln \beta = A_1 + A_2 (100T^{-1}) + A_3 \ln(T/100) + S [B_1 + B_2 (T/100) + B_3 (T/100)^2]$$

T : Temperatur in °K,

S : Salzgehalt.

Die Koeffizienten A₁ bis B₃ wurden von YAMAMOTO *et al.* (1976) für Methan bestimmt und von WIESENBURG und GUINASSO (1979) überarbeitet. Beide Untersuchungen differieren im Bereich der Temperatur von 0–30°C und im Bereich des Salzgehaltes von 0–35‰ um weniger als 0,3%. Nach YAMAMOTO *et al.* (1976) gelten folgende Koeffizienten für Methan:

$$A_1 = -67,1962; A_2 = 99,1624; A_3 = 27,9015;$$

$$B_1 = -0,072909; B_2 = 0,04174; B_3 = -0,00646.$$

Gasaustausch zwischen Wasser und Luft

Der Quotient aus der gemessenen Konzentration im Wasser C_{mess} und der berechneten Gleichgewichtskonzentration C_{eq} ergibt die relative Sättigung RS in %:

$$RS = (C_{\text{mess}}/C_{\text{eq}}) \cdot 100$$

Der Gasaustausch an der Phasengrenze Wasser-Luft lässt sich nach LISS und SLATER (1974) als Nettofluss über die Phasengrenze hinweg beschreiben:

$$F = k \cdot \Delta K$$

F: Nettofluss über die Phasengrenze,

k: Transferkoeffizient, Gasaustauschgeschwindigkeit, Gasaustauschkoeffizient,

ΔK: Konzentrationsdifferenz zwischen C_{mess} und C_{eq}.

Für C_{mess} » C_{eq} gilt genähert ΔK = C_{mess}.

Zur Ermittlung des Gasaustauschkoeffizienten k wurden verschiedene Modelle entwickelt. Sie beruhen auf Labor- und Feldstudien und berücksichtigen verschiedene physikalische Variablen wie die Windgeschwindigkeit, die Gasblasenbildung, die Stabilität der unteren atmosphärischen Grenzschicht und den Luftwiderstand (MONAHAN and SPILLANE, 1984; SMETHIE *et al.*, 1985; LISS and MERLIVAT, 1986; TANS *et al.*, 1990; WANNINKHOF, 1992; ERICKSON, 1993; WOOLF, 1997; ASHER and WANNINKHOF, 1998; WANNINKHOF and MCGILLIS, 1999). Fast alle Modelle beschreiben den Gasaustauschkoeffizienten mit einer Beziehung zwischen der Windgeschwindigkeit und der Schmidtzahl Sc.

Die im Anschluss vorgestellten Modelle verwenden für die eingesetzte Windgeschwindigkeit eine Referenzhöhe von 10 m (u₁₀). Die tatsächlich gemessene Windgeschwindigkeit in der Höhe x (u_x) wird in dieser Arbeit nach GARRAT (1977) und einem dankenswerterweise von H. BANGE (MPI Chemie, Mainz) zur Verfügung gestellten Programm auf die Windgeschwindigkeit in 10 m Höhe umgerechnet.

Die gebräuchlichsten Modelle sind von LISS und MERLIVAT (1986) sowie WANNINKHOF (1992) veröffentlicht worden. Die von LISS und MERLIVAT (1986) entwickelten Berechnungen basieren auf Windtunnelexperimenten und auf auf einem See ermittelten Gasaustauschgeschwindigkeiten von SF₆ und gelten für *in situ* gemessene, bis über wenige Stunden gemittelte Windgeschwindigkeiten. Sie schlagen verschiedene lineare Gleichungen für drei Windregime eines Gases mit der Schmidtzahl 600 (CO₂ in Süßwasser bei 20°C) vor:

$$k = 0,17 \cdot u_{10} \cdot (Sc/600)^{-2/3}, \text{ für } u_{10} \leq 3,6 \text{ m s}^{-1}$$

$$k = (2,85 \cdot u_{10} - 9,65) \cdot (Sc/600)^{-1/2}, \text{ für } u_{10} \text{ von } 3,6\text{--}13 \text{ m s}^{-1}$$

$$k = (5,9 \cdot u_{10} - 49,3) \cdot (Sc/600)^{-1/2}, \text{ für } u_{10} \geq 13 \text{ m s}^{-1}$$

Die Dreiteilung erfolgt aus der Beobachtung, dass Kapillarwellen bei Windgeschwindigkeiten ab $3,6 \text{ m s}^{-1}$ einsetzen und sich ab 13 m s^{-1} große Wellen brechen, wodurch ein erhöhter Gastransfer aufgrund der Gasblasenbildung und -vermischung entsteht. Für andere Schmidtzahlen als 600 gilt die Proportionalität $Sc^{-2/3}$ bzw. $Sc^{-1/2}$.

Die von WANNINKHOF (1992) vorgeschlagene quadratische Beziehung zwischen der Windgeschwindigkeit und dem Gasaustauschkoeffizienten leitet sich aus der globalen, mittleren Aufnahme von natürlichem und aus Nuklearwaffentests freigesetztem ^{14}C (BROECKER *et al.*, 1985, 1986) und der ^{14}C -Aufnahme im Roten Meer unter der Berücksichtigung der klimatologischen Windverhältnisse ab. Für *in situ* gemessene Windgeschwindigkeiten und der Schmidtzahl 660 (CO_2 in Meerwasser bei 20°C) gilt:

$$k = 0,31 \cdot u_{10}^2 \cdot (Sc/660)^{-1/2}$$

Das aktuellste Modell von WANNINKHOF und MCGILLIS (1999) beschreibt eine kubische Beziehung zwischen dem Gasaustausch und der Windgeschwindigkeit. Aus Felduntersuchungen im Nordatlantik ergibt sich für CO_2 , ^3He und SF_6 eine bessere Übereinstimmung mit einer kubischen als mit der quadratischen Abhängigkeit. SCHNEIDER *et al.* (1999) leiten aus einer saisonalen Kohlenstoffbilanz der Ostsee ebenfalls eine kubische Beziehung ab. Analog zu WANNINKHOF (1992) gilt nach WANNINKHOF und MCGILLIS (1999) für *in situ* gemessene Windgeschwindigkeiten und die Schmidtzahl 660:

$$k = 0,0283 \cdot u_{10}^3 \cdot (Sc/660)^{-1/2}$$

Die Schmidtzahl ist der Quotient aus der kinematischen Viskosität des Wassers und der Diffusionskonstante des zu betrachtenden Gases in Wasser:

$$Sc = \nu / D$$

Sc: Schmidtzahl,

ν : kinematische Viskosität,

D: molekulare Diffusionskonstante.

Die empirisch ermittelten temperatur- und salzgehaltsabhängigen Transferkoeffizienten eines Gases können mit Hilfe der Schmidtzahl für andere Gase verwendet werden. Die Schmidtzahl von Methan und CO_2 bei einem Salzgehalt von 35‰ errechnet sich auf Grundlage von JÄHNE *et al.* (1987) nach WANNINKHOF (1992) für Temperaturen zwischen 0 und 30°C :

$$\begin{aligned} Sc^{\text{CH}_4} &= 2039,2 - 120,31 \cdot t + 3,4209 \cdot t^2 - 0,040437 \cdot t^3 \\ Sc^{\text{CO}_2} &= 2073,1 - 125,62 \cdot t + 3,6276 \cdot t^2 - 0,043219 \cdot t^3 \end{aligned}$$

t: Temperatur in $^\circ\text{C}$.

Für Gase, bei denen die Schmidtzahl aufgrund fehlender Konstanten nicht ermittelt werden kann, muss ein rechnerischer Umweg über die Diffusionskonstante genommen werden. Die Diffusionskonstante D eines Gases in Wasser ist durch die Wilke-Chang-Gleichung (WILKE and CHANG, 1955) beschrieben:

$$D = 7,4 \cdot 10^{-8} [(AF \cdot M^{\text{H}_2\text{O}})^{1/2} \cdot t] / [\nu^{\text{H}_2\text{O}} \cdot (V^{\text{B}})^{0,6}]$$

AF: Assoziationsfaktor in Wasser: 2,6,

$M^{\text{H}_2\text{O}}$: Molekularmasse von Wasser,

$\nu^{\text{H}_2\text{O}}$: dynamische Viskosität von Wasser,

V^{B} : Molekularvolumen des Gases B am Siedepunkt.

Mit der Wilke-Chang-Gleichung ist das Verhältnis der Schmidtzahlen Sc^{NMHC} und Sc^{CO_2} bei gleicher Temperatur nur durch die unterschiedlichen Diffusionskonstanten und damit nur durch die unterschiedlichen Molekularvolumen bestimmt:

$$D^{\text{CO}_2} / D^{\text{NMHC}} = (V^{\text{NMHC}} / V^{\text{CO}_2})^{0,6}$$

Mit dieser Beziehung und den Modellrechnungen von LISS und MERLIVAT (1986) (für Windgeschwindigkeiten $> 3,6 \text{ m s}^{-1}$), WANNINKHOF (1992) sowie WANNINKHOF und MCGILLIS (1999) lässt sich die Transfargeschwindigkeit k eines NMHC im Verhältnis zu der Transfargeschwindigkeit k von CO_2 schreiben als:

$$k^{\text{NMHC}} / k^{\text{CO}_2} = (V^{\text{CO}_2} / V^{\text{NMHC}})^{0,3} \quad (\text{a})$$

Nach dem Modell von LISS und MERLIVAT (1986) gilt für Windgeschwindigkeiten $\leq 3,6 \text{ m s}^{-1}$:

$$k^{\text{NMHC}} / k^{\text{CO}_2} = (V^{\text{CO}_2} / V^{\text{NMHC}})^{0,4} \quad (\text{b})$$

Tabelle 4.6 gibt die Verhältnisse der Transfargeschwindigkeiten der NMHC in Bezug auf CO_2 an.

Tabelle 4.6: Molekularvolumen der NMHC am Siedepunkt und die Verhältnisse der Transfargeschwindigkeiten der NMHC bzgl. CO_2 (nach PLASS-DÜLMER, 1992)

Substanz	Molekularvolumen ⁽¹⁾ [cm ³ /gMol]	$k^{\text{NMHC}} / k^{\text{CO}_2} (\text{a})$	$k^{\text{NMHC}} / k^{\text{CO}_2} (\text{b})$
Ethan	53,6	0,87	0,90
Ethen	44,5	0,93	0,95
Propan	73,5	0,76	0,82
Propen	66,2	0,79	0,84

⁽¹⁾ Die Molekularvolumen am Siedepunkt stammen von KANAKIDOU (1988) bzw. für CO_2 (37,3 cm³/gMol) von HIMMELBLAU (1964); (a): $u_{10} \leq 3,6 \text{ m s}^{-1}$, (b): $u_{10} > 3,6 \text{ m s}^{-1}$

Eine Gegenüberstellung der genannten Zusammenhänge zwischen der Windgeschwindigkeit und dem Transferkoeffizienten ist in Abbildung 4.5 dargestellt. Das Modell LM-86 liefert insgesamt die niedrigsten Werte des Gasaustauschkoeffizienten, die möglicherweise auf die Erhebung der Daten zurückzuführen sind. Die auf einem See und im Windkanal gewonnenen Daten unterschätzen eventuell die Transfargeschwindigkeit, da die Rauigkeit der Ozeanoberfläche bei gleicher Windgeschwindigkeit größer als auf kleinen Flächen ist. Die kubische Beziehung von WM-99 führt bei niedrigen Windgeschwindigkeiten zu ähnlichen Ergebnissen wie LM-86 und bei hohen Windgeschwindigkeiten zu erheblich höheren Gasflüssen als bei den beiden anderen Modellen.

Der Einfluss der „kühlen Haut“ des Ozeans (SOLOVIEV and SCHLÜSSEL, 1994, 1996; EWALD, 1999) kann aufgrund der fehlenden Datengrundlage in dieser Arbeit nicht berücksichtigt werden. Die Abschätzungen der Emissionen von Gasen aus dem Ozean sind wegen der Unsicherheit bei der Bestimmung des Gasaustauschkoeffizienten problematisch.

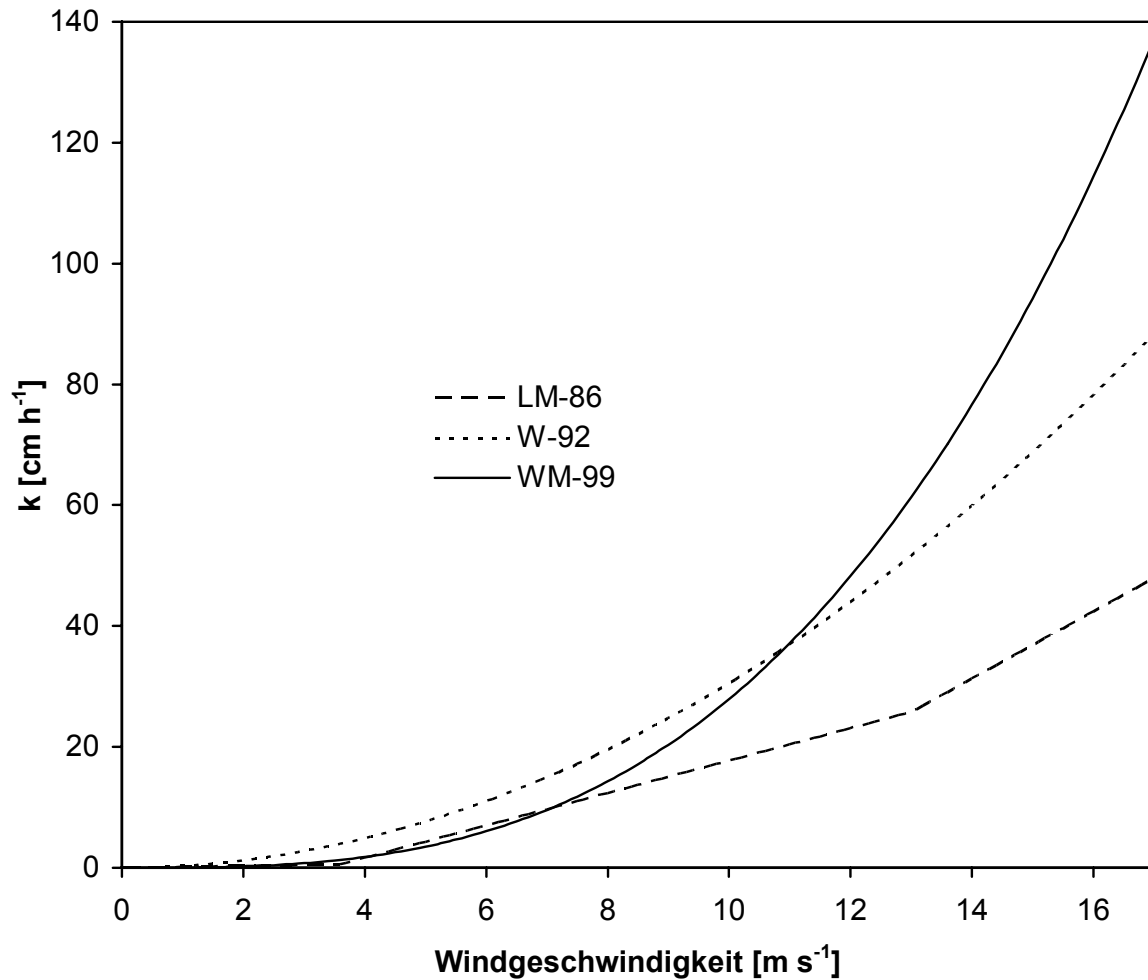


Abb. 4.5: Beziehung zwischen der Windgeschwindigkeit und dem Gasaustauschkoeffizienten k für Methan im Meerwasser bei 20°C nach den Modellen LM-86 (LISS and MERLIVAT, 1986; gestrichelte Linie), W-92 (WANNINKHOF, 1992; gepunktete Linie) und WM-99 (WANNINKHOF and MCGILLIS, 1999; durchgezogene Linie)

5 Ergebnisse

5.1 Fahrt- und Stationsübersicht

Die im Folgenden dargestellten Ergebnisse basieren auf den Proben, die im Rahmen des Projektes JGOFS (Joint Global Ocean Flux Study) während der Reisen M33/1 (FS Meteor), SO117 und SO119 (FS Sonne) im Arabischen Meer gewonnen wurden (DELLING *et al.*, 1996b, c, 1997, 1999). Die gemessenen Parameter, die Anzahl der Proben und die Untersuchungszeiträume mit den entsprechenden Monsunphasen sind in Tabelle 5.1 aufgelistet. Die gesamten Ergebnisse sind tabellarisch im Anhang (Tab. A1) wiedergegeben.

Tabelle 5.1: Untersuchungszeiträume, Monsunphasen, gemessene Parameter und Anzahl der Proben im Arabischen Meer ($C_1-C_3 = C_1-C_3$ -Kohlenwasserstoffe)

Reise	Zeitraum der Probennahme	Monsunphase	Probenzahl				
			C_1-C_3	$\delta^{13}CH_4$	DOC	POC	Chl.a
M33/1	27.09.95–26.10.95	Ende SW-Monsun, Intermosun	127	-	-	-	-
SO117	02.03.97–25.03.97	Ende NE-Monsun, Intermosun	316	135	179	-	-
SO119	14.05.97–05.06.97	Intermosun, Beginn SW-Monsun	250	156	179	114	119

Die Positionen der beprobten Stationen und der bearbeiteten vertikalen Schnitte A-B, C-D, E-F und G-H sind in Abbildung 5.1 gekennzeichnet. Die Bezeichnungen EPT, NAST, WAST, EAST, CAST und SAST beziehen sich auf die Langzeitverankerungen von Sedimentfallen (ITTEKKOT *et al.*, 1990; ANDRULEIT *et al.*, 2000). Der Schnitt A-B (M33/1) verbindet sieben Stationen und verläuft von 20,5°N bis 6°S zwischen 65°E und 61°E mit einem leichten Profilknick bei 10°N. Die Entfernung zwischen der nördlichsten und südlichsten Station beträgt 2917 km. Der Schnitt C-D (SO117) beginnt etwas südlich von NAST bei 19°N und endet nach 1449 km bei 6°N. Er verläuft exakt von Nord nach Süd entlang des 65. Breitengrades und zeichnet sich durch eine deutlich höhere Stationsdichte (12 Stationen) als die Schnitte A-B und E-F aus. Der Schnitt E-F (SO119) umfasst vier Stationen zwischen dem nördlichsten Punkt des Untersuchungsgebietes EPT bei 24,7°N und SAST bei 10°N und 1637 km.

Die Situation während des beginnenden SW-Monsuns im Auftriebsgebiet vor der omanischen Küste zeigen der 423 km lange Schnitt G-H (SO119) und die horizontale Betrachtung im Oberflächenwasser. Die tageszeitlichen Unterschiede der Kohlenwasserstoffkonzentrationen in der Wassersäule werden an den Stationen EAST, SAST und CAST dargestellt.

In den Kapiteln 5.7, 5.8 und 5.9 werden die Ergebnisse der Analysen des gelösten und partikulären organischen Kohlenstoffs sowie des Chlorophyll a dargestellt, um mögliche Zusammenhänge zwischen dem organischen Kohlenstoffreservoir bzw. der biologischen Primärproduktion und den kurzketigen Kohlenwasserstoffen zu diskutieren (Kap. 6).

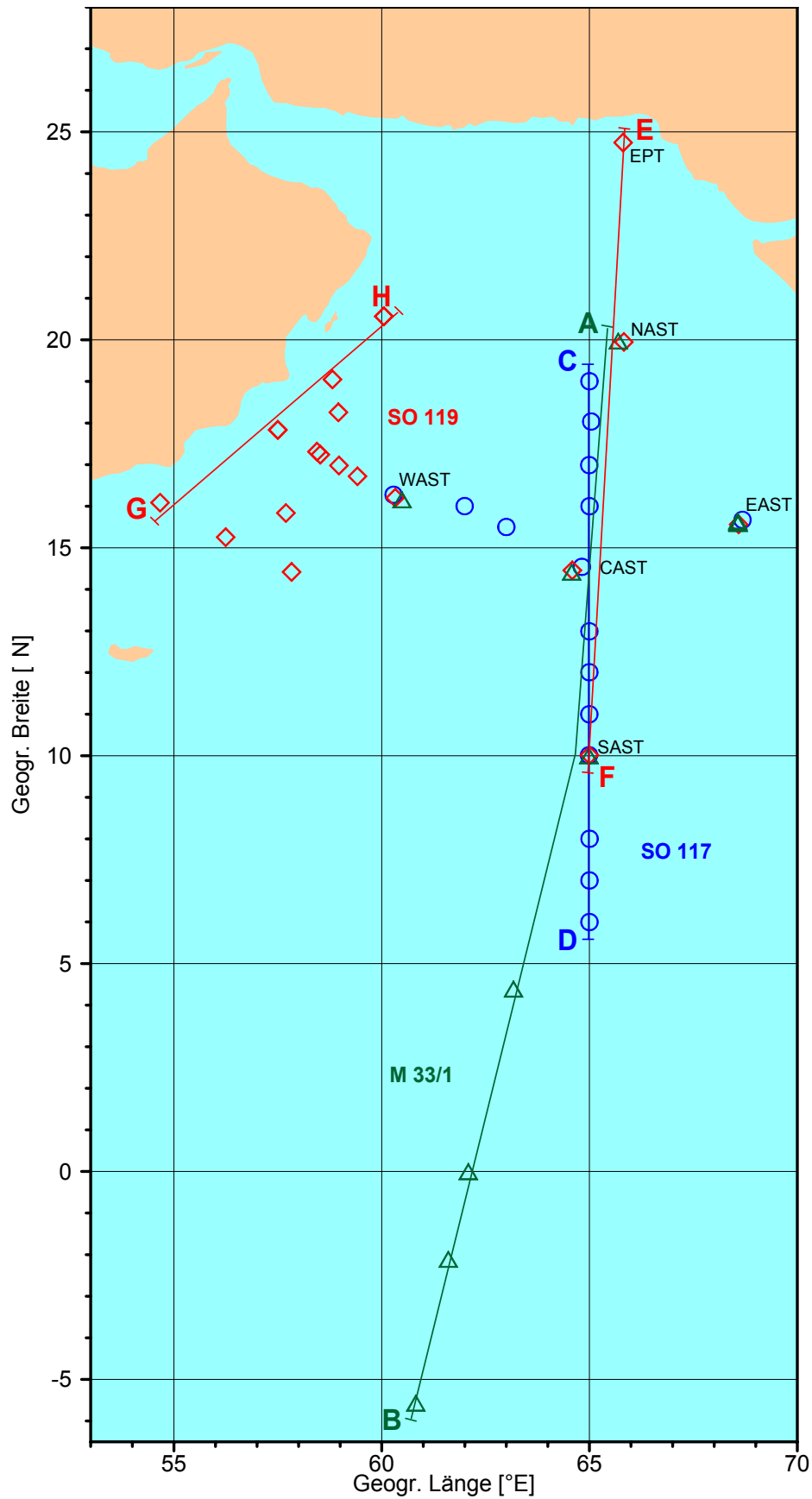


Abb. 5.1: Übersichtskarte mit den Profilschnitten A-B (M33/1), C-D (SO117), E-F (SO119) und G-H (SO119). Die grünen Dreiecke symbolisieren die Stationen während der Reise M33/1, die blauen Kreise während SO117 und die roten Quadrate während SO119.

5.2 Methankonzentrationen

Die Methankonzentrationen entlang des in Abbildung 5.2 dargestellten Schnittes A-B weisen an der Wasseroberfläche Werte von 2,0–2,4 nM auf. Die Konzentrationen steigen mit zunehmender Tiefe und zeigen ihr Maximum bei 120 m (8,3–2,3 nM). Unterhalb dieses Maximums sinken die Konzentrationen im Allgemeinen mit steigender Wassertiefe auf weniger als 1 nM in Tiefen größer als 700 m. Die höchsten Werte treten im Norden der Arabischen See auf. Das Konzentrationsmaximum nimmt nach Süden hin stetig ab, ist bei der Station SAST nur noch schwach ausgeprägt und an den Stationen südlich SAST kaum noch sichtbar (2,5–2,3 nM). Die 2 nM-Linie steigt von ca. 550 m Wassertiefe im Norden auf weniger als 200 m im Süden. In den hier nicht dargestellten Tiefen zwischen 850 und 2000 m erreichen die Methankonzentrationen 0,3–0,8 nM.

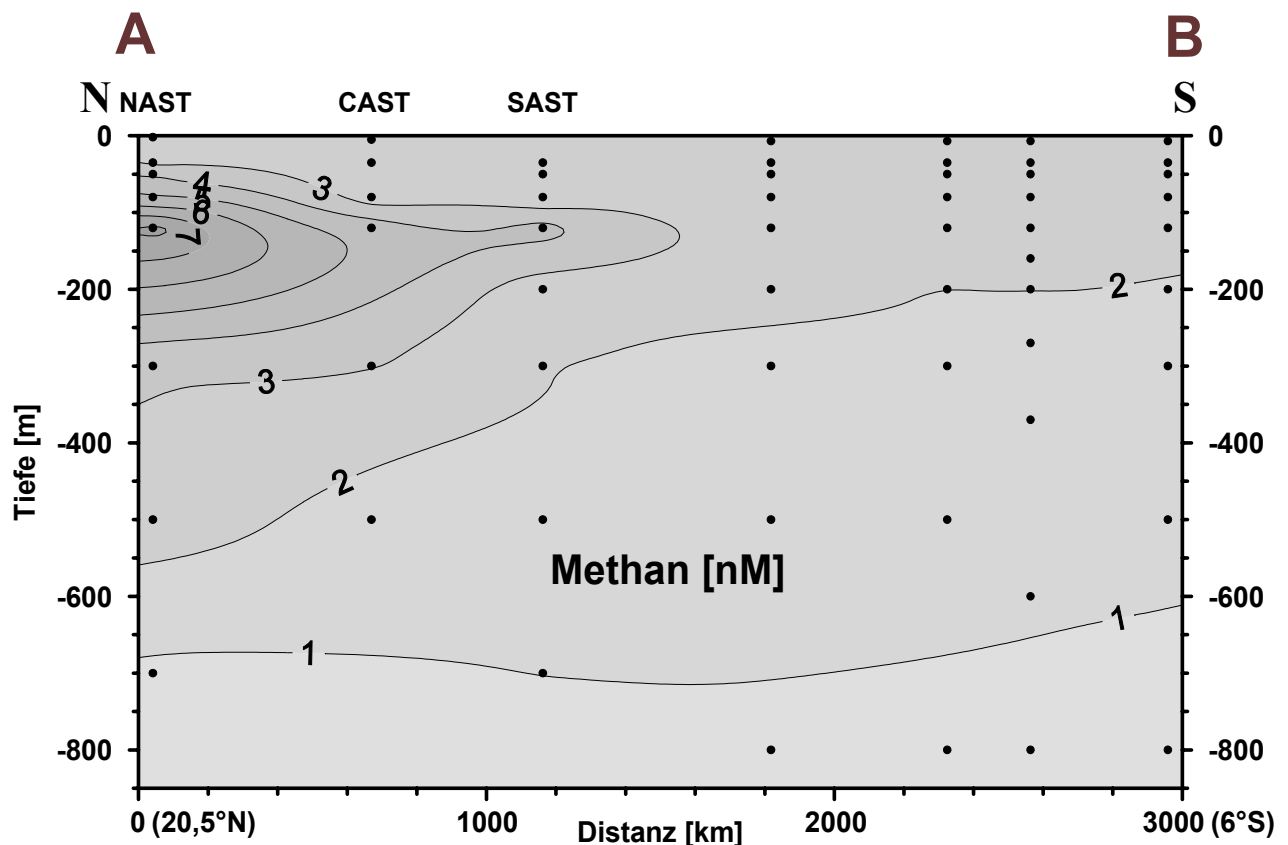


Abb. 5.2: Vertikale Verteilung der Methankonzentrationen entlang des Schnittes A-B

Die Methankonzentrationen im Schnitt C-D (Abb. 5.3) zeigen eine dem Schnitt A-B sehr ähnliche Verteilung. Die Konzentrationen an der Wasseroberfläche betragen 1,4–2,7 nM und sind damit z.T. etwas niedriger als die im Oktober 1995 (Schnitt A-B). Das Konzentrationsmaximum liegt zwischen 120 und 150 m mit dem höchsten Wert von 8,1 nM im Norden. Die erhöhten Konzentrationen erstrecken sich nicht ganz so weit nach Süden wie im Schnitt A-B. Die 4 nM-Grenze erreicht im Schnitt A-B SAST, während sie im Schnitt C-D nur bis CAST gelangt. Die 1 nM-Grenze verläuft nahezu identisch in beiden Schnitten.

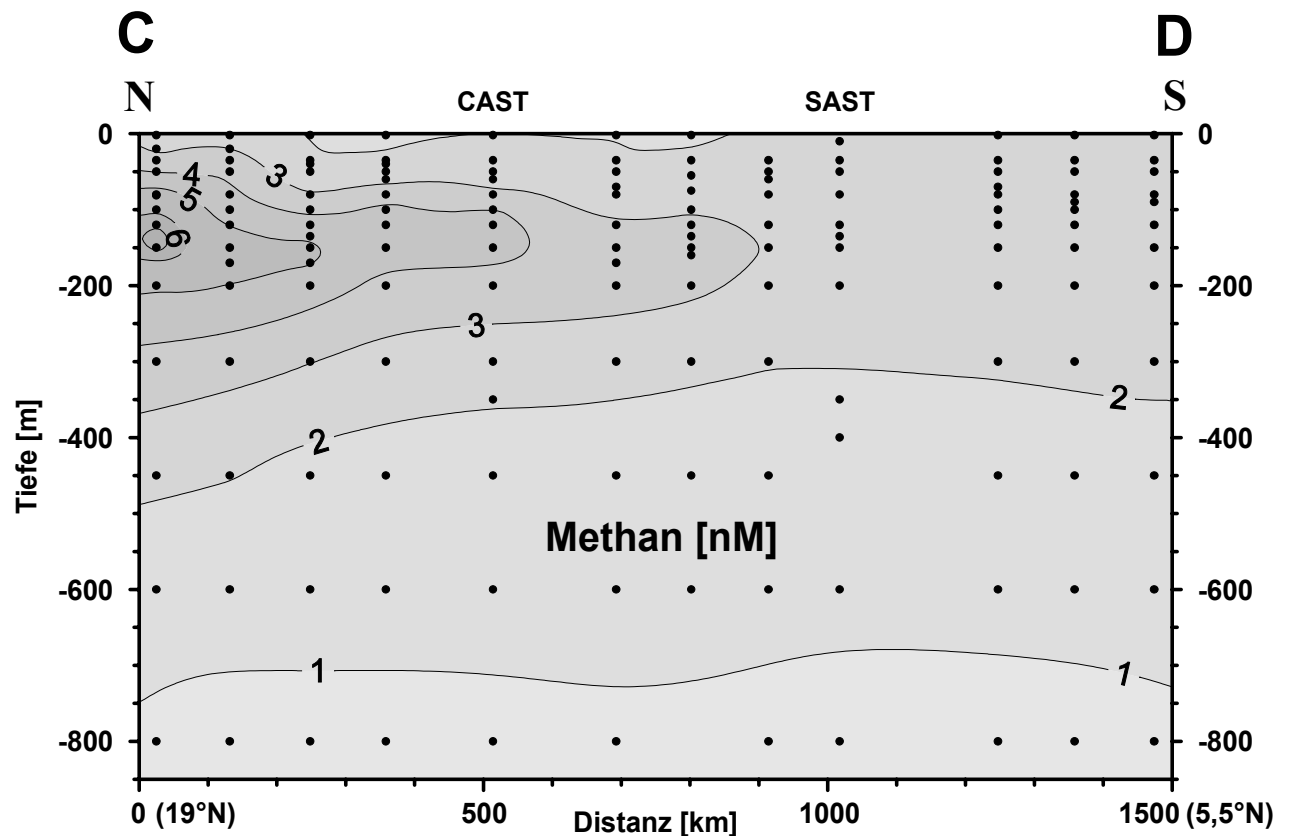


Abb. 5.3: Vertikale Verteilung der Methankonzentrationen entlang des Schnittes C-D (siehe auch SEIFERT *et al.*, 1999a)

Im Schnitt E-F (Abb. 5.4) schwanken die Konzentrationen an der Oberfläche zwischen 1,9 und 2,7 nM. Die Isolinien sind in dieser Abbildung wegen der besseren Übersichtlichkeit ab 6 nM in 2 nM-Abständen dargestellt. Die Maximalkonzentrationen erreichen in 120–150 m Tiefe im äußersten Norden des Untersuchungsgebietes mit bis zu 13,5 nM die höchsten Werte. Im weiteren Verlauf nach Süden in dieser Tiefe gleichen die Konzentrationsverteilungen denen im Schnitt C-D. Die 4 nM-Grenze erreicht CAST und die 6 nM-Linie erstreckt sich nach Süden bis NAST.

Unterhalb des Maximums in 120–150 m Tiefe ist ein zweites Maximum in 600 m Tiefe mit Konzentrationen bis zu 11,7 nM zu erkennen. Auch unterhalb dieses zweiten Maximums sind die Konzentrationen, verglichen mit allen anderen Messungen in diesen Tiefen, deutlich höher. In 800 m Tiefe erreichen sie immer noch 2,5 nM. Zwischen 1000 m und dem Meeresboden in ca. 1230 m Tiefe schwanken sie zwischen 1,2 und 1,7 nM.

Die höchsten Konzentrationen im Schnitt G-H (Abb. 5.5) vor der omanischen Küste treten, wie schon in den anderen Schnitten, in 120–150 m Tiefe mit dem Höchstwert von 7,0 nM am nördlichsten Punkt auf. Die Werte an der Oberfläche variieren zwischen 2,0 und 2,7 nM. Unterhalb des Maximums sinken die Konzentrationen auf weniger als 1,0 nM in Tiefen unter 700 m.

Die in Abbildung 5.6a dargestellte Temperatur des Oberflächenwassers vor der omanischen Küste während des beginnenden SW-Monsuns zeigt eine deutliche negative Korrelation mit den Methankonzentrationen (Abb. 5.6b). Es lassen sich zwei Bereiche mit bis zu 4°C erniedrigten Temperaturen gegenüber dem Umgebungswasser bei ca. 18°N, 58°E und bei ca. 20,5°N, 60,5°E erkennen. In diesen Bereichen steigen die Methankonzentrationen auf bis zu 2,7 nM an. In dem wärmeren Umgebungswasser von 29–30,3°C erreichen sie maximal 2,2 nM.

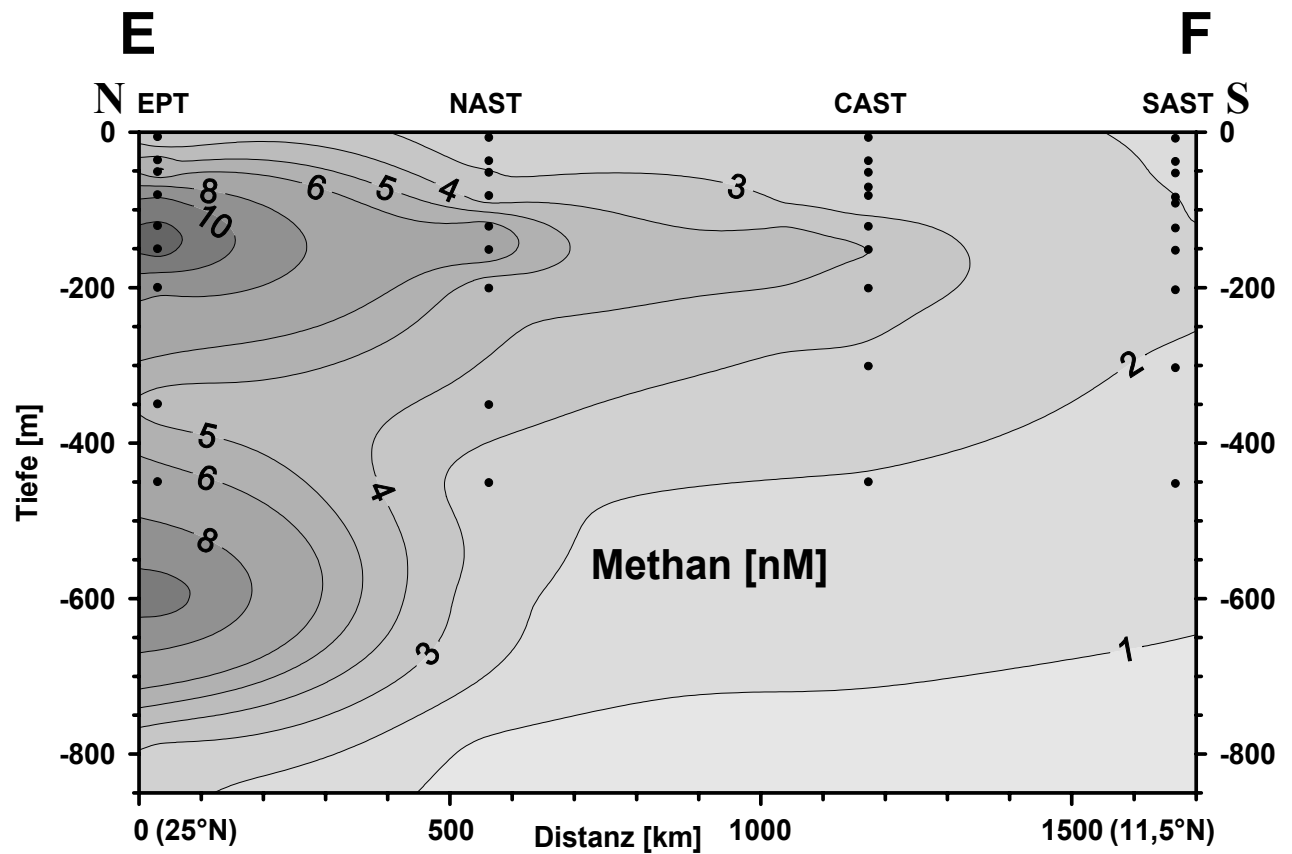


Abb. 5.4: Vertikale Verteilung der Methankonzentrationen entlang des Schnittes E-F

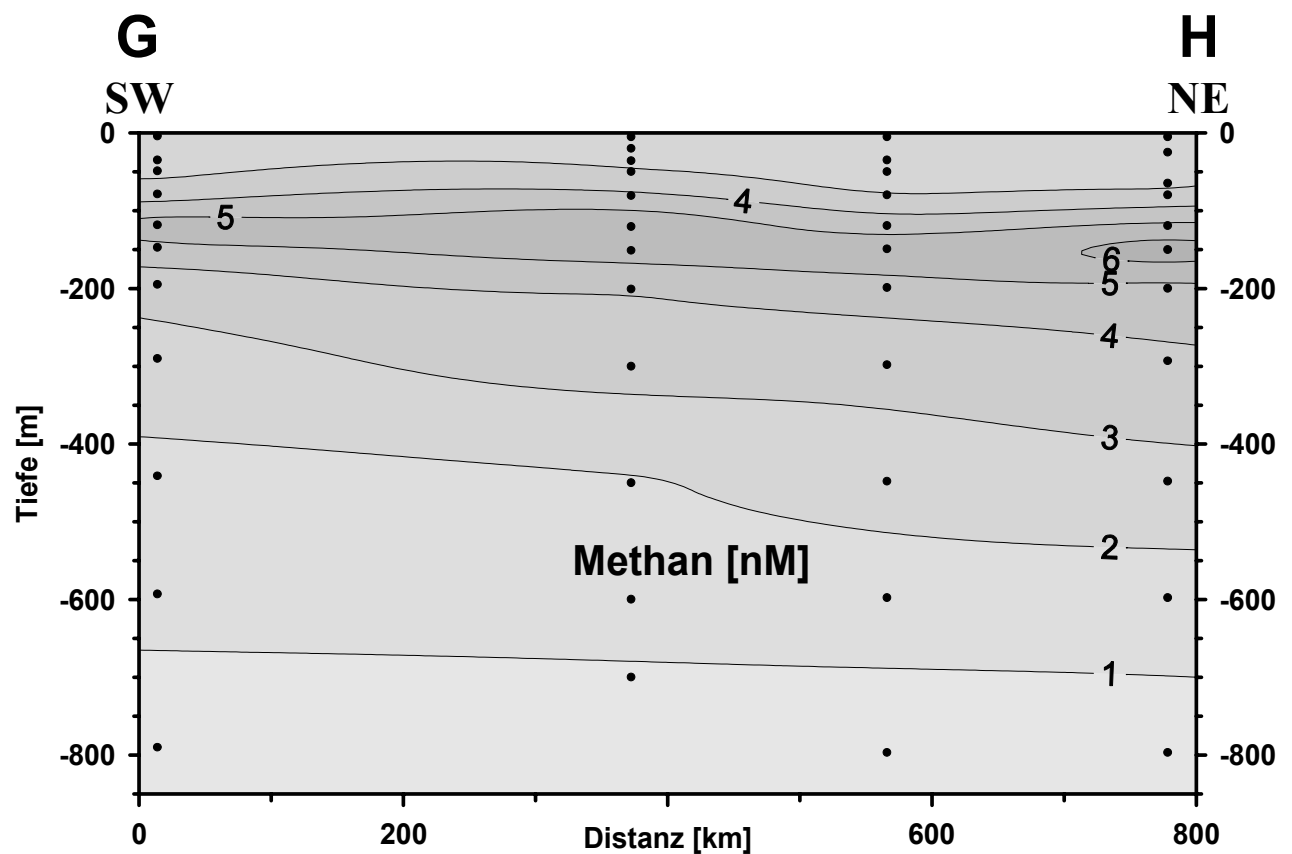


Abb. 5.5: Vertikale Verteilung der Methankonzentrationen entlang des Schnittes G-H

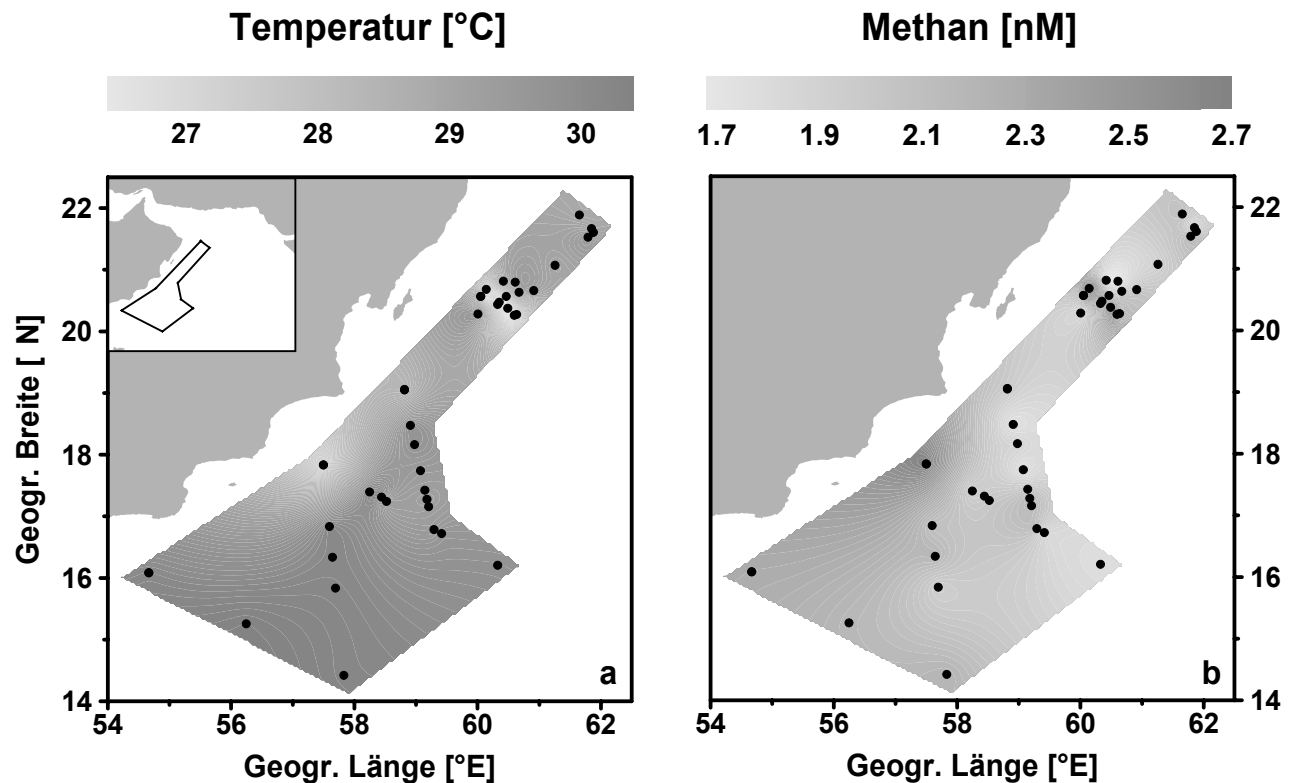


Abb. 5.6: Horizontale Verteilung der Temperatur (a) und der Methankonzentrationen (b) vor der omanischen Küste in 6 m Wassertiefe

Während der Reisen M33/1 und SO117 sind an drei Stationen Probennahmen zu vier unterschiedlichen Tageszeiten durchgeführt worden, um die tageszeitliche Variabilität der Kohlenwasserstoffkonzentrationen zu untersuchen (Abb. 5.7). Die Probennahmen erfolgten während des Sonnenaufgangs, mittags (etwa zum Zeitpunkt des Sonnenhöchststandes), während des Sonnenuntergangs und in der Mitte der Nacht.

Der Verlauf der vier Methankonzentrationskurven an der Station EAST ist nahezu deckungsgleich. Lediglich nachts treten erhöhte Werte zwischen 80 und 200 m Tiefe auf. In der Tiefe des Konzentrationsmaximums bei 120 m steigen sie von 5,3–5,4 nM auf 6,4 nM in der Nacht an. Der Verlauf der Konzentrationen mit der Tiefe zwischen den Stationen CAST und NAST korrespondiert im wesentlichen mit den Beobachtungen für die Schnitte A-B, C-D und E-F (Abb. 5.2 bis 5.4).

An der Station SAST treten in den oberen 50 m der Wassersäule ähnliche Konzentrationen wie bei den Stationen EAST und CAST auf. Die Maximalkonzentrationen in 80–120 m Tiefe sind insgesamt niedriger als bei den anderen Stationen (siehe auch Abb. 5.2 bis 5.4). Zwischen 50 und 200 m Wassertiefe variieren die Werte zwischen 1,8 und 3,9 nM. Der höchste Wert von 3,9 nM ist in 100 m Tiefe bei Sonnenaufgang erreicht. Unterhalb dieser Tiefe sind keine wesentlichen tageszeitlichen Konzentrationsunterschiede mehr festzustellen, mit Ausnahme einer geringen Konzentrationserhöhung bei Sonnenaufgang und am Mittag in 450 m Tiefe. Die Werte steigen hier von 1,5 nM in der Nacht auf 1,7 und 2,1 nM am Mittag bzw. beim Sonnenaufgang an.

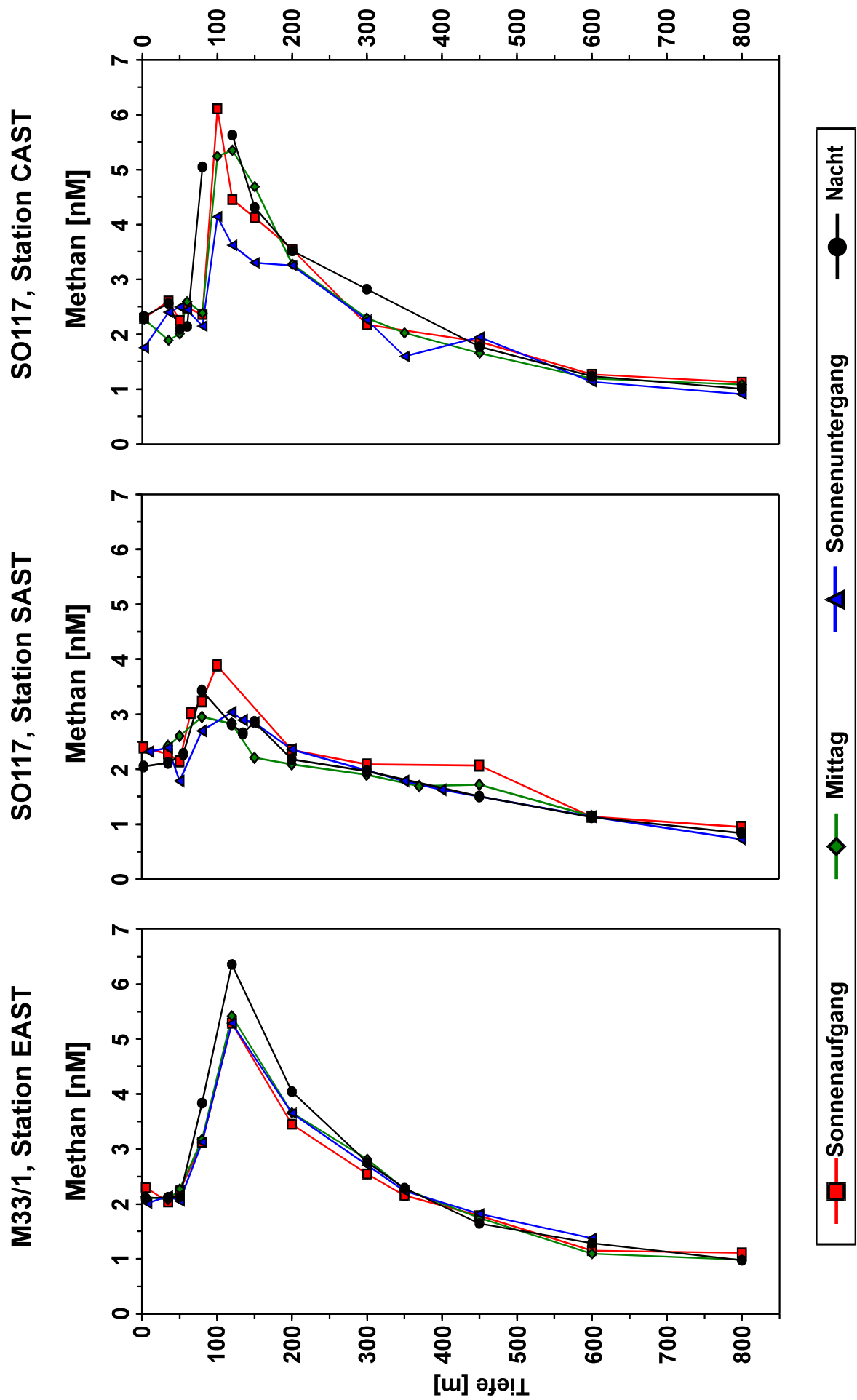


Abb. 5.7: Tageszeitliche Variabilität der Methankonzentrationen

In den oberen 150 m der Wassersäule an der Station CAST ist die Variabilität der Methankonzentrationen deutlich höher als bei den zuvor betrachteten Stationen. In den oberen 60 m schwanken die Werte zwischen 1,8 und 2,6 nM. In 80 m Tiefe erhöht sich die Konzentration in der Nacht auf 5,1 nM gegenüber 2,2–2,4 nM während der anderen Tageszeiten. Die höchste Konzentration an dieser Station von 6,1 nM in 100 m tritt bei Sonnenaufgang auf. Leider gibt es keine Messung in dieser Tiefe in der Nacht. Die geringsten Konzentrationen zwischen 80 und 200 m Tiefe sind während des Sonnenuntergangs sichtbar. Die Konzentrationsverläufe unterhalb von 200 m zeigen bis auf zwei Ausnahmen keine Unterschiede: In 300 m Tiefe ist ein leicht erhöhter Wert in der Nacht zu erkennen und in 350 m Tiefe ein leicht erniedrigter Wert während des Sonnenuntergangs.

5.3 Verhältnisse der stabilen Kohlenstoffisotope des Methans

Die folgenden drei Schnitte der Verhältnisse der stabilen Kohlenstoffisotope von Methan sind leicht geglättet, um eine bessere Übersicht zu erhalten. Der Schnitt C-D (Abb. 5.8) zeigt die Verhältnisse der stabilen Kohlenstoffisotope des Methans mit $\delta^{13}\text{CH}_4$ -Werten von -52,1 bis -24,8‰ (SO117, Ende NE-Mosun, Intermonsun).

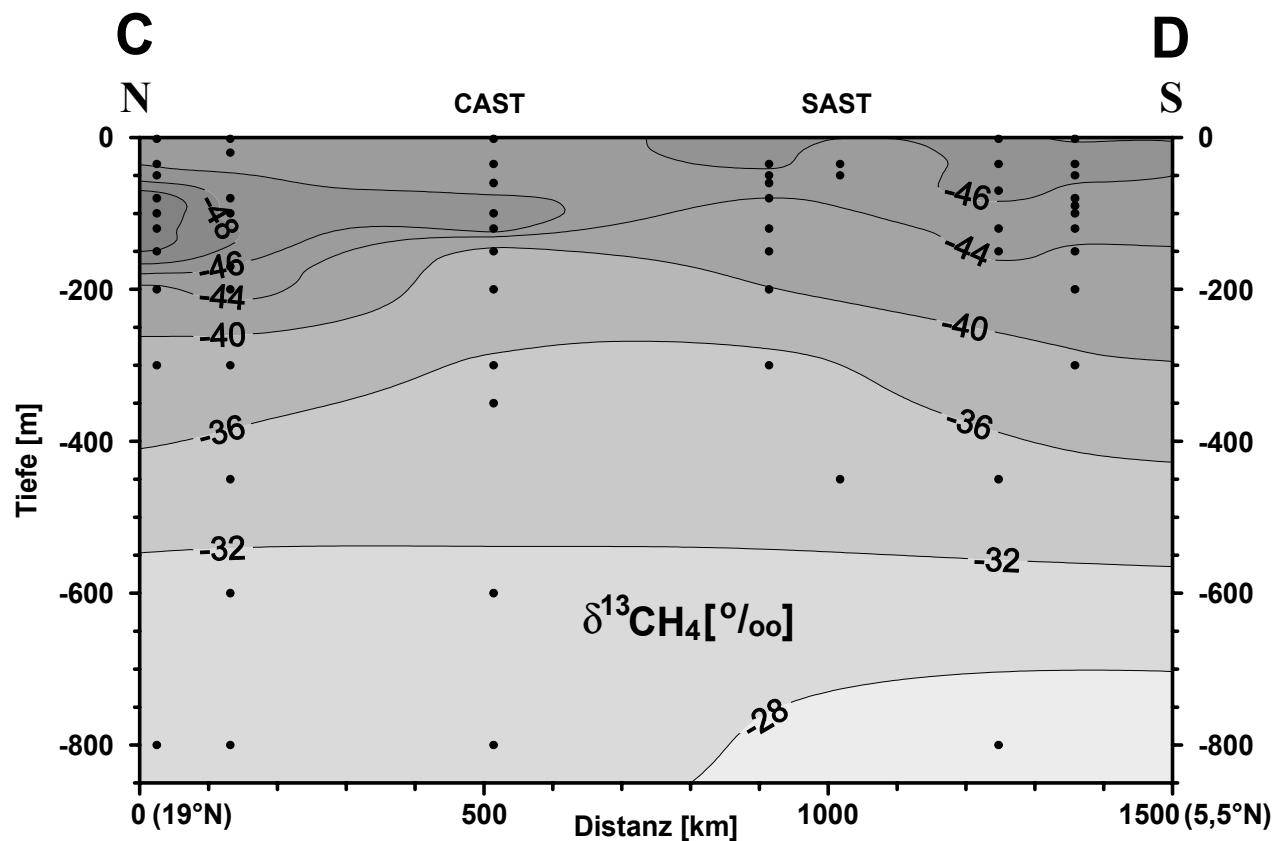


Abb. 5.8: Vertikale Verteilung der Verhältnisse der stabilen Kohlenstoffisotope des Methans entlang des Schnittes C-D (siehe auch SEIFERT *et al.*, 1999a)

Im oberen Wasserkörper bis 35 m Tiefe schwanken die Werte zwischen -47,1 und -44,3‰. Im Norden des Schnittes sinken die $\delta^{13}\text{CH}_4$ -Werte auf bis zu -52,1‰ in 80 m Tiefe ab. Die Zone erniedrigter $\delta^{13}\text{CH}_4$ -Werte reicht nach Süden bis zur Station CAST, wo in 100 m Tiefe ein Wert von -47,6‰ erreicht wird.

Im südlichen Abschnitt des Schnittes liegen die erniedrigten Werte in den oberen 70 m der Wassersäule. Unterhalb der Minima steigen die $\delta^{13}\text{CH}_4$ -Werte im Norden auf bis zu -28,9‰ in

800 m Tiefe an. Im Süden des Schnittes werden in 800 m Tiefe $-24,8\text{‰}$ erreicht. Der hier nicht dargestellte Wert in 1500 m Tiefe beträgt $-22,3\text{‰}$ (Distanz 1247 km).

Im Schnitt E-F (Abb. 5.9) ist ein deutlicher Trend von niedrigen zu höheren $\delta^{13}\text{CH}_4$ -Werten von Norden nach Süden in der gesamten betrachteten Wassersäule zu erkennen. An der Wasseroberfläche variieren die $\delta^{13}\text{CH}_4$ -Werte zwischen $-47,0\text{‰}$ im Norden (EPT) und $-43,6\text{‰}$ im Süden (CAST).

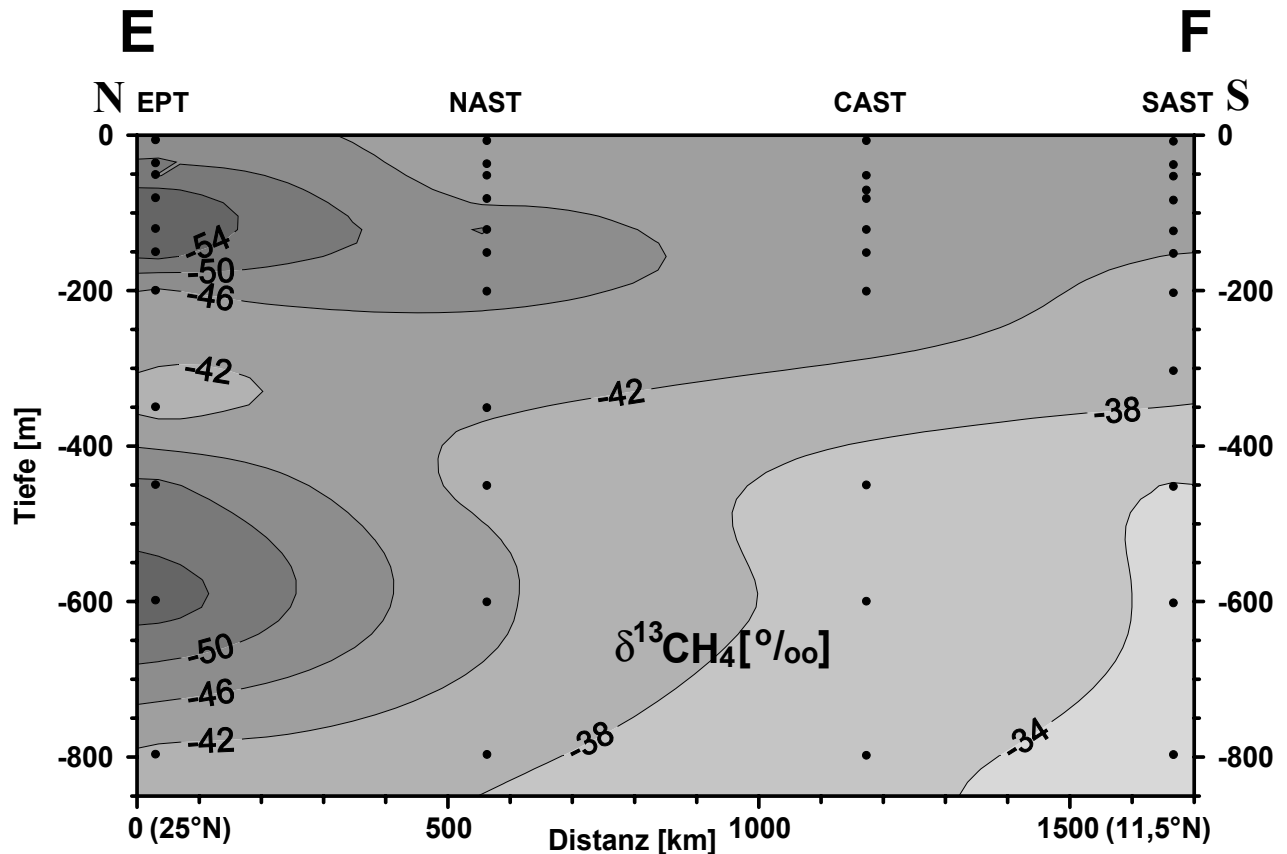


Abb. 5.9: Vertikale Verteilung der Verhältnisse der stabilen Kohlenstoffisotope des Methans entlang des Schnittes E-F

An der Station EPT zeigen sich zwei Minima. Der $\delta^{13}\text{CH}_4$ -Wert sinkt mit zunehmender Tiefe von der Wasseroberfläche auf bis zu $-57,4\text{‰}$ in 80 m, steigt auf $-40,4\text{‰}$ in 350 m Tiefe, sinkt auf $-56,6\text{‰}$ in 600 m Tiefe und steigt in 800 m Tiefe auf $-41,0\text{‰}$. Das untere Minimum in 600 m Tiefe ist auch an der Station NAST mit einem Wert von $-42,7\text{‰}$ noch zu erkennen. Das obere Minimum ist an dieser Station mit Werten bis zu $-50,5\text{‰}$ in 120 m Tiefe gekennzeichnet. Die Maximalwerte betragen an der Station NAST $-42,6\text{‰}$ in 35 m, $-40,6\text{‰}$ in 450 m und $-38,8\text{‰}$ in 800 m Tiefe.

An den Stationen CAST und SAST sind die oberen Minima nur noch schwach ausgeprägt. Die $\delta^{13}\text{CH}_4$ -Werte schwanken dort in den oberen 200 m der Wassersäule zwischen $-40,5\text{‰}$ (SAST, 200 m) und $-45,3\text{‰}$ (CAST, 200 m). Unterhalb von 200 m steigen die $\delta^{13}\text{CH}_4$ -Werte mit zunehmender Tiefe auf bis zu $-33,8\text{‰}$ in 800 m.

Die vertikale Verteilung der Kohlenstoffisotopensignaturen des Methans im Schnitt G-H (Abb. 5.10) vor der omanischen Küste zeigt in den oberen 50 m der Wassersäule $\delta^{13}\text{CH}_4$ -Werte zwischen $-43,8$ und $-45,7\text{‰}$. Es ist wie im Schnitt E-F (Abb. 5.9) ein Trend von niedrigeren zu höheren $\delta^{13}\text{CH}_4$ -Werten von Südwest nach Nordost über die gesamte betrachtete Wassersäule zu

beobachten. Mit zunehmender Tiefe sinken die $\delta^{13}\text{CH}_4$ -Werte auf bis zu -49,6‰ in 120 m im Nordosten. Unterhalb des Minimums steigen die Werte auf bis zu -39,1‰ in 300 m Wassertiefe.

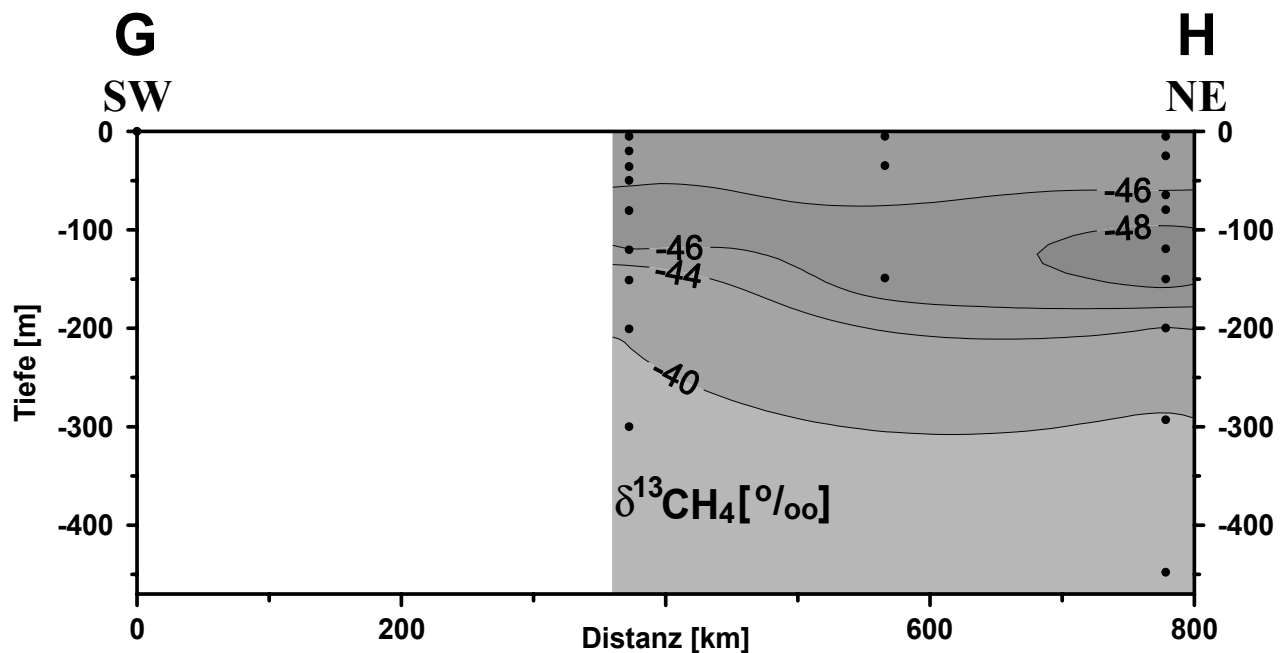


Abb. 5.10: Vertikale Verteilung der Verhältnisse der stabilen Kohlenstoffisotope des Methans entlang des Schnittes G-H

5.4 Ethan- und Propankonzentrationen

Die folgenden Darstellungen zeigen die C_2 – C_3 -Kohlenwasserstoffkonzentrationen nur bis in eine Tiefe von maximal 510 m. Die Konzentrationen der C_2 – C_3 -Kohlenwasserstoffe lagen unterhalb dieser Tiefe nahe oder unterhalb der Nachweisgrenzen.

Die Ethankonzentrationen liegen im Süden des Schnittes A-B (Abb. 5.11) an der Meeresoberfläche z.T. unterhalb der Nachweisgrenze (5 pM) und steigen im Norden bis auf 10,8 pM an. Die höchsten Konzentrationen treten in 50–120 m Tiefe auf. Sie erreichen im Norden Werte bis zu 28,4 pM und im südlichen Abschnitt maximal 17,6 pM. Unterhalb dieser Maxima sinken die Konzentrationen ab 500 m Tiefe im Norden unter die Nachweisgrenze. Im Bereich südlich des Äquators (ab Distanz 2324 km) befindet sich die 5 pM-Linie oberhalb von 200 m Tiefe.

Im Schnitt C-D (Abb. 5.12) sind die Ethankonzentrationen an der Wasseroberfläche etwas höher als im Schnitt A-B. Sie erreichen im Norden bis zu 23,6 pM und sinken nach Süden z.T. unter die Nachweisgrenze. Das Konzentrationsmaximum befindet sich im Norden zwischen 120 und 200 m Tiefe mit Werten bis zu 29,7 pM. Nach Süden variiert die Tiefe der Maximalkonzentrationen zwischen 80 und 200 m mit der Tendenz zu nach Süden hin abnehmender Konzentrationen. Unterhalb der Zone der Maximalkonzentrationen gehen die Werte auf unter 10 pM zurück. Die untere 10 pM-Grenze steigt von ca. 400 m im Norden auf 120 m im Süden.

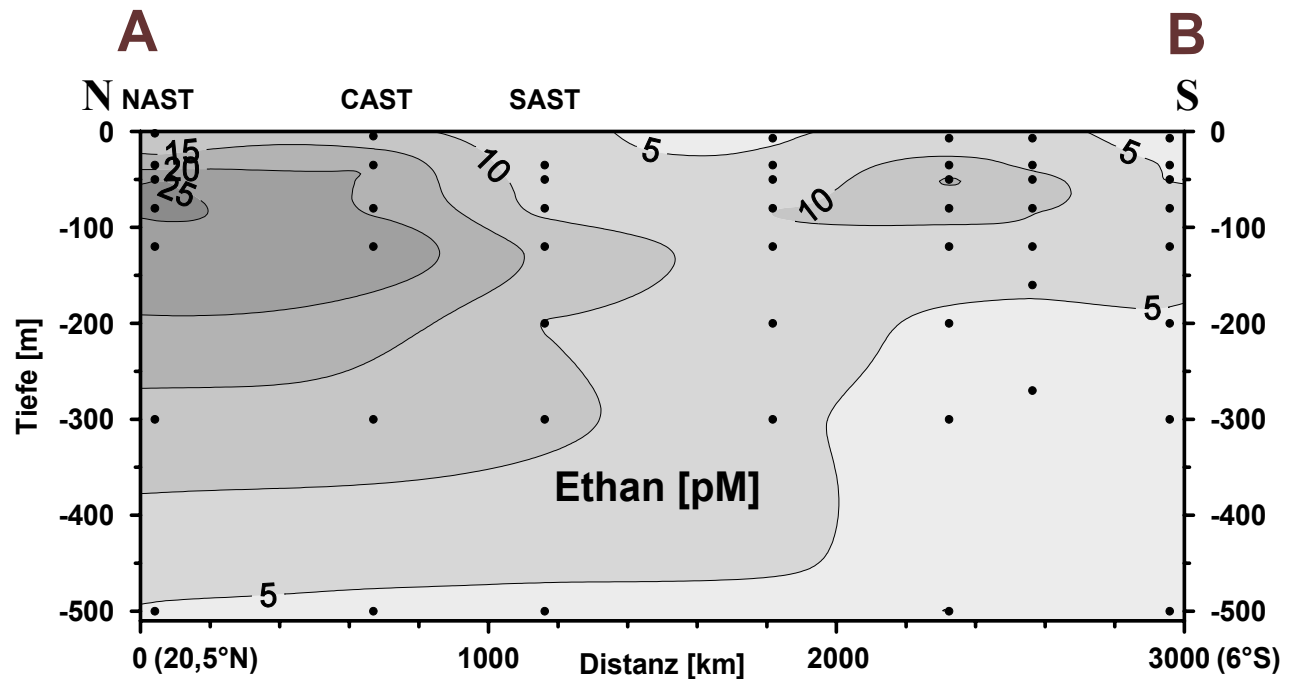


Abb. 5.11: Vertikale Verteilung der Ethankonzentrationen entlang des Schnittes A-B

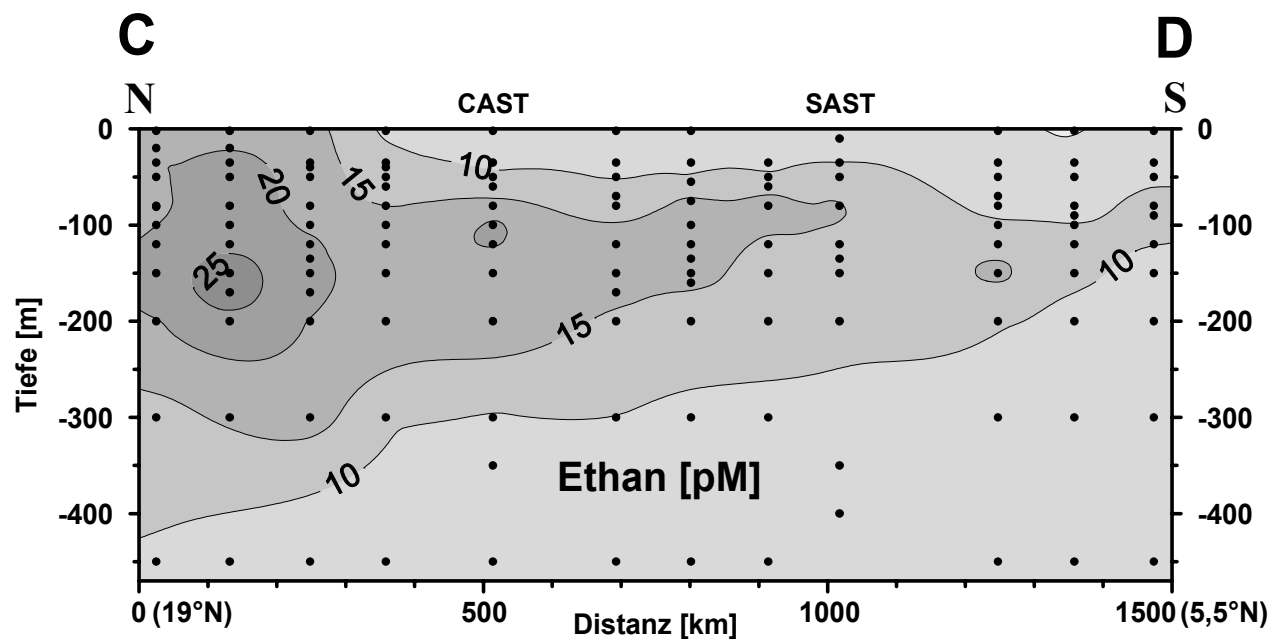


Abb. 5.12: Vertikale Verteilung der Ethankonzentrationen entlang des Schnittes C-D

Im Schnitt E-F (Abb. 5.13) schwanken die Ethankonzentrationen an der Oberfläche zwischen 12,1 pM im Norden und 5,2 pM im Süden. Die Konzentrationen steigen mit zunehmender Tiefe und zeigen ihr Maximum zwischen den Stationen EPT und CAST in der Tiefe von 120–200 m mit 20,8–33,2 pM. Es ist, wie schon in den bisher gezeigten Schnitten, eine klare Tendenz von sinkenden Konzentrationen von Nord nach Süd in dieser Tiefe zu erkennen. An der Station SAST befindet sich gegen diesen Trend ein Maximum von 41,9 pM in 80 m Tiefe.

Unterhalb der genannten Maxima fallen die Konzentrationen langsam ab. Die Nachweisgrenze von 5 pM wird erst in 800 m Tiefe erreicht. An der Station EPT zeigen sich vergleichsweise hohe Ethankonzentrationen von 13,7–16,9 pM in 350–600 m Tiefe.

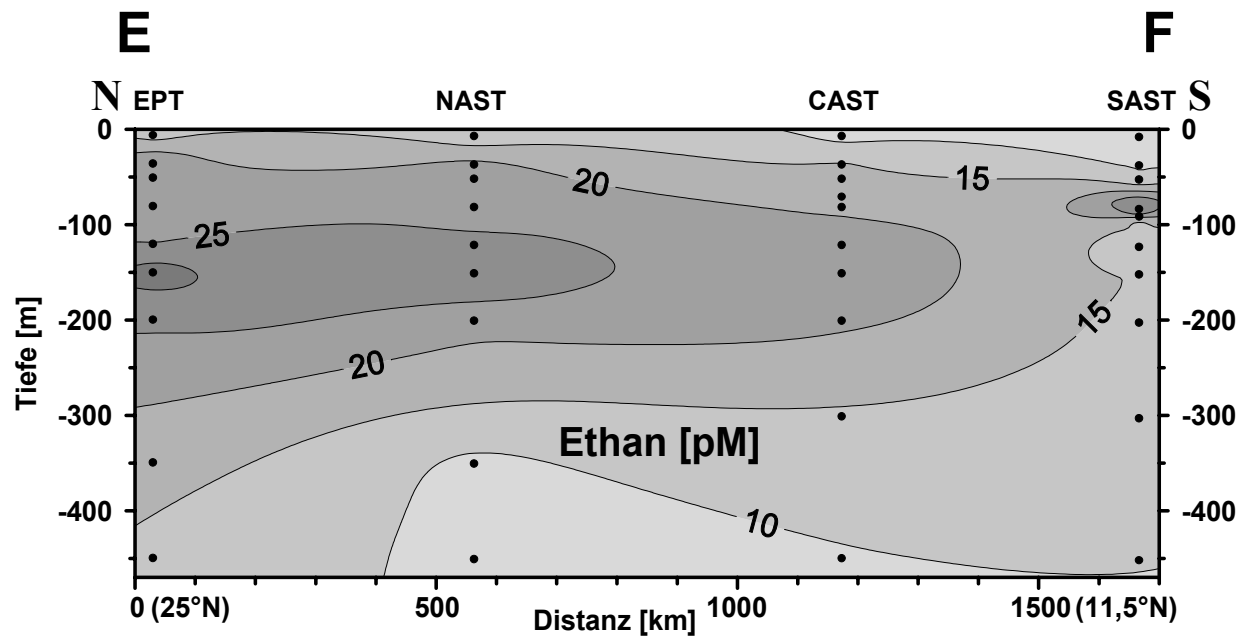


Abb. 5.13: Vertikale Verteilung der Ethankonzentrationen entlang des Schnittes E-F

An der Station NAST stimmt die Konzentrationsverteilung mit den Beobachtungen bei den Schnitten A-B (Abb. 5.11) und C-D (Abb. 5.12) überein. Im Gegensatz zu den Schnitten A-B und C-D liegt die 10 pM-Grenze an den Stationen CAST und SAST deutlich tiefer.

Im Schnitt G-H (Abb. 5.14) vor der omanischen Küste sind die Ethankonzentrationen an der Wasseroberfläche mit Werten von 12,7–20,4 pM deutlich höher als in den bisher betrachteten Schnitten. Zudem zeigt er ein markant anderes Bild der Anordnung der Konzentrationsmaxima. Im Südwesten treten zwei Maxima in den Tiefen von 50 und 120 m mit Werten von 27,7 und 27,5 pM auf. Das gleiche Phänomen ist im Nordosten zu beobachten in den Tiefen von 25 m mit 29,6 pM Ethan und 150 m mit 29,9 pM. In Tiefen größer als 400 m sinken die Konzentrationen auf weniger als 10 pM ab. Dies deckt sich wieder mit den Beobachtungen von den Schnitten A-B und C-D in Höhe des gleichen Breitengrades von ca. 20°N.

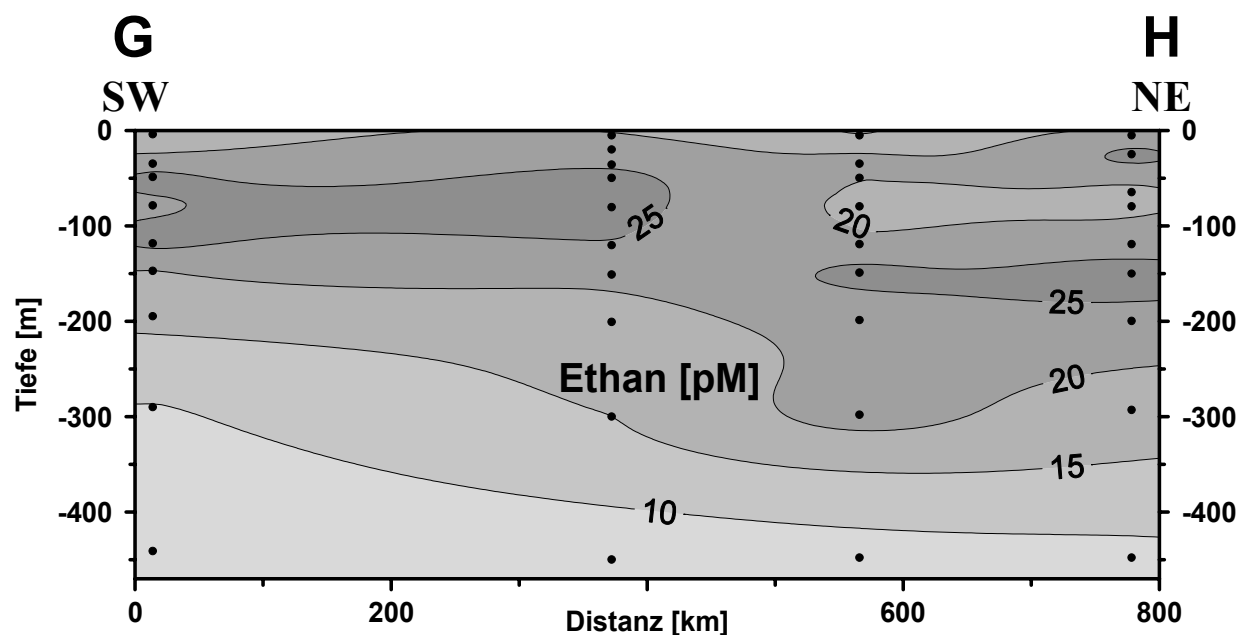


Abb. 5.14: Vertikale Verteilung der Ethankonzentrationen entlang des Schnittes G-H

Die Ethankonzentrationsverteilung im Oberflächenwasser vor der omanischen Küste (Abb. 5.15) gleicht der entsprechenden Methankonzentrationsverteilung (Abb. 5.6b). In Gebieten mit geringerer Temperatur (Abb. 5.6a) zeigen sich deutlich erhöhte Ethanwerte. Sie steigen von durchschnittlich 10 pM im wärmeren Wasser auf über 20 pM im kälteren Wasser an.

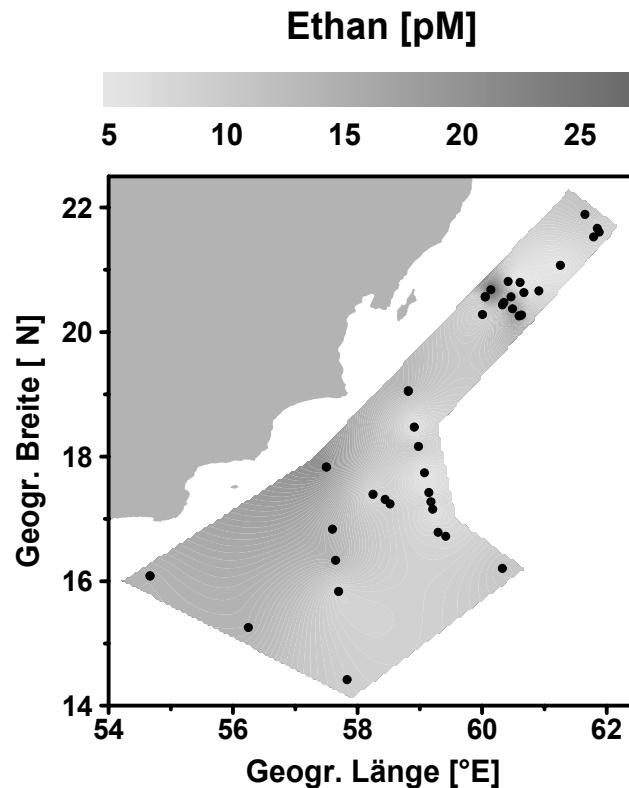


Abb. 5.15: Horizontale Verteilung der Ethankonzentrationen vor der omanischen Küste in 6 m Wassertiefe

In den oberen 50 m der Wassersäule sind kaum Unterschiede der zu verschiedenen Tageszeiten ermittelten Ethanmengen (Abb. 5.16) festzustellen. Die Konzentrationen schwanken an allen drei Stationen zwischen 5 und 10 pM und steigen mit der Tiefe auf bis zu 34 pM in 80–120 m an.

An der Station EAST befindet sich der Höchstwert in 120 m Tiefe am Morgen, an der Station SAST in 80 m Tiefe in der Nacht und an der Station CAST in 80 m Tiefe am Abend. Unterhalb der Maxima gehen die Konzentrationen mit der Tiefe mehr oder weniger stetig zurück. Ab 500 m Wassertiefe erreichen die Konzentrationen höchstens 10 pM.

An der Station SAST sind die Konzentrationen zwischen 80 und 120 m Tiefe deutlich geringer als an den beiden anderen Stationen (siehe auch Abb. 5.11 bis 5.13). Im weiteren Verlauf in die Tiefe deuten sich zusätzliche kleinere Maxima zu verschiedenen Tageszeiten an. An der Station CAST schwanken die Konzentrationen unterhalb des Maximums weniger stark als an der Station SAST. Unterhalb von 200 m Tiefe verlaufen die Kurven nahezu gleichförmig. Auffällig sind die starken tageszeitlichen Änderungen im Tiefenbereich zwischen 80 und 150 m. Die Konzentrationen gehen hier z.T. auf weniger als 10 pM zurück. Es zeigen sich Minima in der Nacht in 100 m Tiefe, am Morgen in 120 m und am Mittag in 150 m Tiefe.

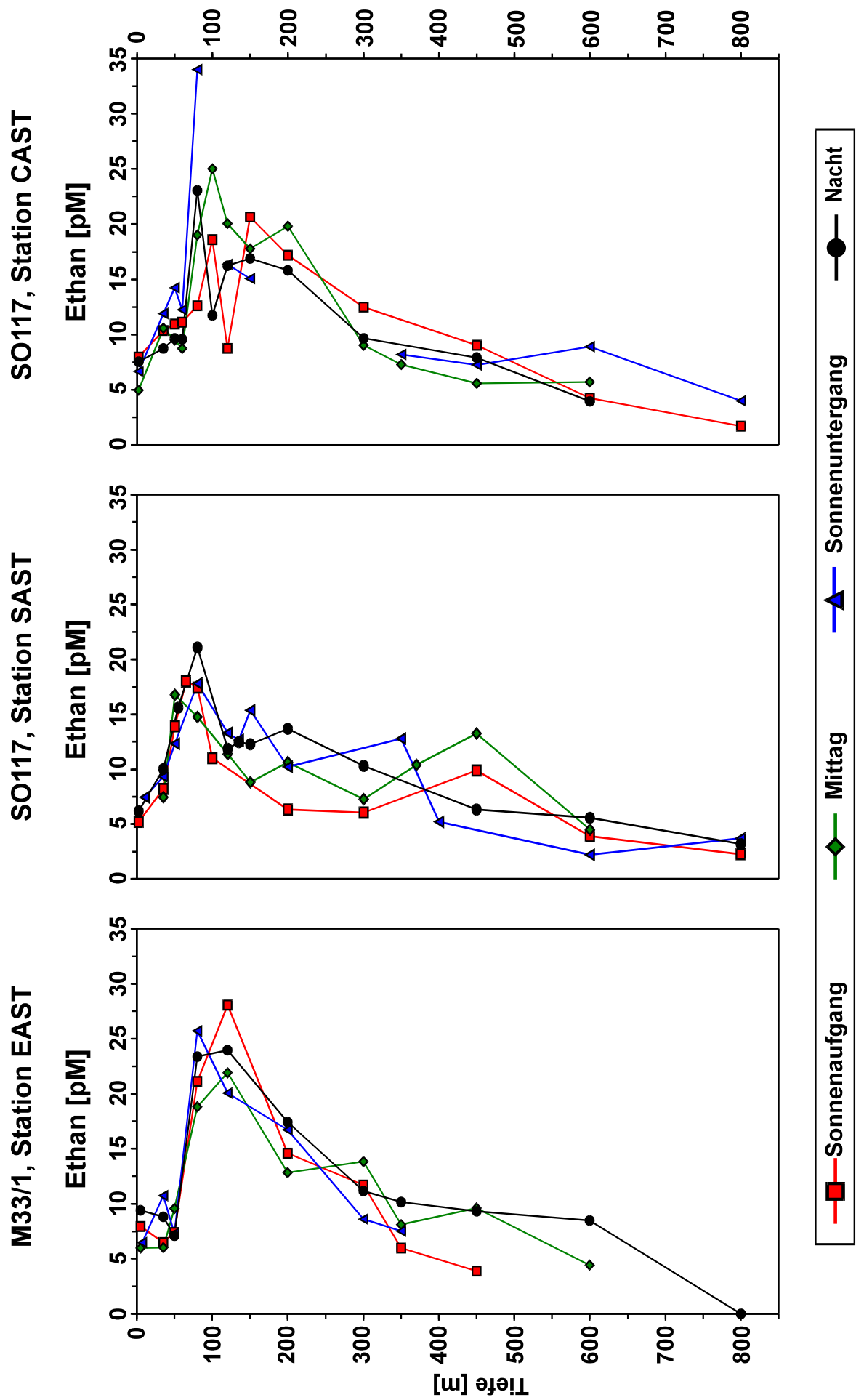


Abb. 5.16: Tageszeitliche Variabilität der Ethankonzentrationen

Die Propankonzentrationen weisen im Schnitt A-B (Abb. 5.17) an der Meeresoberfläche Werte von 3,3 pM im Süden bis 9,0 pM im Norden auf. Darunter steigen die Konzentrationen mit zunehmender Tiefe bis in 50–120 m Tiefe deutlich an. Die Konzentrationen variieren in dieser Tiefenzone erheblich zwischen den Stationen von 4,6–19,3 pM. Die höchsten Werte treten an der Station NAST und am Äquator (Distanz 2324 km) in 50 bzw. 80 m Tiefe auf. Unterhalb des Maximums fallen die Konzentrationen auf unter 4 pM in 500 m Tiefe im Norden und 250 m im Süden. Zwischen den Stationen CAST und SAST ist ein deutlicher Anstieg der Isolinien zu erkennen. So steigt die 8 pM-Grenze zwischen CAST und SAST von ca. 350 m auf weniger als 200 m Tiefe.

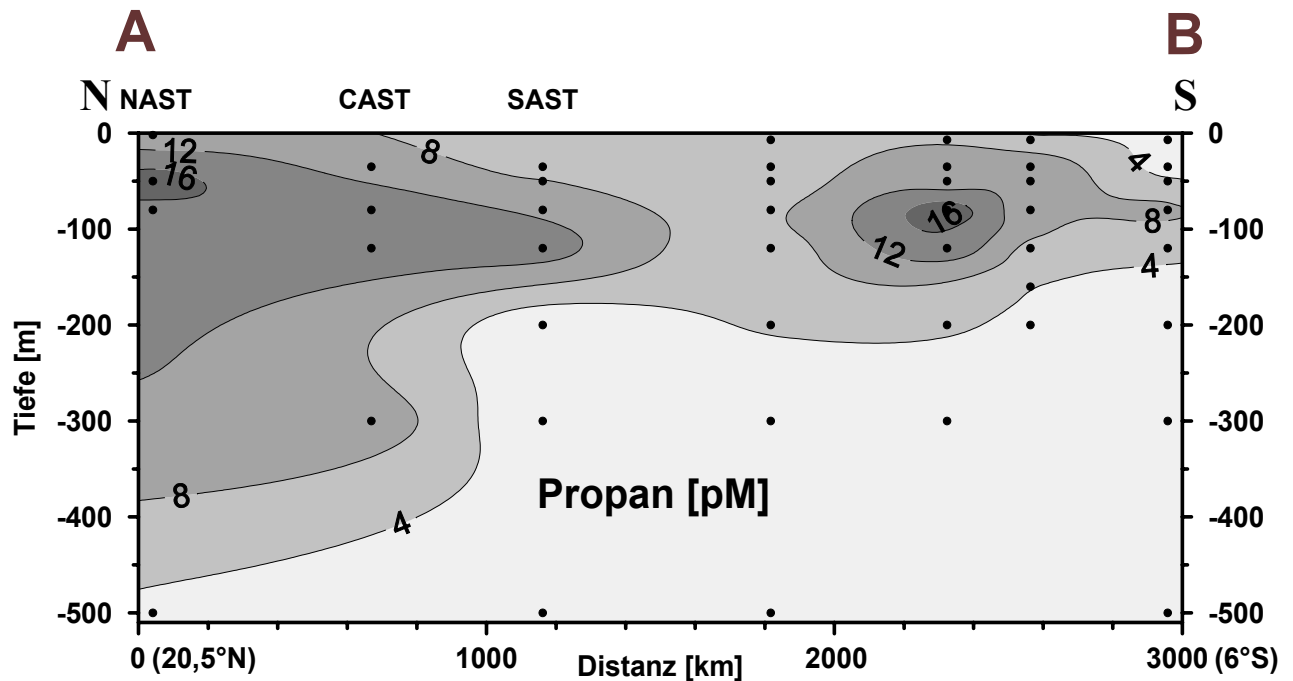


Abb. 5.17: Vertikale Verteilung der Propankonzentrationen entlang des Schnittes A-B

Im Schnitt C-D (Abb. 5.18) sind die Propankonzentrationen an der Wasseroberfläche z.T. deutlich höher als im Schnitt A-B. Sie erreichen im Norden bis zu 19,1 pM und sinken nach Süden auf unter 6 pM. Diese Tendenz gilt nicht für den südlichsten Punkt dieses Schnittes mit 12,1 pM an der Oberfläche. Die Maximalkonzentrationen befinden sich in 35–120 m Tiefe mit bis zu 21,6 pM im Norden und bis zu 10,1 pM im Süden. In dieser Tiefenzone ist ein deutliches Absinken der Konzentrationen von Norden nach Süden zu beobachten. Die Zone der Konzentrationen größer als 8 pM umfasst im Norden die oberen 200 m und verjüngt sich nach Süden auf z.T. weniger als 50 m. Unterhalb der Maxima sinken die Konzentrationen mit zunehmender Tiefe. Die 4 pM-Grenze steigt von ca. 400 m Tiefe im Norden auf ca. 170 m an der Station SAST an und fällt auf ca. 300 m Tiefe an der südlichsten Station.

Im Schnitt E-F (Abb. 5.19) erreichen die Propankonzentrationen an der Oberfläche nicht die Werte aus dem Schnitt C-D (Abb. 5.18). Sie entsprechen in etwa denen im Schnitt A-B (Abb. 5.17) mit Werten zwischen 11,0 pM an der Station EPT und 5,2 pM an der Station SAST. Die höchsten Konzentrationen finden sich in 35–55 m Tiefe an den Stationen EPT und NAST mit bis zu 20,2 pM (NAST, 52 m). Nach Süden nehmen die Maximalkonzentrationen ab und erreichen an der Station SAST noch etwas mehr als 10 pM in 80–120 m Tiefe. Die mit zunehmender Tiefe abnehmenden Konzentrationen sinken an der Station EPT nicht unter 4 pM bis zum Meeresboden

(1229 m) und erst ab 800 m unter 5 pM. Der Konzentrationsabfall mit der Tiefe ist im Süden an der Station SAST wesentlich größer und entspricht in etwa den Beobachtungen aus den Abbildungen 5.17 und 5.18. Analog dazu steigt auch die untere 8 pM-Linie von ca. 400 m Tiefe im Norden auf ca. 150 m im Süden.

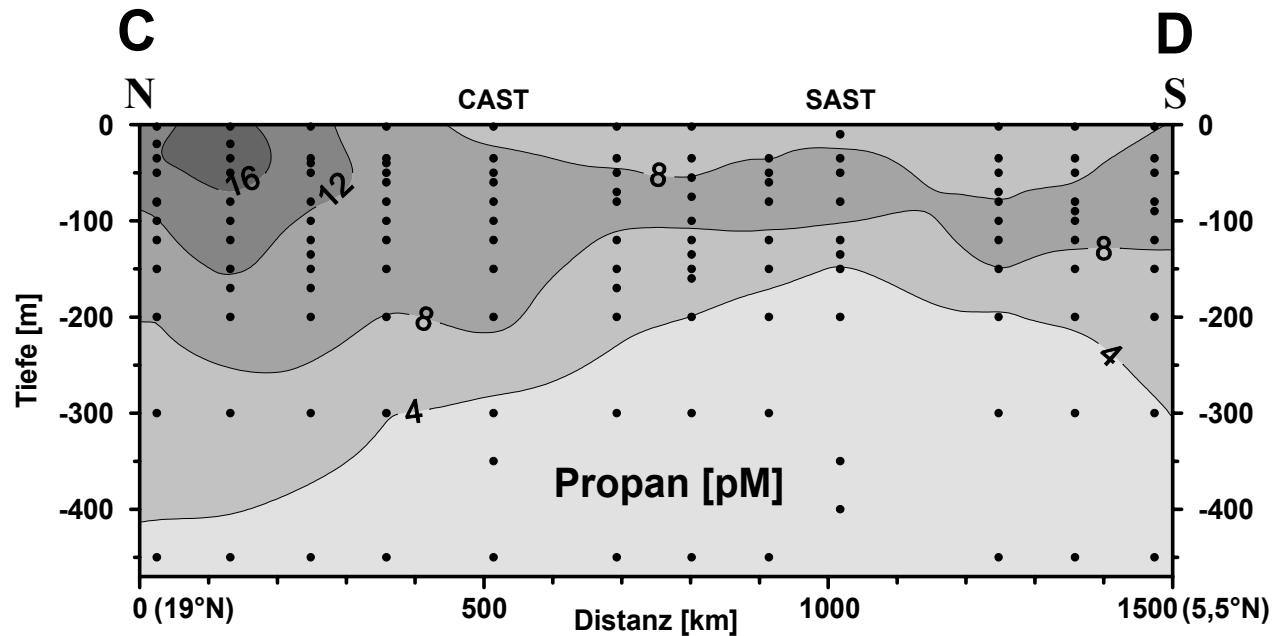


Abb. 5.18: Vertikale Verteilung der Propankonzentrationen entlang des Schnittes C-D

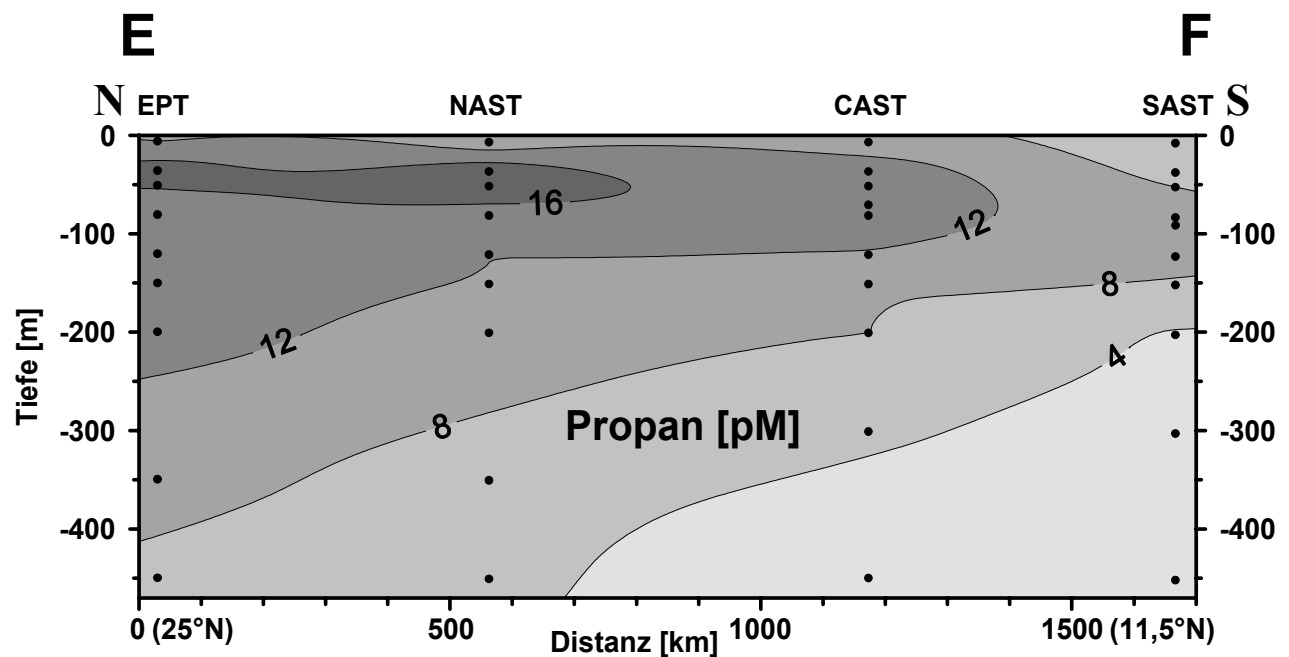


Abb. 5.19: Vertikale Verteilung der Propankonzentrationen entlang des Schnittes E-F

Die Propankonzentrationen betragen an der Wasseroberfläche im Schnitt G-H (Abb. 5.20) 8,0 pM im Südwesten und bis 13,1 pM im Nordosten. Die Konzentrationen steigen mit der Tiefe an und zeigen die Maximalwerte in 25–80 m Tiefe. In dieser Tiefenzone erreichen die Konzentrationen im Südwesten zwischen 13 und 16 pM und im Nordosten bis zu 20 pM. Darunter betragen die mit der Tiefe absinkenden Konzentrationen weniger als 4 pM unterhalb von 400 m. Die Isolinien verlaufen nahezu horizontal.

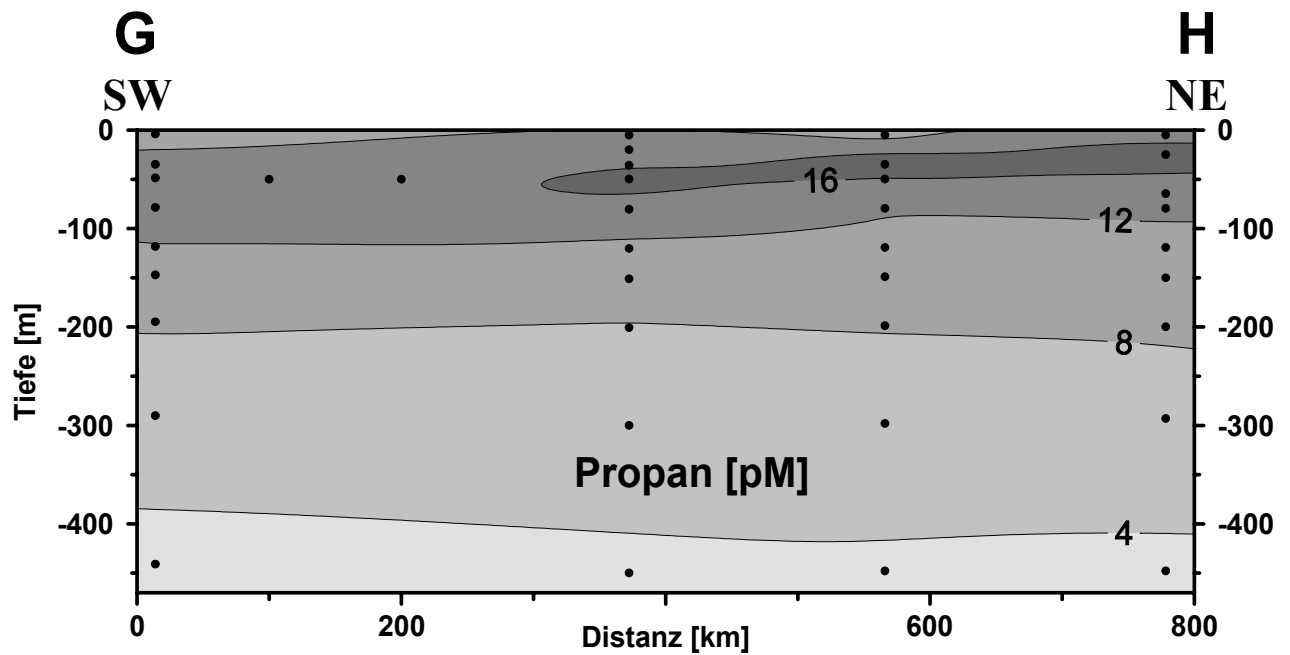


Abb. 5.20: Vertikale Verteilung der Propankonzentrationen entlang des Schnittes G-H

Die horizontale Verteilung der Propankonzentrationen im Oberflächenwasser vor der omanischen Küste (Abb. 5.21) entspricht im Wesentlichen der Methan- und Ethankonzentrationsverteilung (Abb. 5.6b und 5.15). Die Propankonzentrationen erreichen in den Gebieten mit Wassertemperaturen von 29–30,3°C (Abb. 5.6a) 4–10 pM und steigen auf bis zu 18,5 pM in den Gebieten mit deutlich erniedrigten Temperaturen.

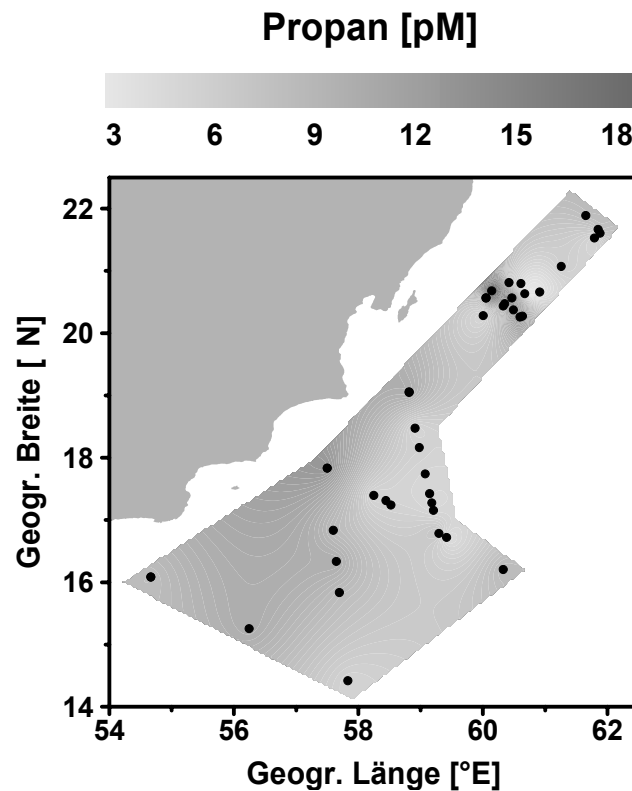


Abb. 5.21: Horizontale Verteilung der Propankonzentrationen vor der omanischen Küste in 6 m Wassertiefe

Die zu verschiedenen Tageszeiten gemessenen Propankonzentrationen (Abb. 5.22) zeigen allgemein nur geringe Unterschiede. An der Station EAST variieren die Konzentrationen in den oberen 50 m der Wassersäule zwischen 4,0 und 8,6 pM. Die Höchstwerte sind bei Sonnenaufgang in 7 m und in der Nacht in 35 und 50 m Tiefe zu sehen. Die Maximalkonzentrationen werden in 80 m Tiefe mit 13,3–16,7 pM erreicht. Unterhalb des Maximums sinken die Konzentrationen gleichförmig ab, bis sie in 350 m Tiefe unter die Nachweisgrenze fallen. In der Nacht sind die Konzentrationen zwischen 120 und 300 m höher als zu den anderen Tageszeiten.

An der Station SAST gibt es in den oberen 120 m Tiefe kaum Unterschiede der Propankonzentrationskurven zu den verschiedenen Tageszeiten. Die Maximalkonzentrationen erreichen 10,0–14,5 pM in 50–80 m Tiefe. In Tiefen größer als 120 m sind die Konzentrationen in der Nacht gegenüber den Konzentrationen zu den anderen Tageszeiten leicht erhöht und befinden sich auch in Tiefen über 350 m oft über der Nachweisgrenze.

An der Station CAST entsprechen die Konzentrationen in den oberen 50 m der Wassersäule denen an der Station SAST. Zwischen 60 und 200 m Tiefe schwanken die Werte z.T. erheblich. Insbesondere während des Sonnenuntergangs zeigen sich mehrere Maxima in dieser Tiefenzone. Der Höchstwert mit 28,8 pM erscheint in 80 m Tiefe am Abend, während die Werte zu den anderen Tageszeiten bei ca. 10 pM liegen. Zur Zeit des Sonnenuntergangs fehlen leider die Werte für 100, 200 und 300 m Tiefe. Mittags zeigen sich zwei Maxima in 100 (13,8 pM) und 200 m Tiefe (10,9 pM). Auffällig sind auch die vergleichsweise geringen Konzentrationen in 100 und 200 m Tiefe in der Nacht. Unterhalb von 200 m verlaufen die Kurven gleichförmig, mit einer Ausnahme; am Mittag erreichen die Konzentrationen 4,4 pM in 800 m Tiefe.

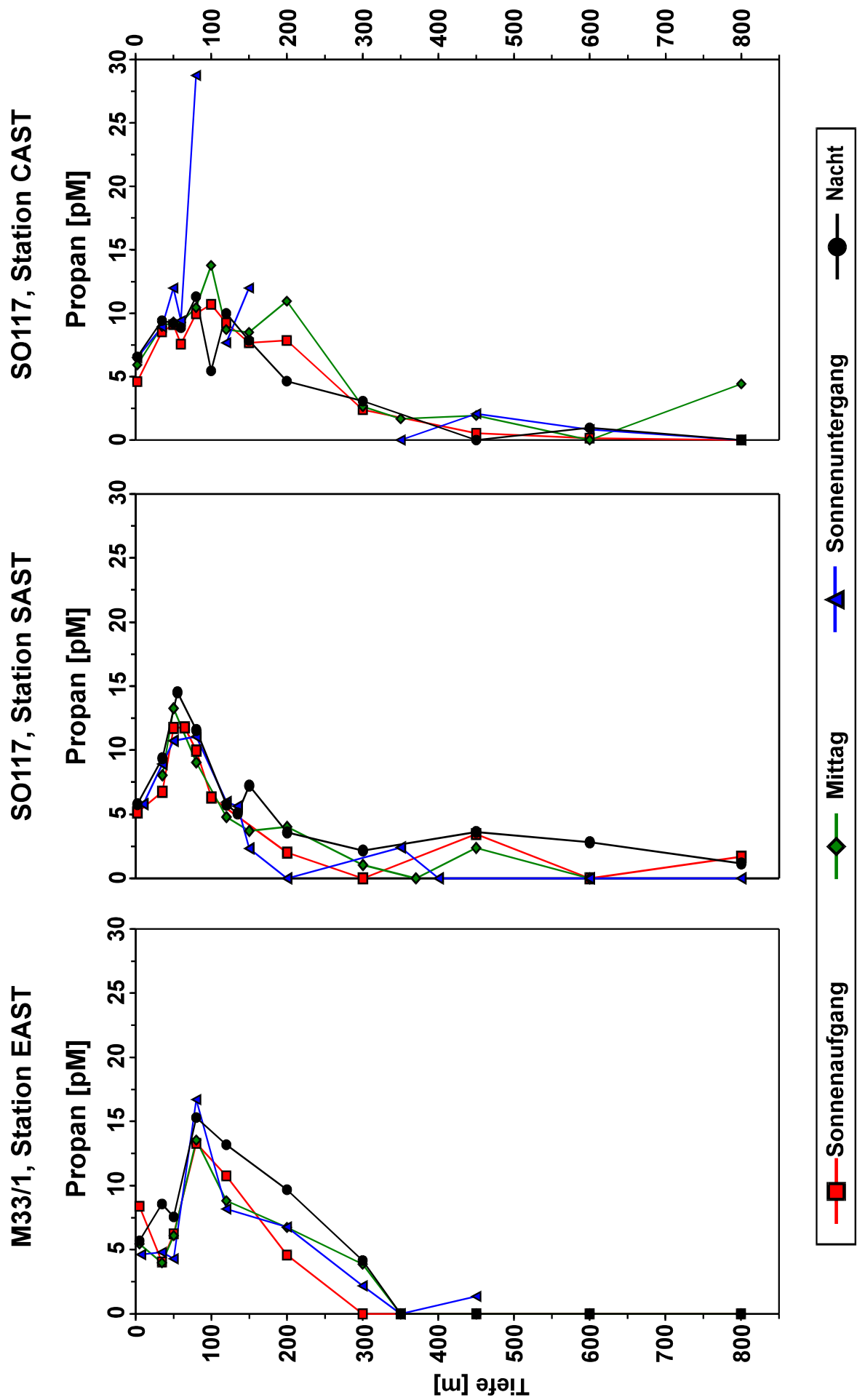


Abb. 5.22: Tageszeitliche Variabilität der Propankonzentrationen

5.5 Ethen- und Propenkonzentrationen

Die Ethenkonzentrationen sind im Schnitt A-B (Abb. 5.23) in den oberen 50 m der Wassersäule mit Werten von 101–224 pM am höchsten. Im südlichen Teil des Schnittes liegen die Gehalte im Oberflächenwasser etwas niedriger als im Norden. An der südlichsten Station erreichen sie maximal 112 pM in 35 m Tiefe. Mit der Tiefe ab 50 m sinken die Konzentrationen auf weniger als 50 pM unterhalb von 250 m im Norden und unterhalb von 150 m im Süden. Eine Ausnahme bildet die Station SAST, bei der in 80 m Tiefe ein weiteres Maximum mit 166 pM zu erkennen ist.

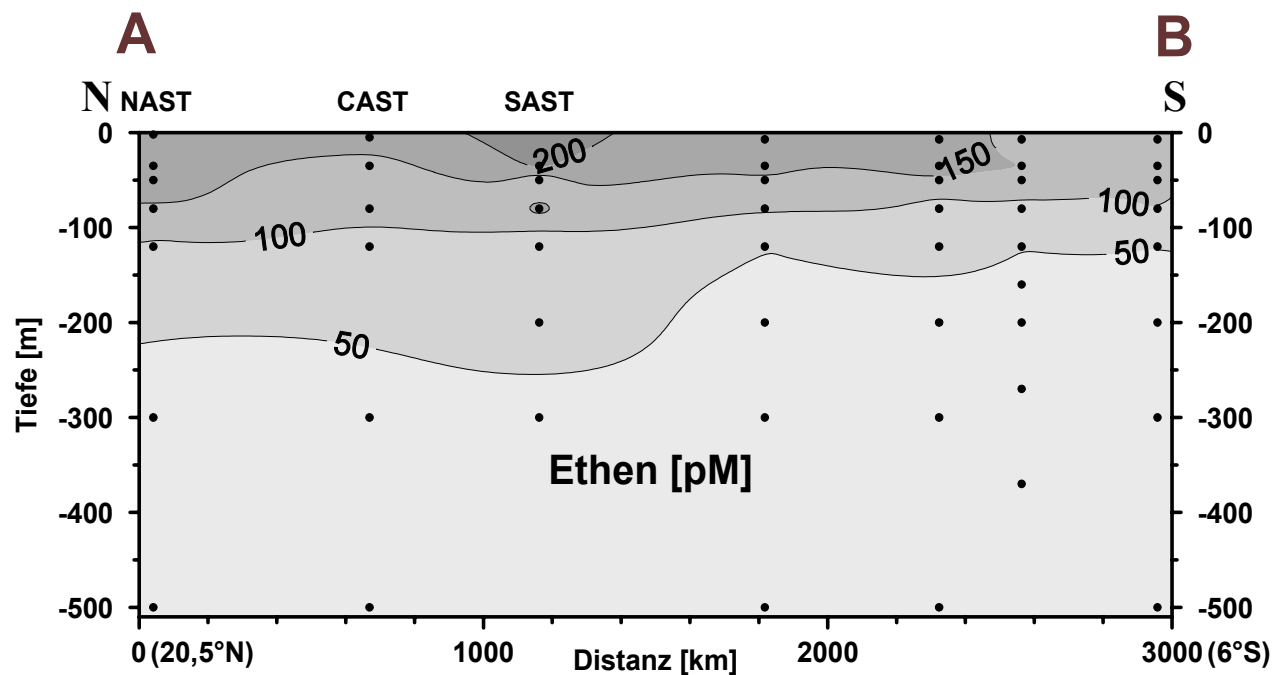


Abb. 5.23: Vertikale Verteilung der Ethenkonzentrationen entlang des Schnittes A-B

Im Schnitt C-D (Abb. 5.24) erreichen die Ethenkonzentrationen an der Wasseroberfläche bis in 35 m Tiefe 167–264 pM. Es ist eine deutliche Tendenz von hohen Werten im Norden zu niedrigeren im Süden zu erkennen. Südlich der Station SAST fallen die Konzentrationen an der Oberfläche z.T. auf unter 150 pM. Analog zum Schnitt A-B (Abb. 5.23) sinken die Ethengehalte mit zunehmender Tiefe auf unter 50 pM unterhalb von 120–250 m Tiefe. Der Konzentrationsabfall mit zunehmender Tiefe ist in der Regel kontinuierlich. Gelegentlich taucht allerdings ein zweites Maximum auf wie z.B. südlich der Station SAST, wo die Konzentrationen in 120 und 150 m deutlich höher sind als in 100 m Tiefe.

Im Schnitt E-F (Abb. 5.25) schwanken die Konzentrationen in den oberen 50 m der Wassersäule zwischen 153 pM und 331 pM. Auffällig ist der Höchstwert von 331 pM an der Station CAST in 37 m Tiefe. An der nördlichsten Station des Untersuchungsgebietes wird ein Höchstwert von 185 pM in 6 m Tiefe erzielt. Die Konzentrationen sinken ab 60 m mit zunehmender Tiefe auf weniger als 50 pM unterhalb von 200 m Tiefe.

Auch im Schnitt G-H (Abb. 5.26) befinden sich die höchsten Ethenkonzentrationen in den oberen 50 m der Wassersäule. Sie variieren dort zwischen 161 und 264 pM. Die Gehalte sinken mit zunehmender Tiefe ab 50 m und erreichen weniger als 50 pM ab 150 bzw. 200 m.

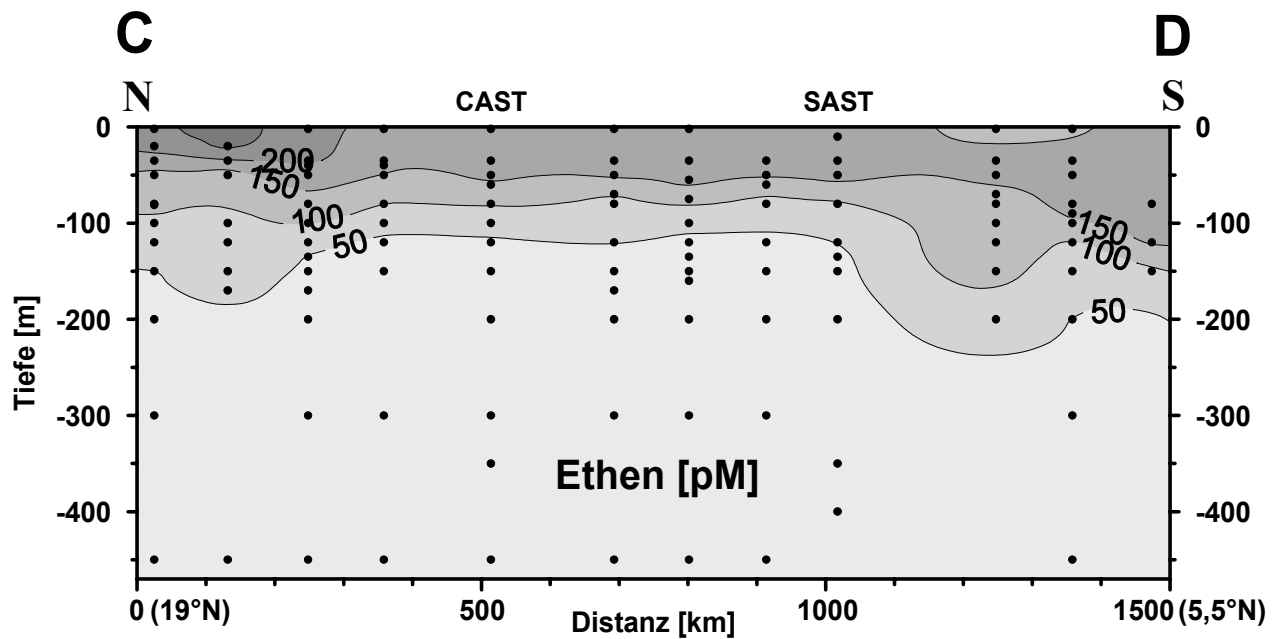


Abb. 5.24: Vertikale Verteilung der Ethenkonzentrationen entlang des Schnittes C-D

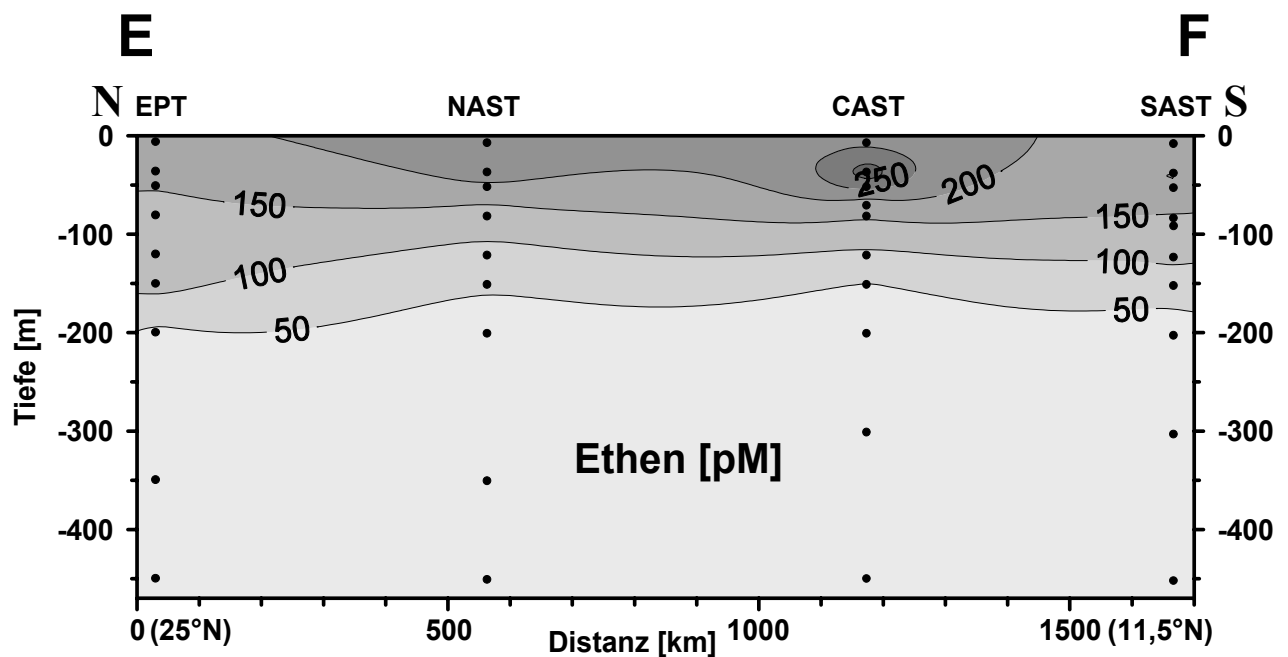


Abb. 5.25: Vertikale Verteilung der Ethenkonzentrationen entlang des Schnittes E-F

Die Ethenkonzentrationsverteilung im obersten Wasserkörper vor der omanischen Küste (Abb. 5.27) unterscheidet sich erheblich von den bisher gezeigten Verteilungen von Methan (Abb. 5.6), Ethan (Abb. 5.15) und Propan (Abb. 5.21). Die höchsten Konzentrationen treten nicht in den Gebieten mit den erniedrigten Temperaturen (Abb. 5.6), sondern im Süden des betrachteten Gebietes auf. Die Werte variieren in dem Gebiet zwischen 80 und 238 pM.

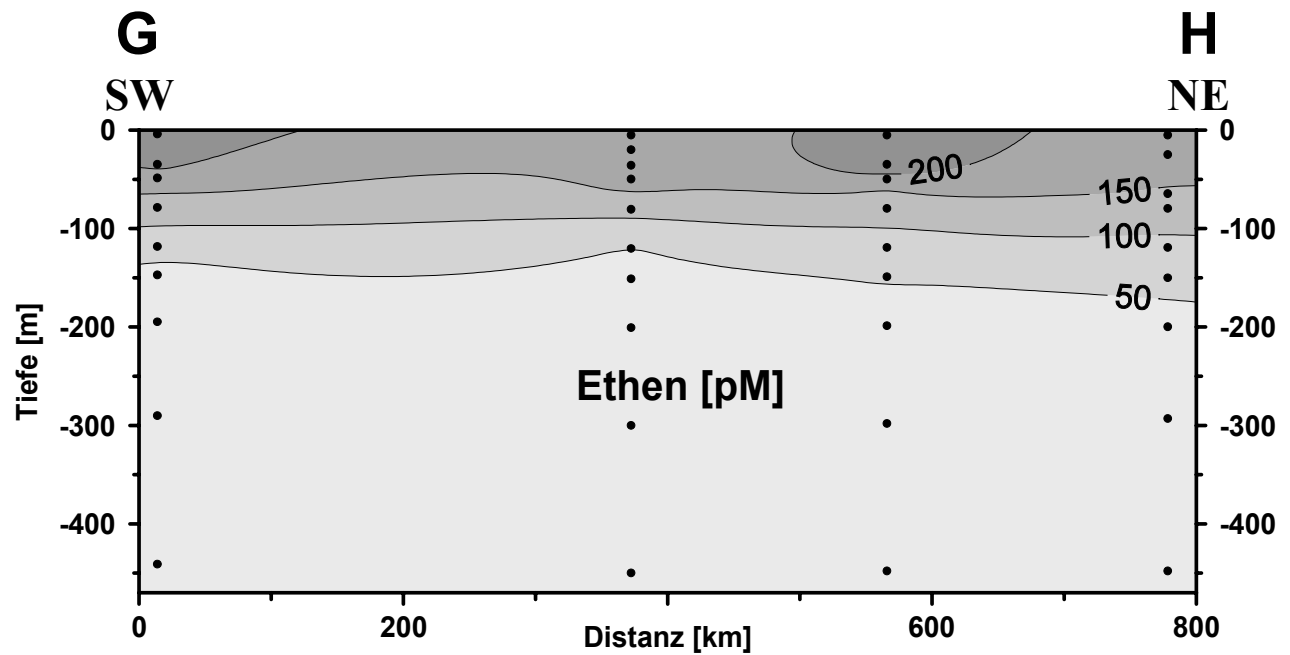


Abb. 5.26: Vertikale Verteilung der Ethenkonzentrationen entlang des Schnittes G-H

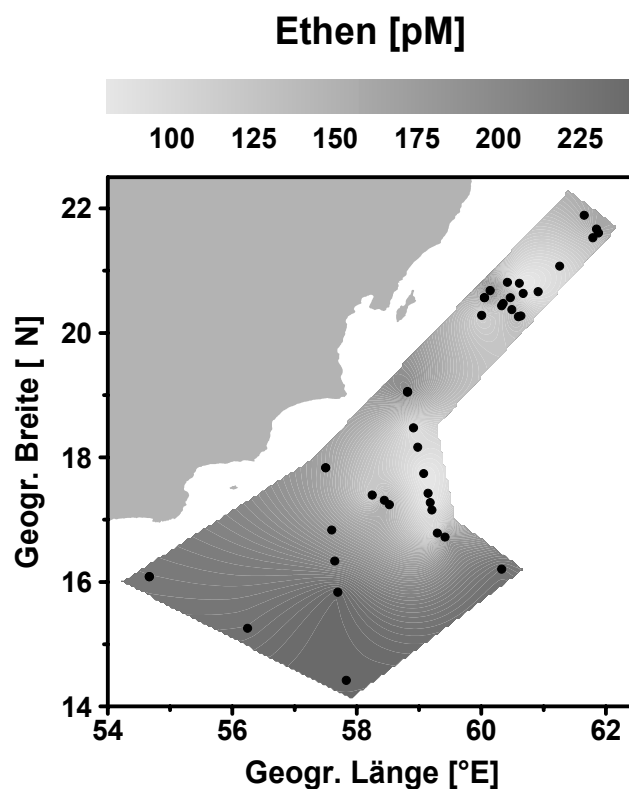


Abb. 5.27: Horizontale Verteilung der Ethenkonzentrationen vor der omanischen Küste in 6 m Wassertiefe

Die zu verschiedenen Tageszeiten erhobenen Ethenkonzentrationen zeigen an der Station EAST (Abb. 5.28) starke Schwankungen in den oberen 200 m der Wassersäule. An der Wasseroberfläche variieren die Werte zwischen 86 pM in der Nacht und 181 pM am Mittag. Nachts und abends sinken die Werte auf 79 bzw. 100 pM in 35 m Tiefe ab und zeigen ihr Maximum in 80 m mit 128 bzw. 161 pM. Morgens hingegen steigt die Konzentration in 35 m auf ein erstes Maximum von 147 pM an, fällt bei 50 m auf 92 pM und erreicht bei 80 m Tiefe den Höchstwert von 207 pM.

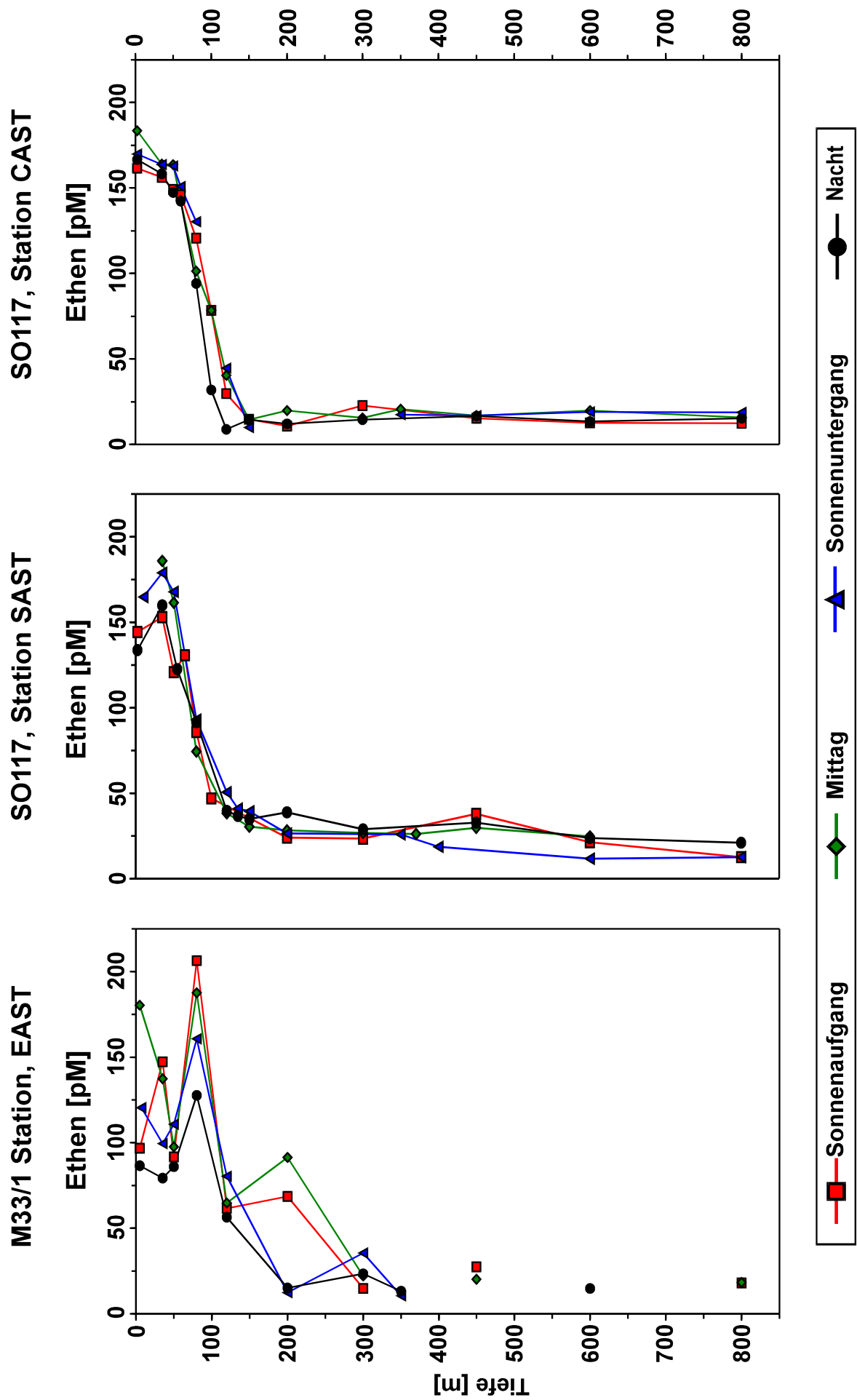


Abb. 5.28: Tageszeitliche Variabilität der Ethenkonzentrationen

Mittags fällt die Konzentration von 181 pM an der Oberfläche auf 138 pM in 35 m und weiter auf 98 pM in 50 m. In 80 m Tiefe erreicht auch die mittägliche Kurve ihr Maximum mit 188 pM.

Alle vier Kurven zeigen von 80 auf 120 m einen Rückgang der Konzentrationen auf 57–80 pM. Nachts und abends fallen sie ab 200 m auf unter 40 pM. Morgens und mittags steigen die Werte bei 200 m erneut leicht an und fallen erst ab 300 m unter 40 pM. Unterhalb von 350 m sind die Punkte nicht mit Linien verbunden, da zwischen den Punkten Probennahmen vorgenommen wurden, für die keine Ethenwerte vorliegen (vergl. Abb. 5.7).

Im Gegensatz zur Station EAST zeigen die Profile der Stationen SAST und CAST keine bzw. nur geringe Unterschiede zwischen den zu verschiedenen Tageszeiten erhobenen Ethenkonzentrationen. An der Station SAST treten leicht erhöhte Konzentrationen am Mittag und am Abend in den oberen 50 m auf. Alle Profile haben an dieser Station ihr Konzentrationsmaximum in 35 m Tiefe. Unterhalb der Maxima verlaufen die Profile nahezu identisch.

An der Station CAST befinden sich die Maximalkonzentrationen an der Wasseroberfläche. Der Höchstwert zeigt sich dort am Mittag. Der weitere, nahezu parallele Verlauf der Profile gleicht dem an der Station SAST mit einem scharfen Gradienten zwischen 50 und 120 m.

Die Propenkonzentrationen zeigen im Schnitt A-B (Abb. 5.29) an der Meeresoberfläche ihre Höchstwerte mit 49,2–71,7 pM. Mit zunehmender Tiefe sinken die Konzentrationen unter 20 pM unterhalb von 50–80 m. Es ist kein Trend von höheren Konzentrationen im Norden zu niedrigeren im Süden zu erkennen.

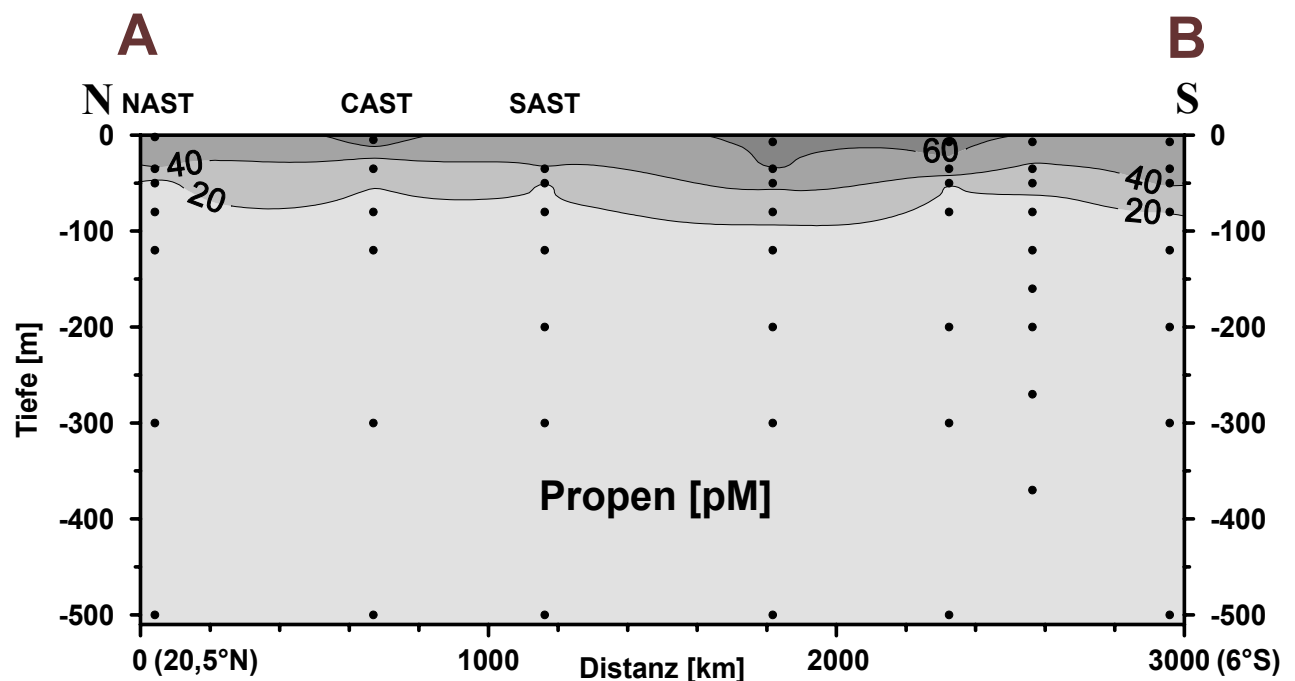


Abb. 5.29: Vertikale Verteilung der Propenkonzentrationen entlang des Schnittes A-B

Im Schnitt C-D (Abb. 5.30) erreichen die Propenkonzentrationen an der Wasseroberfläche ihre Maxima mit 55,6–75,4 pM. Unterhalb von 50–120 m Tiefe sinken die Konzentrationen auf weniger als 20 pM. Auch in diesem Schnitt ist kein Nord-Süd-Trend zu erkennen.

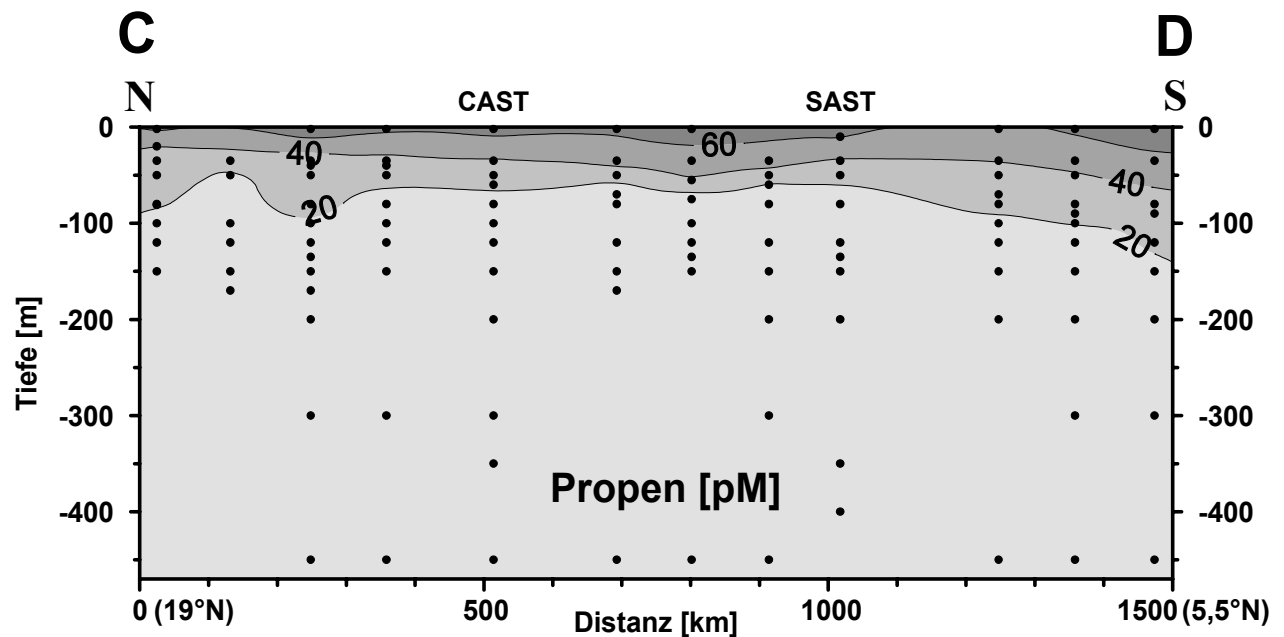


Abb. 5.30: Vertikale Verteilung der Propenkonzentrationen entlang des Schnittes C-D

Im Schnitt E-F (Abb. 5.31) befinden sich die höchsten Propenkonzentrationen ebenfalls an der Oberfläche. Sie erreichen 57,3–85,4 pM mit den Höchstwerten an den Stationen NAST und CAST. Der Abfall der Konzentrationen mit der Tiefe ist an der Station EPT etwas schwächer als in den bisher gezeigten Schnitten (Abb. 5.29 und 5.30). So werden dort in 150 m Tiefe noch 23,8 pM erreicht. Südlich dieser Station verläuft die 20 pM-Linie entsprechend den Schnitten A-B und C-D zwischen 70 und 100 m.

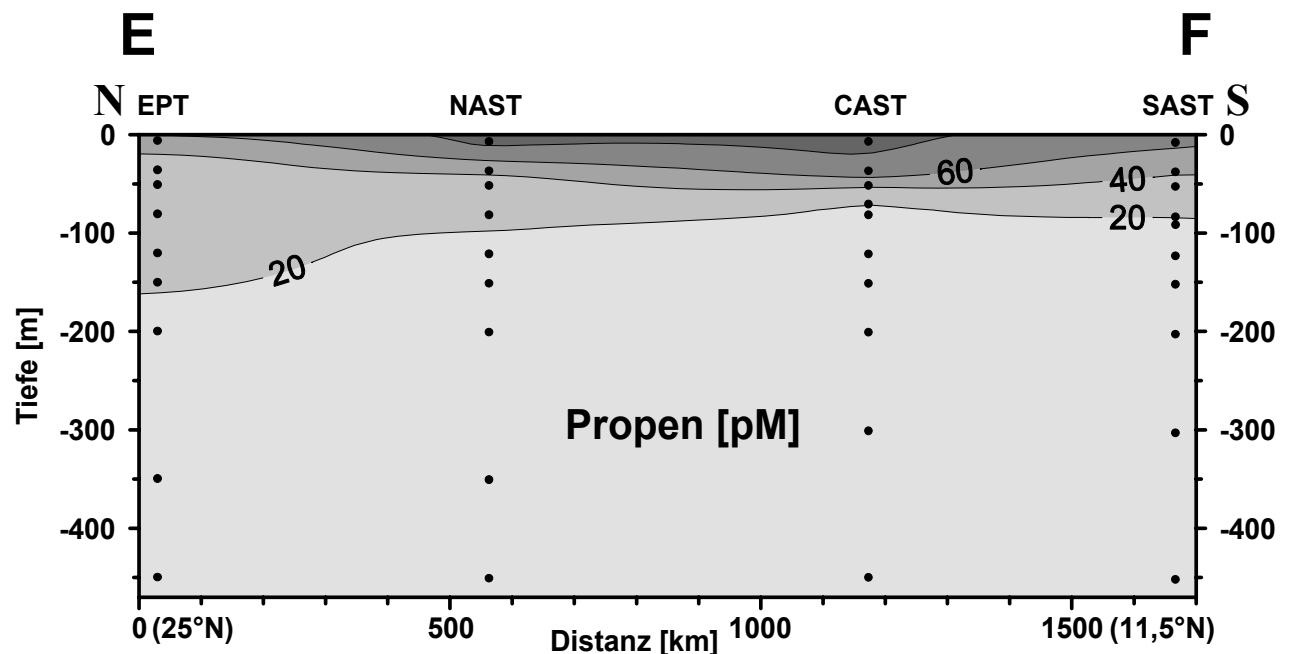


Abb. 5.31: Vertikale Verteilung der Propenkonzentrationen entlang des Schnittes E-F

Die Propenkonzentrationen betragen an der Wasseroberfläche im Schnitt G-H (Abb. 5.32) 38,9–83,5 pM mit dem Höchstwert im Südwesten und niedrigen Werten im Zentrum des Schnittes. Die 20 pM-Linie verläuft in 50–70 m Tiefe.

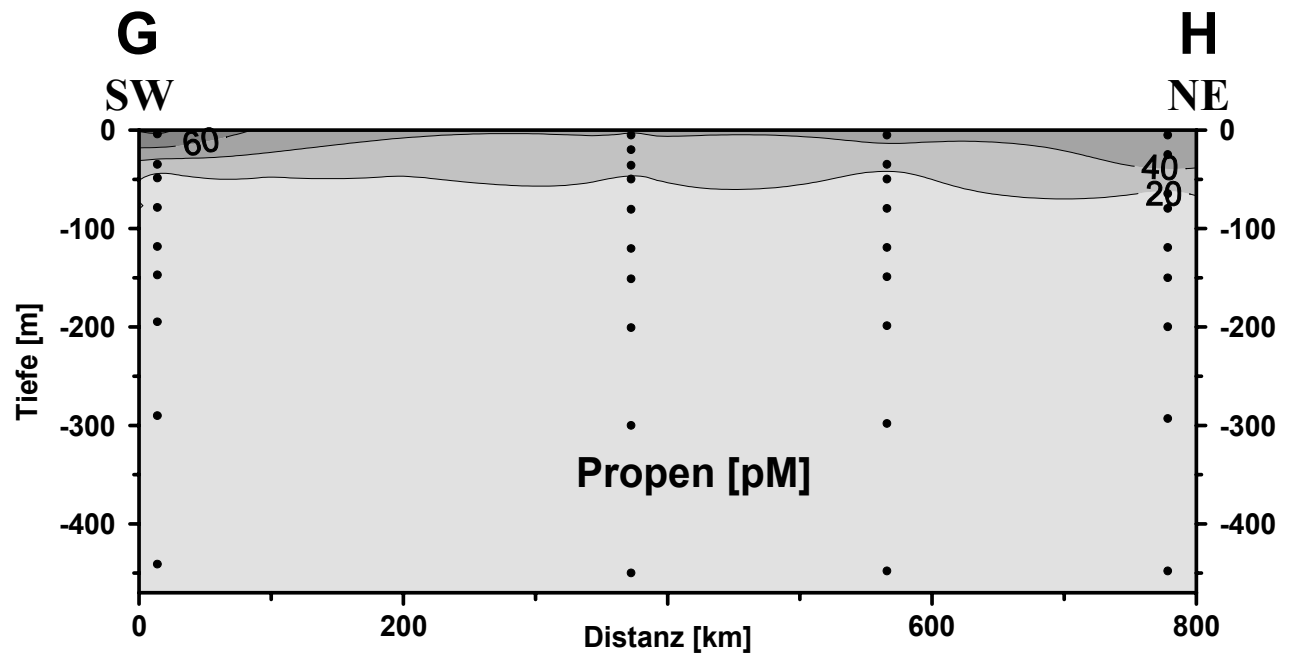


Abb. 5.32: Vertikale Verteilung der Propenkonzentrationen entlang des Schnittes G-H

Die horizontale Verteilung der Propenkonzentrationen im Oberflächenwasser vor der omanischen Küste (Abb. 5.33) entspricht im Wesentlichen der Ethenkonzentrationsverteilung (Abb. 5.27). Die höchsten Propenkonzentrationen mit bis zu 87,2 pM befinden sich im Süden in den Gebieten mit Wassertemperaturen von 29–30,3°C (Abb. 5.6a). In den Gebieten mit deutlich erniedrigten Temperaturen liegen die Propengehalte dagegen in der Regel unterhalb von 50 pM.

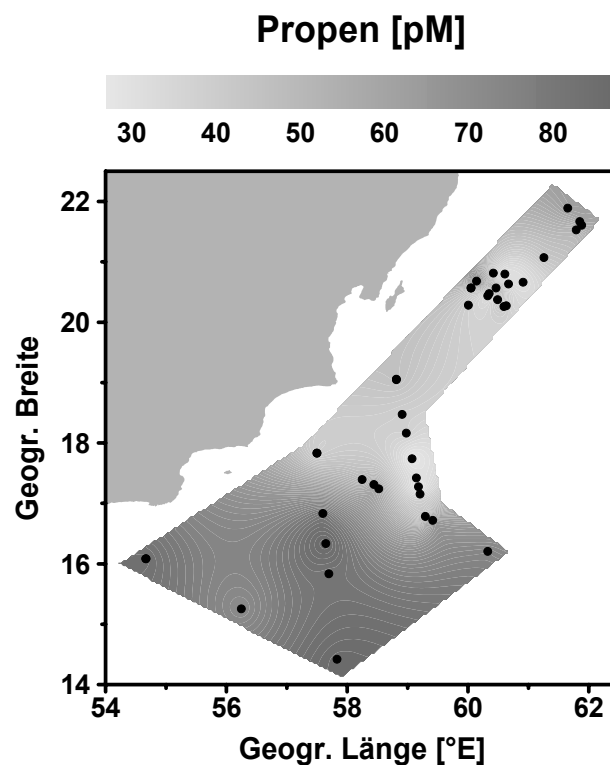


Abb. 5.33: Horizontale Verteilung der Propenkonzentrationen vor der omanischen Küste in 6 m Wassertiefe

Die zu verschiedenen Tageszeiten erhobenen Propenkonzentrationen (Abb. 5.34) zeigen allgemein nur geringe tageszeitliche Unterschiede.

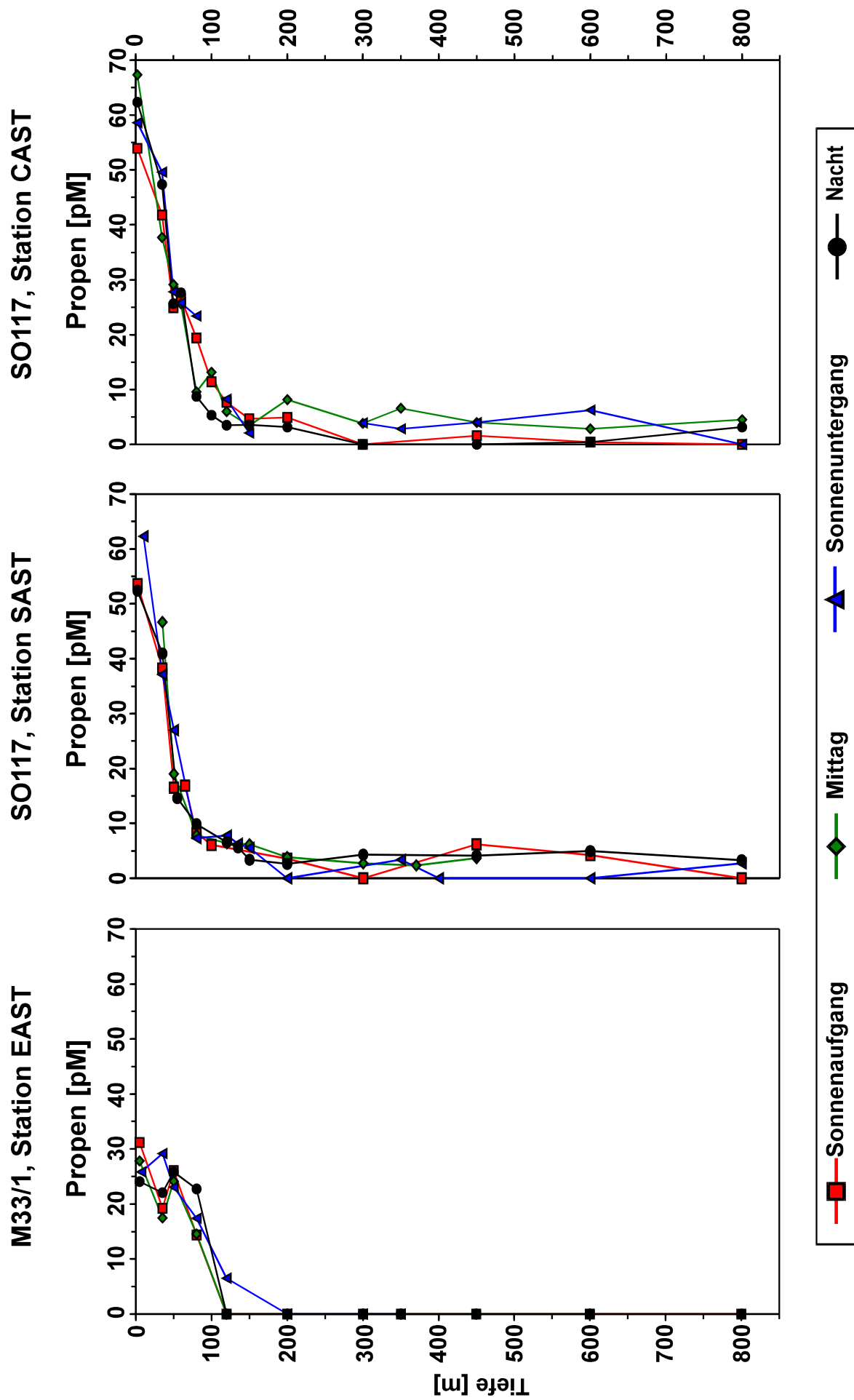


Abb. 5.34: Tageszeitliche Variabilität der Propenkonzentrationen

An der Station EAST erreichen die Propenkonzentrationen an der Wasseroberfläche 24,1–31,2 pM. Die Profile vom Morgen, Mittag und der Nacht verlaufen nahezu deckungsgleich. Zu diesen Tageszeiten zeigen sich in 35 m Minima und in 50 m Tiefe Maxima. Am Abend hingegen steigt die Konzentration in 35 m Tiefe an und fällt in 50 m Tiefe auf das Niveau der anderen Tageszeiten. In 120 m Tiefe ist der Wert am Abend gegenüber den anderen Tageszeiten leicht erhöht. Unterhalb von 120 m Tiefe befinden sich die Konzentrationen zu allen Tageszeiten unter der Nachweisgrenze.

Die Profile der Stationen SAST und CAST zeigen nur geringe tageszeitliche Unterschiede. Die Maximalkonzentrationen von 52,4–67,3 pM befinden sich bei beiden Stationen an der Wasseroberfläche. An der Station SAST sinken die Propengehalte schnell auf weniger als 10 pM unterhalb von 80 m Tiefe. An der Station CAST sinken die Konzentrationen z.T. erst unterhalb von 100 m auf weniger als 10 pM.

5.6 Gasaustausch der C₁–C₃-Kohlenwasserstoffe zwischen dem Arabischen Meer und der Atmosphäre

Die folgende Ermittlung der Höhe des Gasaustausches zwischen dem Arabischen Meer und der Atmosphäre ergibt sich aus den in Kapitel 4.4 dargestellten Berechnungen von WANNINKHOF und MCGILLIS (1999). Zusätzlich sind die Ergebnisse nach LISS und MERLIVAT (1986) sowie nach WANNINKHOF (1992) im Anhang (Tab. A3) wiedergegeben. Die angegebenen Emissionen basieren auf momentanen Windgeschwindigkeiten und punktuellen Kohlenwasserstoffkonzentrationen im Gegensatz zu den in der Literatur häufig über Wochen oder Monaten gemittelten Werten.

Aus den im Seewasser und in der Atmosphäre gemessenen Methankonzentrationen ergibt sich in der Regel eine Übersättigung des Oberflächenwassers relativ zur Atmosphäre (Anhang Tab. A3). Der aus der Übersättigung und der Windgeschwindigkeit resultierende Methanfluss ist in Abbildung 5.35 dargestellt. Die Höhe der Balken gibt den Methanfluss in $\text{pM m}^{-2}\text{s}^{-1}$ aus dem Arabischen Meer in die Atmosphäre an. Negative Zahlen zeigen den Fluss in umgekehrter Richtung aus der Atmosphäre in das Seewasser an. Die mit in die Berechnungen einfließenden Daten der atmosphärischen Methankonzentrationen stammen aus eigenen Messungen, der Literatur (IPCC, 1996) und aus Messungen von H. BANGE (pers. Mitt.).

Im September/Oktober 1995 (M33/1, Ende des SW-Monsuns, Intermonsun) betrug die Methansättigung des Oberflächenwassers hinsichtlich der Atmosphäre 111–136%. Die Windgeschwindigkeiten waren, typisch für den Intermonsun (Kap. 3.2), gering mit Werten zwischen $0,1\text{--}5,6 \text{ m s}^{-1}$, mit Ausnahme der Station EAST. Hier traten Windgeschwindigkeiten von $1,9\text{--}10,3 \text{ m s}^{-1}$ auf. Daraus ergeben sich an der Station EAST Methanemissionen von $0,2\text{--}49,1 \text{ pM m}^{-2}\text{s}^{-1}$, die z.T. deutlich über den sonstigen Flüssen von $0\text{--}6,4 \text{ pM m}^{-2}\text{s}^{-1}$ während dieser Zeit lagen.

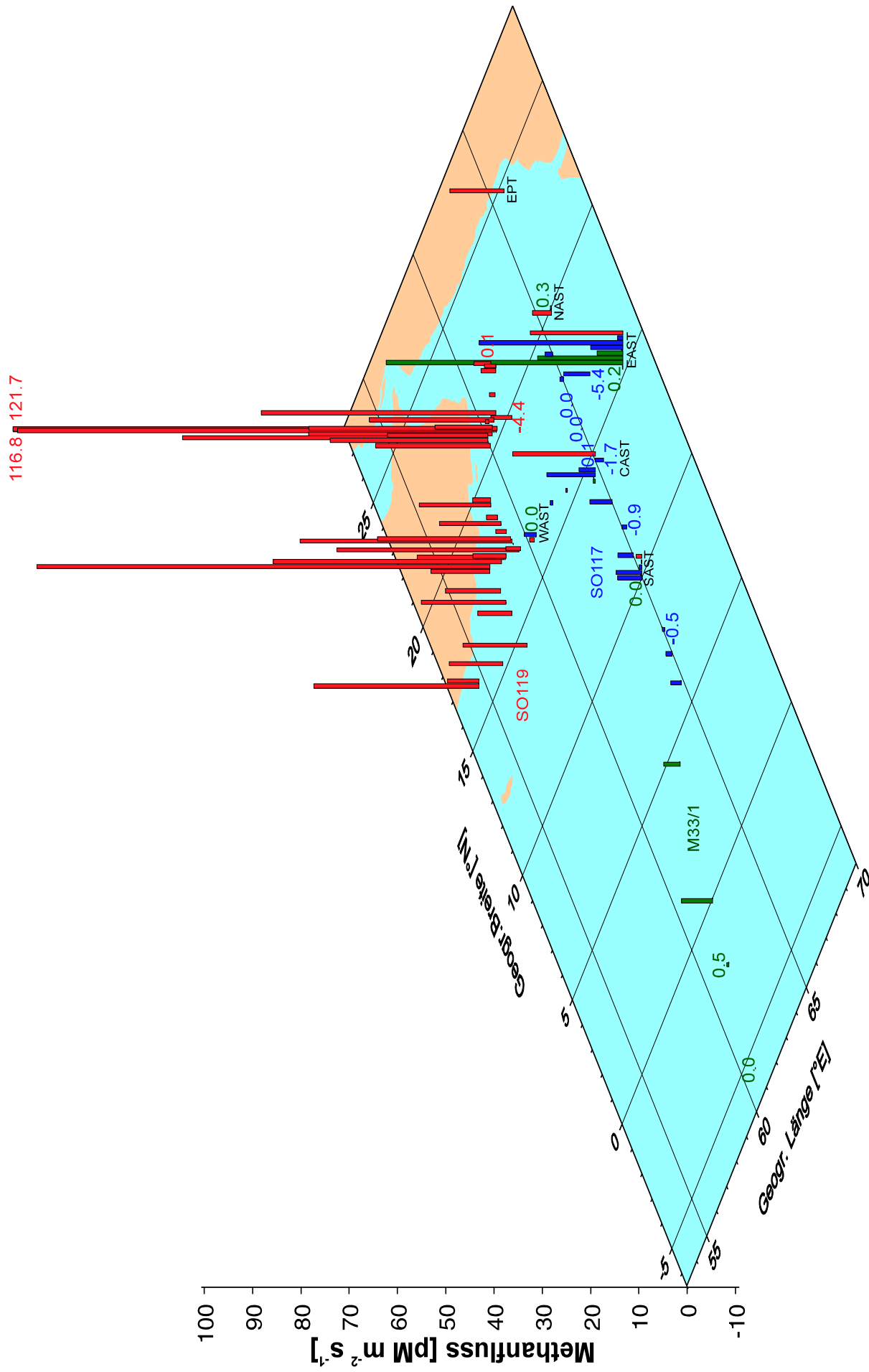


Abb. 5.35: Fluss von Methan aus dem Arabischen Meer in die Atmosphäre (grün: M33/1, blau: SO117, rot: SO119). Flüsse von weniger als 0,6 pM m⁻² s⁻¹ sind zusätzlich als Zahlenwerte angegeben.

Im März 1997 (SO117, Ende des NE-Monsuns, Intermunsun) variierte die Sättigung zwischen 73 und 137%. Die Werte von unter 100% zeigen einen Fluss aus der Atmosphäre in das Oberflächenwasser an. Die Windgeschwindigkeiten betrugen $1,2\text{--}6,7\text{ m s}^{-1}$, an der Station EAST bis zu $11,2\text{ m s}^{-1}$. Auch während dieser Zeit traten die höchsten Emissionen mit bis zu $29,8\text{ pM m}^{-2}\text{s}^{-1}$ an der Station EAST auf. An den übrigen Stationen kommt es zu Flüssen zwischen dem Seewasser und der Atmosphäre zwischen $-5,4$ und $10,0\text{ pM m}^{-2}\text{s}^{-1}$.

Die höchsten Methanflüsse traten während des SW-Monsuns vor der omanischen Küste (SO119) mit bis zu $121,7\text{ pM m}^{-2}\text{s}^{-1}$ auf. In diesem Gebiet zeigte sich eine große Variabilität der Höhe der Methanemissionen. Die Ursache hierfür waren Windgeschwindigkeiten von bis zu $13,0\text{ m s}^{-1}$ und Sättigungen zwischen 98 und 153%. An den übrigen Stationen (SO119, Intermunsun) wurden Methanemissionen ermittelt, die ähnlich denen der anderen Reisen sind. An der nördlichsten Station (EPT) betrug der Methanfluss $11,2\text{ pM m}^{-2}\text{s}^{-1}$.

Die Emissionen der $\text{C}_2\text{--C}_3$ -Alkane und der $\text{C}_2\text{--C}_3$ -Alkene sind immer positiv, da die Konzentrationen in der Atmosphäre um ein vielfaches niedriger als die Konzentrationen im Oberflächenwasser der Ozeane sind (z.B. BONSANG *et al.*, 1988, PLASS-DÜLMER, 1992).

Die Ethanemissionen aus dem Arabischen Meer in die Atmosphäre (Abb. 5.36) waren erheblich niedriger als die Methanemissionen. Im September/Oktober 1995 (M33/1, Ende SW-Monsun, Intermunsun) erreichten die Ethanemissionen $0\text{--}0,09\text{ pM m}^{-2}\text{s}^{-1}$ (ohne EAST). An der Station EAST stiegen die Emissionen aufgrund der oben genannten stärkeren Winde während dieser Zeit auf $0,01\text{--}0,74\text{ pM m}^{-2}\text{s}^{-1}$.

Im März 1997 (SO117, Ende NE-Monsun, Intermunsun) waren die Ethanemissionen etwas höher als im September/Oktober 1995. Sie lagen zwischen 0 und $0,19\text{ pM m}^{-2}\text{s}^{-1}$ (ohne EAST). An der Station EAST erreichten sie $0,65$ bzw. $2,50\text{ pM m}^{-2}\text{s}^{-1}$.

Im Mai/Juni 1997 (SO119, Intermunsun, Beginn SW-Monsun) zeigten sich die höchsten Emissionen mit bis zu $3,13\text{ pM m}^{-2}\text{s}^{-1}$ vor der omanischen Küste. An den übrigen Stationen liegen die Ethanflüsse zwischen $0,01$ und $0,29\text{ pM m}^{-2}\text{s}^{-1}$.

Die Propanemissionen waren geringer als die Ethanemissionen (Abb. 5.37). Die Propanflüsse erreichten im September/Oktober 1995 (M33/1, Ende SW-Monsun, Intermunsun) an der Station EAST $0\text{--}0,71\text{ pM m}^{-2}\text{s}^{-1}$. An den übrigen Stationen betrugen die Flüsse maximal $0,10\text{ pM m}^{-2}\text{s}^{-1}$ während dieser Zeit.

Im März 1997 (SO117, Ende NE-Monsun, Intermunsun) variierten die Propanflüsse an der Station EAST zwischen $0,60$ und $1,57\text{ pM m}^{-2}\text{s}^{-1}$. Die an den anderen Stationen ermittelten Propanflüsse erreichten in diesem Zeitraum $0\text{--}0,50\text{ pM m}^{-2}\text{s}^{-1}$.

Die höchsten Propanemissionen von bis zu $1,90\text{ pM m}^{-2}\text{s}^{-1}$ wurden im Mai/Juni 1997 (SO119, Intermunsun, Beginn SW-Monsun) vor der omanischen Küste erzielt. Die Flüsse an den anderen Stationen während dieser Zeit waren gering mit $0,03\text{--}0,22\text{ pM m}^{-2}\text{s}^{-1}$.

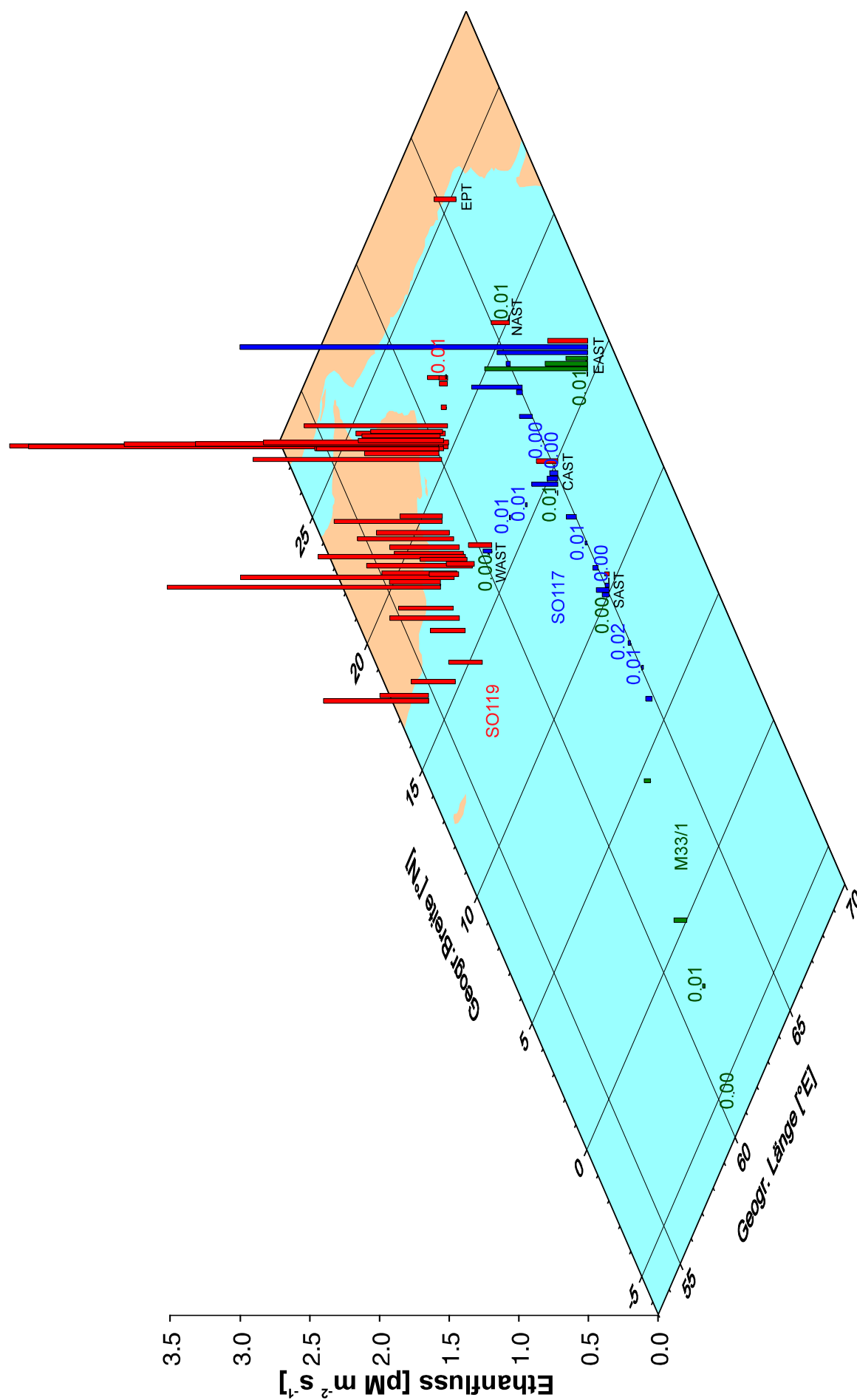


Abb. 5.36: Fluss von Ethan aus dem Arabischen Meer in die Atmosphäre (grün: M33/1, blau: SO117, rot: SO119). Flüsse von weniger als $0,03 \text{ pM m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ sind zusätzlich als Zahlenwerte angegeben.

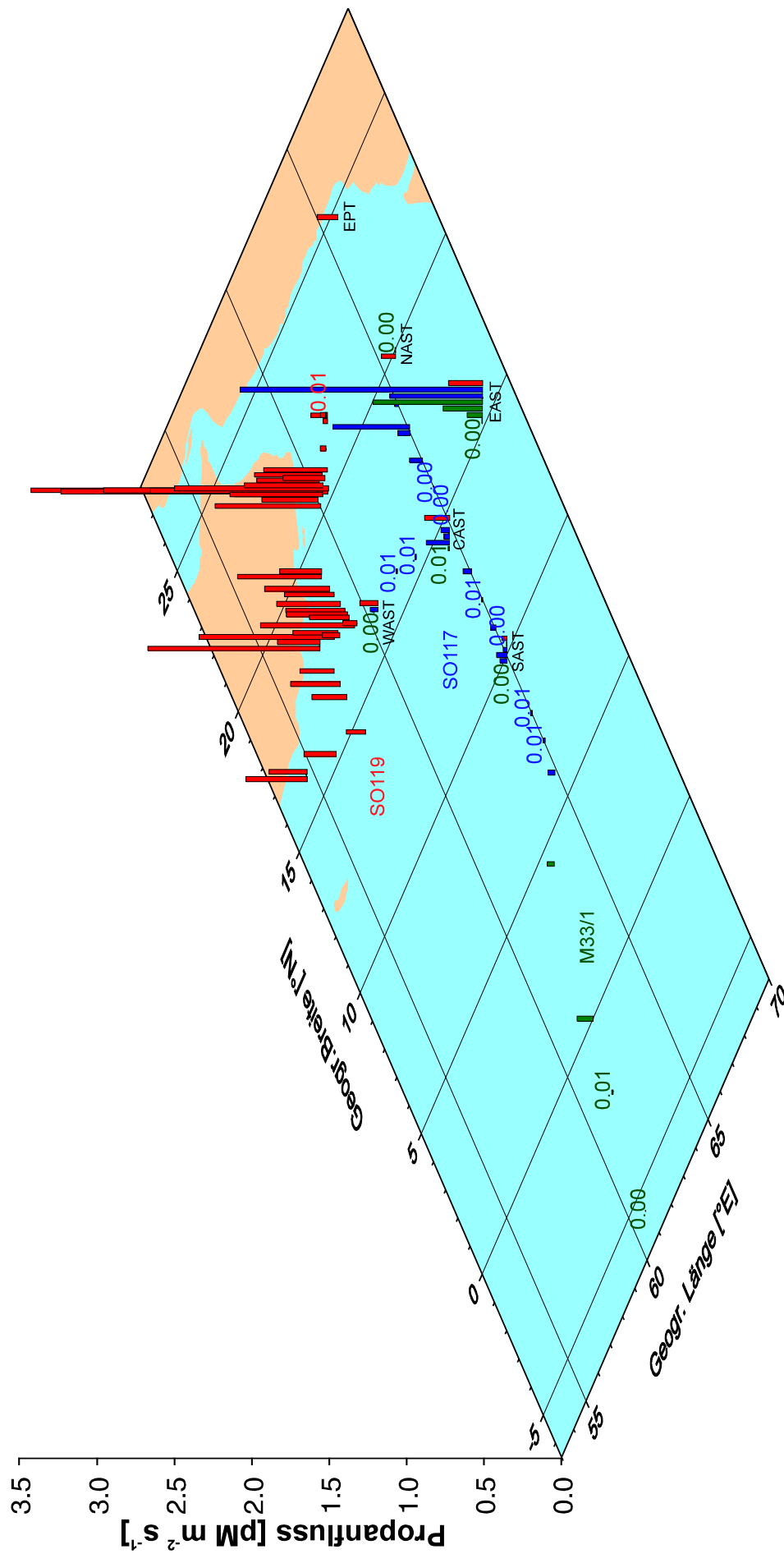


Abb. 5.37: Fluss von Propan aus dem Arabischen Meer in die Atmosphäre (grün: M33/1, blau: SO117, rot: SO119). Flüsse von weniger als $0,03 \text{ pM m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ sind zusätzlich als Zahlenwerte angegeben.

Die Ethenemissionen aus dem Arabischen Meer in die Atmosphäre (Abb. 5.38) waren um ca. eine Größenordnung höher als die Ethanemissionen. Im September/Oktober 1995 (M33/1, Ende SW-Monsun, Intermonsun) variierten die Ethenemissionen an der Station EAST zwischen 0,1 und 9,7 $\text{pM m}^{-2}\text{s}^{-1}$. An den übrigen Stationen schwanken die Ethenflüsse während dieser Zeit zwischen 0 und 2,9 $\text{pM m}^{-2}\text{s}^{-1}$.

Während der Reise SO117 im März 1997 (Ende NE-Monsun, Intermonsun) zeigten sich die höchsten Ethenflüsse an der Station EAST mit 9,2–17,6 $\text{pM m}^{-2}\text{s}^{-1}$. Die Ethenemissionen an den anderen Stationen dieser Reise betrugen 0–6,25 $\text{pM m}^{-2}\text{s}^{-1}$.

Im Mai/Juni 1997 (SO119, Intermonsun, Beginn SW-Monsun) waren auch die Ethenemissionen vor der omanischen Küste am höchsten mit bis zu 24,10 $\text{pM m}^{-2}\text{s}^{-1}$. Außerhalb dieses Gebietes schwankten die Werte zwischen 1,13 und 7,2 $\text{pM m}^{-2}\text{s}^{-1}$.

Die Propenemissionen (Abb. 5.39) waren gegenüber den Ethenemissionen deutlich niedriger. Während der Reise M33/1 erreichten sie zwischen 0 und 0,9 $\text{pM m}^{-2}\text{s}^{-1}$ (ohne Station EAST). An der Station EAST zeigten sich in dieser Zeit Flüsse von 0–2,7 $\text{pM m}^{-2}\text{s}^{-1}$.

Für den März 1997 (SO117, Ende NE-Monsun, Intermonsun) ließen sich an der Station EAST Propenemissionen von 3,3 und 6,5 $\text{pM m}^{-2}\text{s}^{-1}$ errechnen. An den übrigen Stationen dieser Reise variierten die Propenflüsse zwischen 0 und 1,5 $\text{pM m}^{-2}\text{s}^{-1}$.

Die höchsten Emissionen waren auch beim Propen vor der omanischen Küste am Beginn des SW-Monsuns (SO119) mit bis zu 8,8 $\text{pM m}^{-2}\text{s}^{-1}$ zu erkennen. An den anderen Stationen dieser Reise schwankten die Propenflüsse zwischen 0,4 und 2,2 $\text{pM m}^{-2}\text{s}^{-1}$.

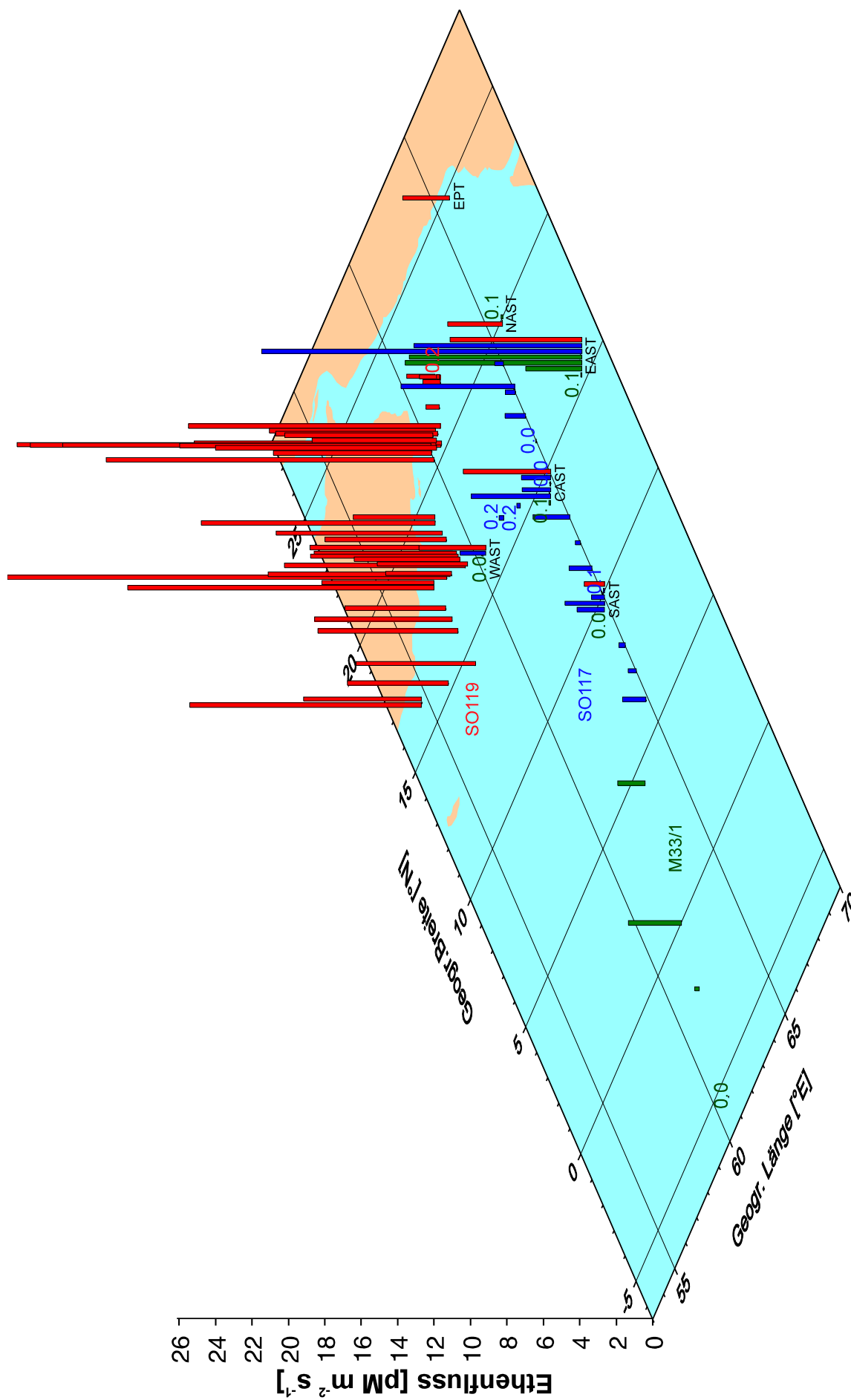


Abb. 5.38: Fluss von Ethen aus dem Arabischen Meer in die Atmosphäre (grün: M33/1, blau: SO117, rot: SO119). Flüsse von weniger als $0,3 \text{ pM m}^{-2} \text{s}^{-1}$ sind zusätzlich als Zahlenwerte angegeben.

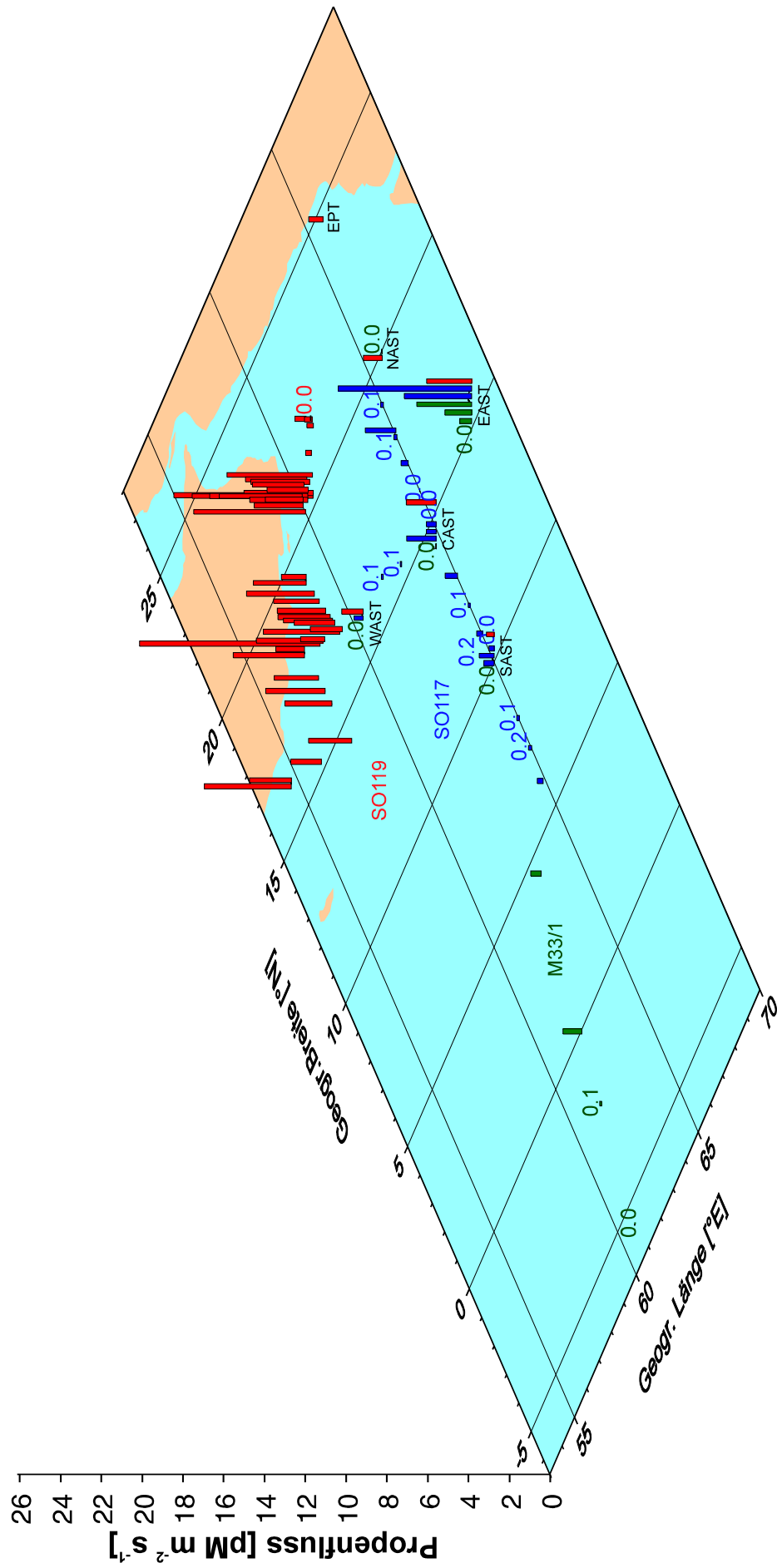


Abb. 5.39: Fluss von Propen aus dem Arabischen Meer in die Atmosphäre (grün: M33/1, blau: SO117, rot: SO119). Flüsse von weniger als 0,3 pM m⁻² s⁻¹ sind zusätzlich als Zahlenwerte angegeben.

5.7 Konzentrationen des gelösten organischen Kohlenstoffes

Die Verteilung des gelösten organischen Kohlenstoffes (DOC) im März 1997 (SO117) im Schnitt C-D (Lage der Schnitte siehe Abb. 5.1) zeigt die höchsten Konzentrationen zwischen den Station CAST und SAST in 35–80 m Tiefe sowie an der nördlichsten Station in 35–50 m und in 200 m Tiefe (Abb. 5.40). Die Konzentrationen erreichen an der nördlichsten Station bis zu $150 \mu\text{M}$ in 35 m Tiefe. Unterhalb der Maxima sinken die Konzentrationen mit zunehmender Tiefe, mit Ausnahme von einer Station im Norden und zwei Stationen im Süden in 450 m Tiefe.

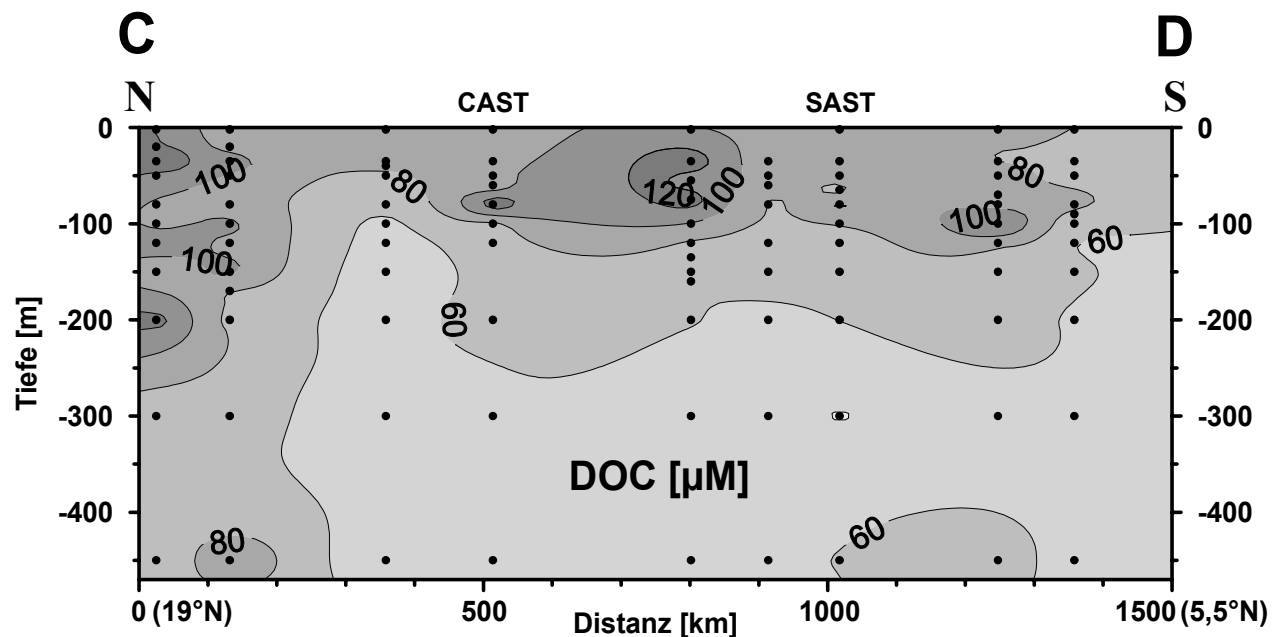


Abb. 5.40: Vertikale Verteilung der DOC-Konzentrationen entlang des Schnittes C-D

Im Schnitt E-F (SO119) (Abb. 5.41) erreichen die DOC-Konzentrationen maximal $145 \mu\text{M}$ an der Station EPT in 35 m Tiefe und an der Station CAST $125 \mu\text{M}$ in 50 m Tiefe. Unterhalb dieser Maxima sinken die Konzentrationen mit zunehmender Tiefe mit drei Ausnahmen. An der Station EPT tritt ein zweites Maximum in 120 m und an der Station SAST in 200 m Tiefe auf. An der Station NAST ist ein Minimum in 150 m Tiefe zu erkennen.

Im Schnitt G-H (SO119) (Abb. 5.42) sind die DOC-Konzentrationen in den oberen 50 m der Wassersäule mit bis zu $94 \mu\text{M}$ am höchsten. Die Konzentrationen fallen mit zunehmender Tiefe mit zwei Ausnahmen: An der Station im Südwesten tritt ein Minimum in 150 m Tiefe auf und an der mittleren Station, Distanz 372 km, tritt ein erhöhter Wert in 450 m Tiefe auf.

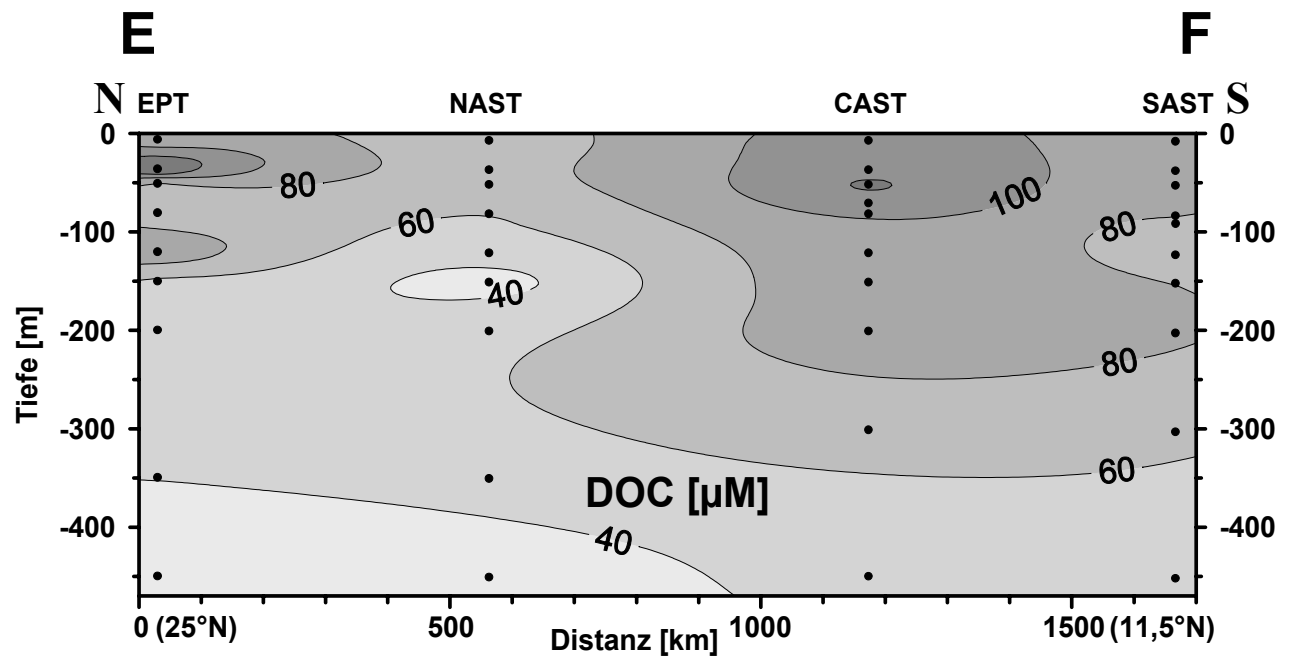


Abb. 5.41: Vertikale Verteilung der DOC-Konzentrationen entlang des Schnittes E-F

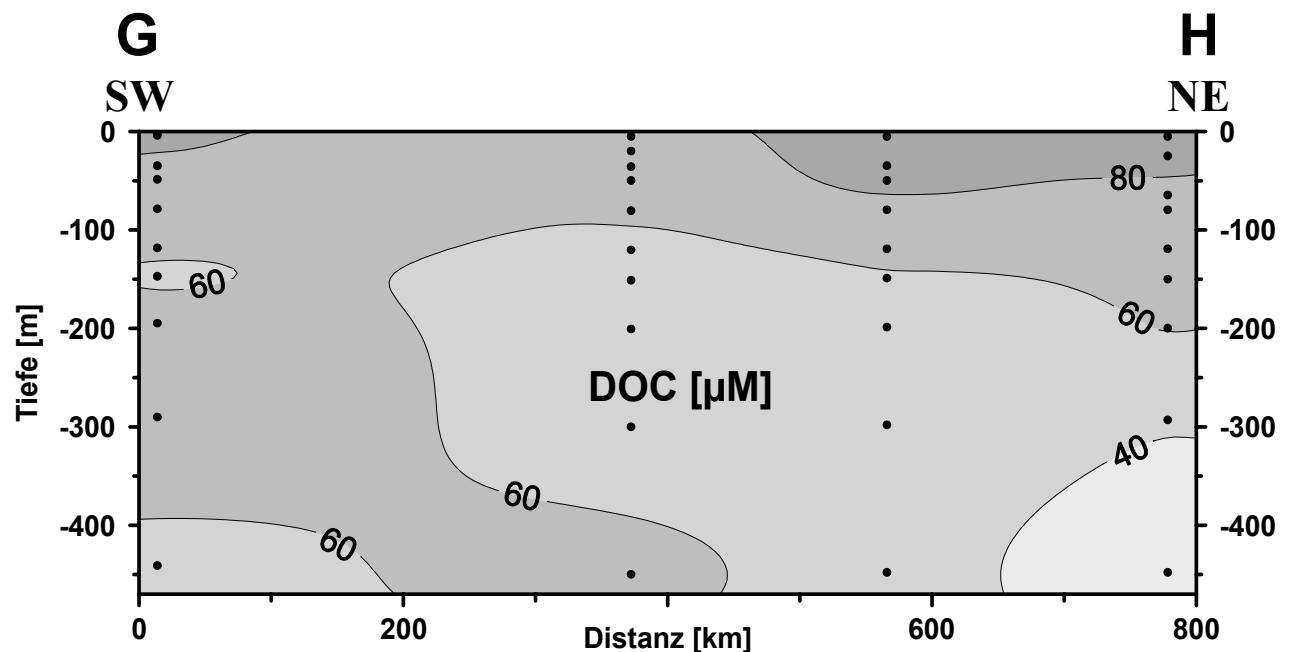


Abb. 5.42: Vertikale Verteilung der DOC-Konzentrationen entlang des Schnittes G-H

5.8 Konzentrationen des partikulären organischen Kohlenstoffes

Der partikuläre organische Kohlenstoff (POC) zeigt erhöhte Konzentrationen im Schnitt C-D (SO119) im Oberflächenwasser bis maximal 60 m Tiefe (Abb. 5.43). Die höchsten Werte werden im Norden in 2–35 m Tiefe mit bis zu 14,8 μM erreicht. Nach Süden nehmen die Konzentrationen auf weniger als 4 μM in den oberen 60 m der Wassersäule ab. Unterhalb von 60 m Wassertiefe liegen die POC-Konzentrationen stetig unter 4 μM . Die POC-Daten dieser Reise wurden vom Institut für Ostseeforschung Warnemünde erhoben und dankenswerterweise zur Verfügung gestellt.

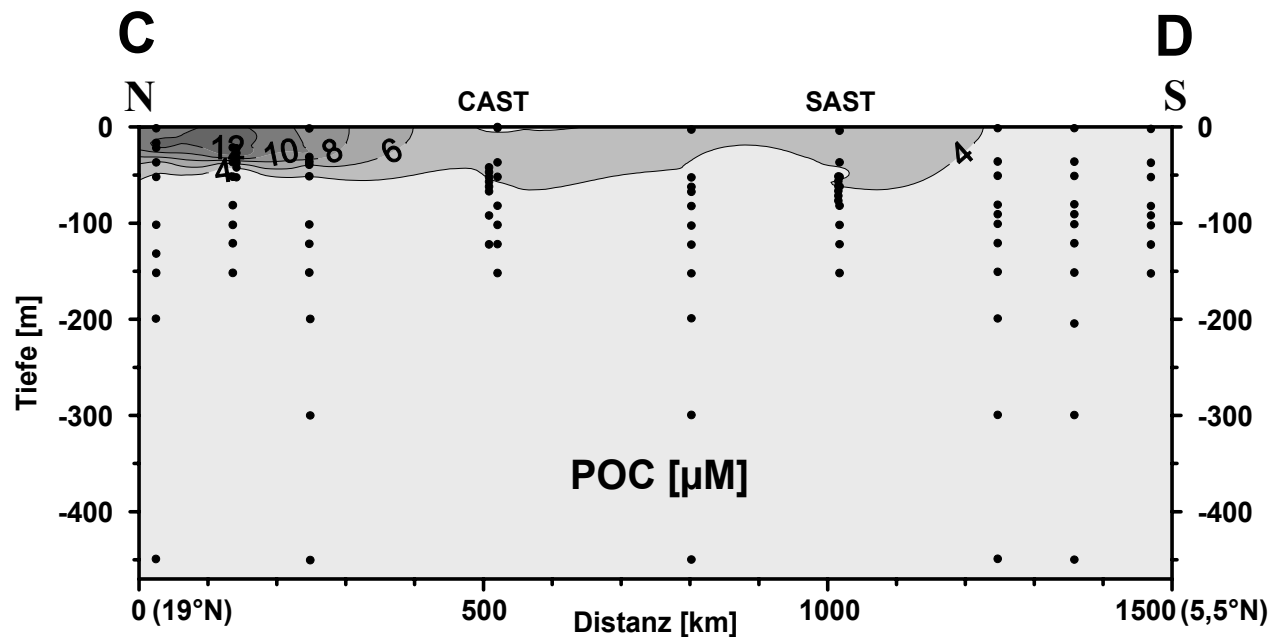


Abb. 5.43: Vertikale Verteilung der POC-Konzentrationen entlang des Schnittes C-D

Im Schnitt E-F (Abb. 5.44) lassen sich die höchsten POC-Konzentrationen an der Station NAST mit $9,4 \mu\text{M}$ in 37 m Tiefe erkennen. Die Maximalkonzentrationen sind erheblich geringer als im Schnitt C-D (Abb. 5.43). Nach Norden nehmen die Konzentrationen an der Station EPT auf $6,0$ – $6,1 \mu\text{M}$ in 6 – 36 m Tiefe ab. Nach Süden sinken die POC-Gehalte in den oberen 80 m der Wassersäule auf $4,5$ und $7,1 \mu\text{M}$. Im Gegensatz zum Schnitt C-D sinken die POC-Konzentrationen im Schnitt E-F erst unterhalb von 150 – 200 m Tiefe unter $4 \mu\text{M}$.

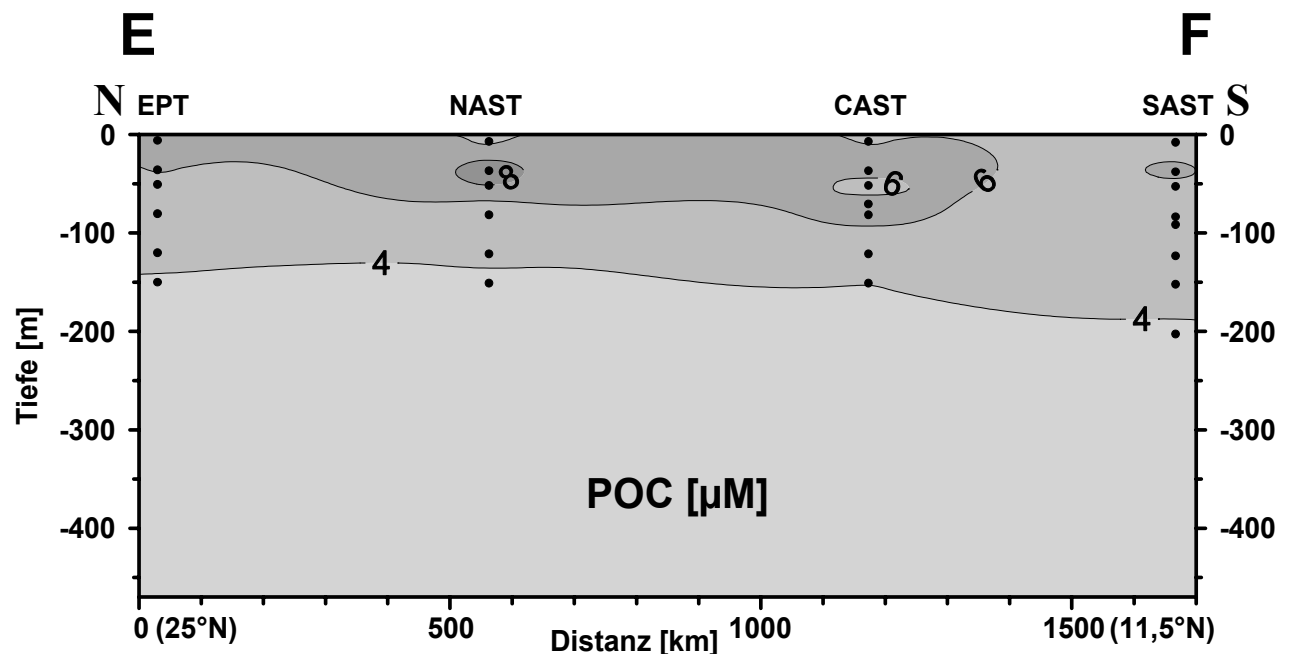


Abb. 5.44: Vertikale Verteilung der POC-Konzentrationen entlang des Schnittes E-F

Die Verteilung der POC-Konzentrationen im Schnitt G-H (Abb. 5.45) zeigt die höchsten Werte im Nordosten mit bis zu $14,9 \mu\text{M}$ in den oberen 25 m der Wassersäule. Nach Südwesten sinken die Konzentrationen im Oberflächenwasser zunächst unter $10 \mu\text{M}$, steigen bei der mittleren Station, Distanz 372 km, auf $13,2 \mu\text{M}$ in 36 m Tiefe und sinken an der südwestlichen Station dieses

Schnittes auf maximal $6,1 \mu\text{M}$ in 49 m Tiefe. Die Maximalkonzentrationen finden sich an der Wasseroberfläche bis in maximal 49 m Tiefe. Unterhalb von 80–150 m Wassertiefe sinken die POC-Konzentrationen auf weniger als $4 \mu\text{M}$.

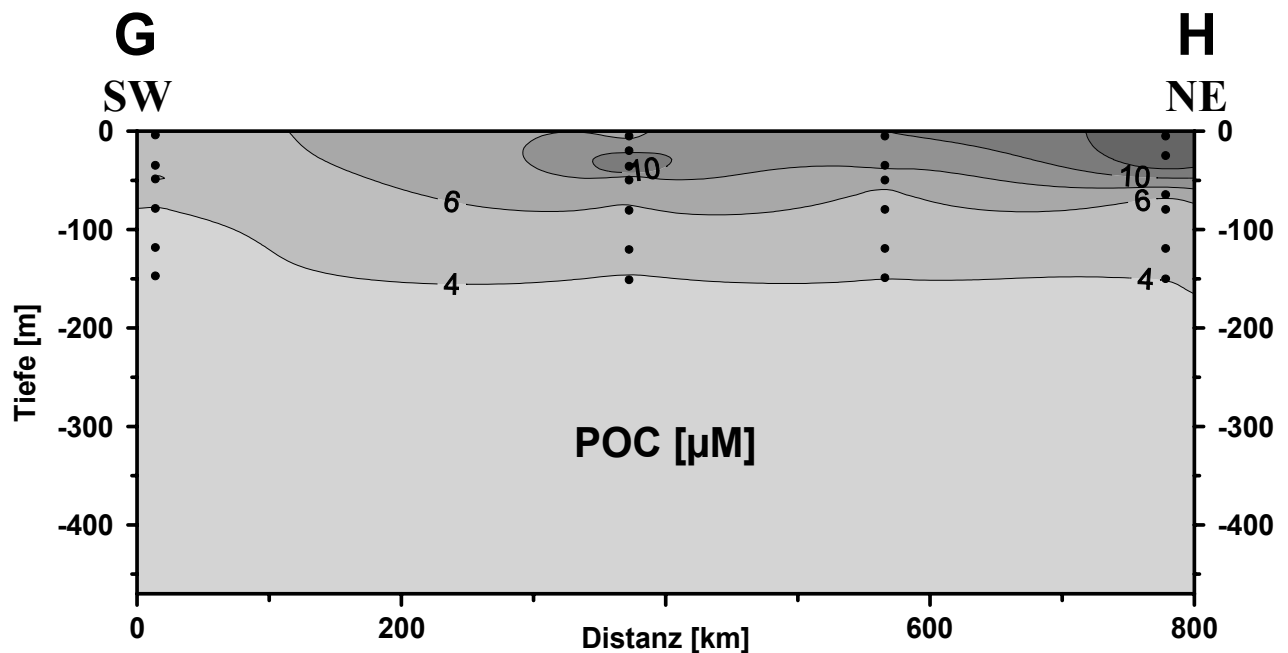


Abb. 5.45: Vertikale Verteilung der POC-Konzentrationen entlang des Schnittes G-H

5.9 Chlorophyll a-Konzentrationen

Der Chlorophyll a-Gehalt einer Wasserprobe kann zur Abschätzung der Bestandsdichte von Phytoplankton dienen. Er vermittelt in Süß- und Meerwasserproben annähernd eine Vorstellung über die Biomasse und das Photosynthesepotential. Der Chlorophyll a-Gehalt kann in dieser Hinsicht jedoch nicht als absolutes Maß gelten, weil die Relation Pigmentgehalt/Zellvolumen eine Größe ergibt, die von der Artspezifität und Umweltfaktoren abhängt. Andererseits ist dieser Parameter neben anderen Verfahren zur Bestimmung der Bioaktivität und Biomasse geeignet, Aussagen über die Primärproduktion im Gewässer zu machen (SCOR-UNESCO WORKING GROUP, 1964; VOLLENWEIDER, 1969).

Die Chlorophyll a-Konzentrationen waren im März 1997 (SO117) entlang des Schnittes C-D im Norden mit bis zu 926 ng L^{-1} in 22 m Tiefe am höchsten (Abb. 5.46). Die Konzentrationen nehmen nach Süden hin ab. An der südlichsten Station erreichen sie maximal 325 ng L^{-1} in 67 m Tiefe. Die Wassertiefe der Maxima sinkt von 17–22 m im Norden auf 65–83 m im Süden.

An der Oberfläche ist derselbe Trend von hohen Konzentrationen im Norden zu geringeren im Süden zu beobachten. Unterhalb der Maxima sinken die Chlorophyll a-Gehalte auf weniger als 100 ng L^{-1} im Tiefenbereich zwischen 50 und 100 m im Norden und zwischen 100–150 m im Süden. Die Chlorophyll a-Daten dieser Reise wurden vom Institut für Ostseeforschung Warnemünde erhoben und dankenswerterweise zur Verfügung gestellt.

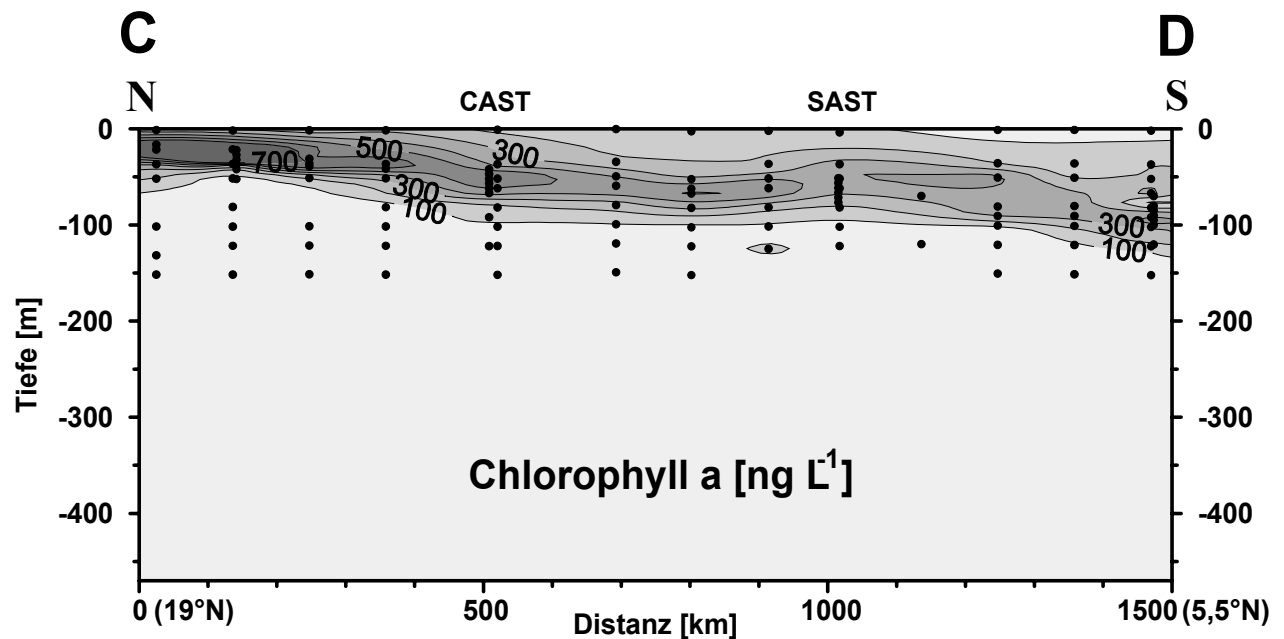


Abb. 5.46: Vertikale Verteilung der Chlorophyll a-Konzentrationen entlang des Schnittes C-D

Im Schnitt E-F (SO119, Sept./Okt. 1997) (Abb. 5.47) sind dieselben Trends wie im Schnitt C-D (Abb. 5.46) zu beobachten. Die Maximalkonzentrationen sind entgegen der Aufnahme im März 1997 allerdings erheblich geringer mit höchstens 376 ng L^{-1} Chlorophyll a in 52 m Tiefe an der Station NAST. Die Maximalkonzentrationen nehmen nach Norden zur Station EPT auf 284 ng L^{-1} und nach Süden zur Station SAST auf 164 ng L^{-1} ab. Die Tiefe der Maximalkonzentrationen sinkt von Norden nach Süden von 36 auf 84 m.

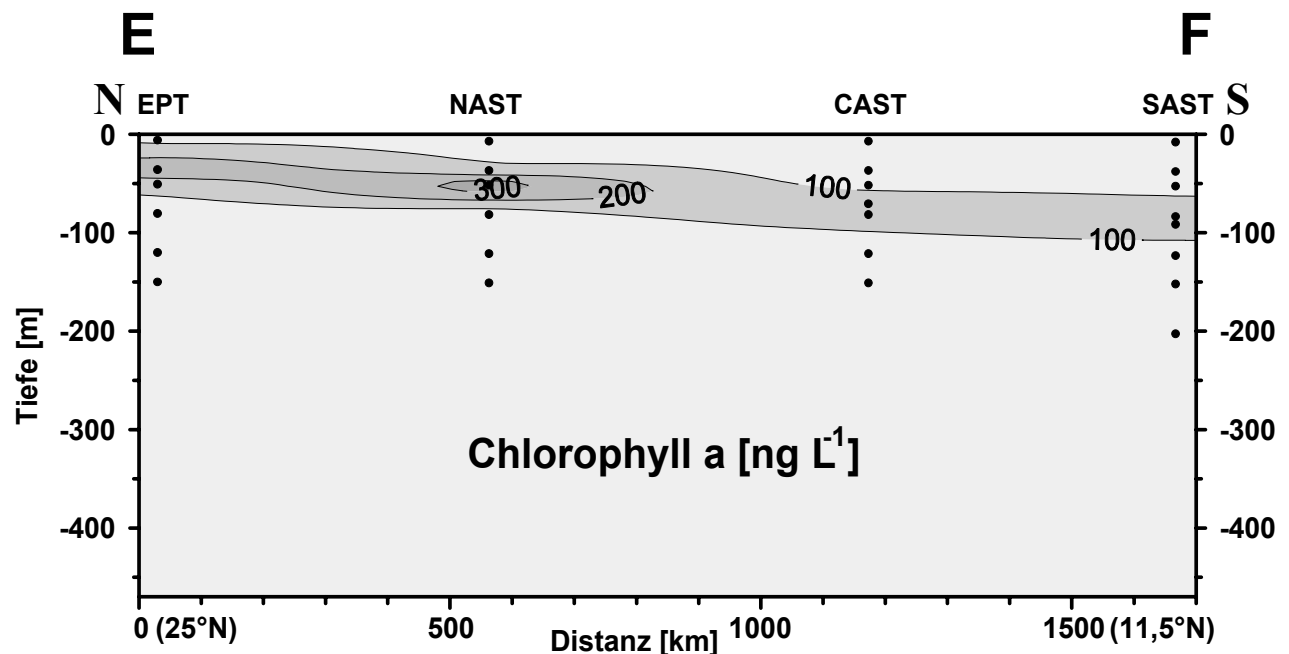


Abb. 5.47: Vertikale Verteilung der Chlorophyll a-Konzentrationen entlang des Schnittes E-F

An der Meeresoberfläche ist der Trend des Konzentrationsabfalls von Nord nach Süd nicht so stark ausgeprägt wie im Schnitt C-D (Abb. 5.46). Die Konzentrationen betragen an der Station EPT 79 ng L^{-1} und an der Station SAST 27 ng L^{-1} und sind somit erheblich niedriger als im Schnitt C-D (Abb. 5.46). Die 100 ng L^{-1} -Isolinie sinkt von ca. 60 m im Norden auf ca. 110 m im Süden.

Die Verteilung der Chlorophyll a-Konzentrationen im Schnitt G-H (SO119) zeigen die höchsten Werte im Nordosten mit bis zu 810 ng L^{-1} in 25 m Tiefe (Abb. 5.48) und erreichen damit annähernd die Höchstwerte des Schnittes C-D (Abb. 5.46). Der auch im Schnitt G-H erkennbare Trend von hohen Konzentrationen im Norden zu niedrigeren im Süden wird durch sehr geringe Konzentrationen an der 3. Station, Distanz 566 km, unterbrochen.

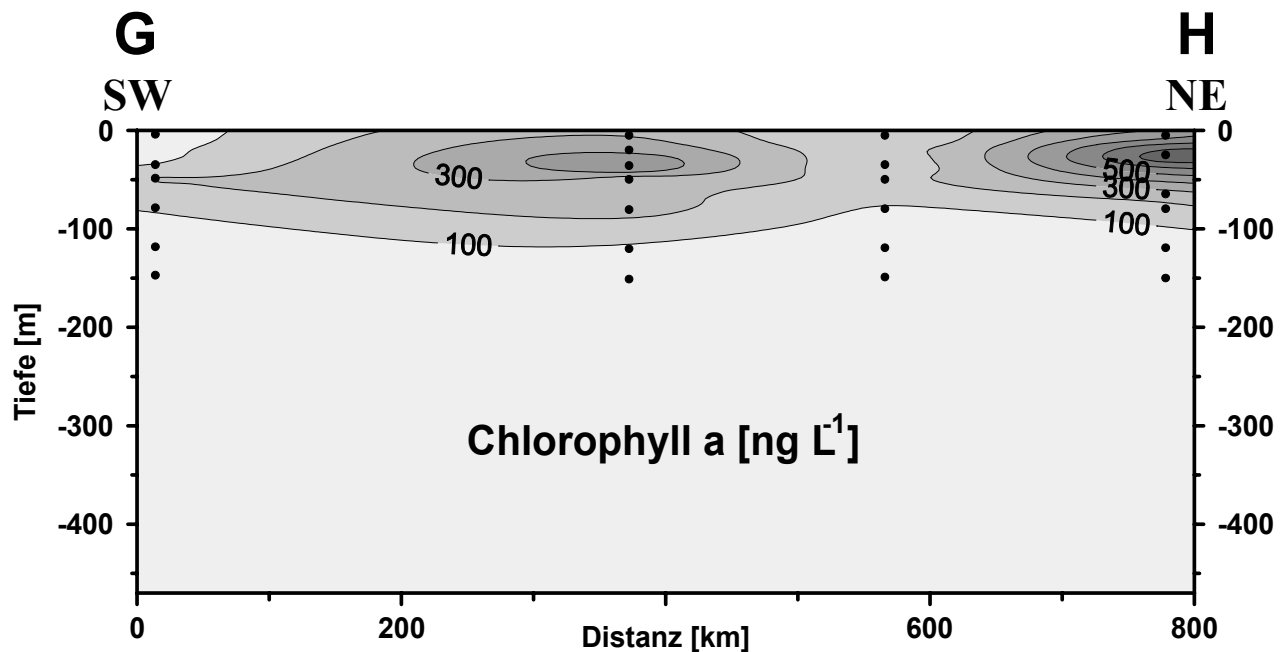


Abb. 5.48: Vertikale Verteilung der Chlorophyll a-Konzentrationen entlang des Schnittes G-H

An der Oberfläche variieren die Werte zwischen 442 ng L^{-1} im Nordosten und 51 ng L^{-1} im Südwesten. Die Tiefe der Maxima sinkt von 25 m im Nordosten auf 50 m im Südwesten. Unterhalb der Maxima sinken die Chlorophyll a-Konzentrationen mit zunehmender Tiefe auf weniger als 100 ng L^{-1} ab 80–120 m Tiefe.

Die drei gezeigten vertikalen Verteilungen der Chlorophyll a-Konzentrationen (Abb. 5.46 bis 5.48) zeigen die jeweils höchsten Werte im Norden. Die Wassertiefe, in der die Maximalkonzentrationen auftreten, beträgt zwischen 17 und 110 m mit der Tendenz geringerer Tiefe im Norden zu größeren Tiefen im Süden der Schnitte.

6 Diskussion

6.1 Vergleich zwischen den C₁–C₃-Kohlenwasserstoffen

Die C₁–C₃-Kohlenwasserstoffkonzentrationen variieren im Arabischen Meer je nach Tiefe und Region erheblich (DELLING *et al.*, 1996a, b, c, 1997, 1999). Im Folgenden wird untersucht, ob die Konzentrationen verschiedener C₁–C₃-Kohlenwasserstoffe einen parallelen Verlauf haben.

Die Methankonzentrationen zeigen im Norden des Untersuchungsgebietes die höchsten Werte (Abb. 5.2 bis 5.5). Dies gilt auch für die Ethan- und Propankonzentrationen (Abb. 5.11 bis 5.14 und Abb. 5.17 bis 5.20). Im Gegensatz zu den kurzkettingen Alkanen treten die höchsten Konzentrationen der C₂–C₃-Alkene meist im zentralen und südlichen Arabischen Meer auf (Abb. 5.23 bis 5.27 und Abb. 5.29 bis 5.32).

In den in Kapitel 5 abgebildeten Schnitten und Profilen lassen sich verschiedene Tiefen der Maximalkonzentrationen feststellen (Tab. 6.1). Es ist eine Zonierung der Maximalkonzentrationen der verschiedenen Kohlenwasserstoffe in der Wassersäule zu erkennen. Im obersten Bereich der Wassersäule befinden sich die höchsten Konzentrationen der Alkene Propen und Ethen. Innerhalb dieser gut durchmischten Wasserschicht finden sich meist auch die höchsten Propankonzentrationen, die im Gegensatz zu den Alkenen jedoch nicht bis an die Wasseroberfläche reichen. Unterhalb der gut durchmischten Schicht trifft man auf die höchsten Konzentrationen von Ethan und Methan. Die Maximalkonzentrationen von Methan sind im Bereich zwischen 100 und 150 m anzutreffen, während die Maximalkonzentrationen von Ethan zwischen 50 und 150 m Wassertiefe vorkommen.

Tabelle 6.1: Wassertiefe der Maximalkonzentrationen der C₁–C₃-Kohlenwasserstoffe

	Methan	Ethan	Propan	Ethen	Propen
Tiefe der Maximalkonzentration [m]	100–150	50–150	35–80	0–50	0–35

Die horizontale Verteilung der C₁–C₃-Kohlenwasserstoffkonzentrationen zu Beginn des SW-Monsuns vor der omanischen Küste (Abb. 5.6, 5.15, 5.21, 5.27 und 5.33) zeigen deutliche Übereinstimmungen zwischen den Methan-, Ethan- und Propankonzentrationsverteilungen sowie zwischen den Ethen- und Propenkonzentrationenverteilungen. Dagegen unterscheiden sich die Verteilungen der Alkankonzentrationen von denen der Alkenkonzentrationen erheblich.

Aus den oben genannten Beobachtungen der regionalen Verteilung und der Tiefenzone der Maximalkonzentrationen folgt ein direkter Vergleich zwischen den Kohlenwasserstoffen aus allen erhobenen Daten (Abb. 6.1).

Die Gegenüberstellungen von Methan zu den Alkanen Ethan und Propan (Abb. 6.1a und b) ergeben bestenfalls mäßige Übereinstimmungen mit $r = 0,64$ bzw. $r = 0,35$. Die schlechtere Korrelation zwischen den Methan- und Propankonzentrationen lässt sich bereits an den deutlichen Unterschieden der Wassertiefen der Maximalkonzentrationen erkennen (Tab. 6.1). Die wechselseitige Abhängigkeit zwischen den Ethan- und Propankonzentrationen ist mit dem Koeffizienten $r = 0,65$ ebenfalls nur mäßig (Abb. 6.1c).

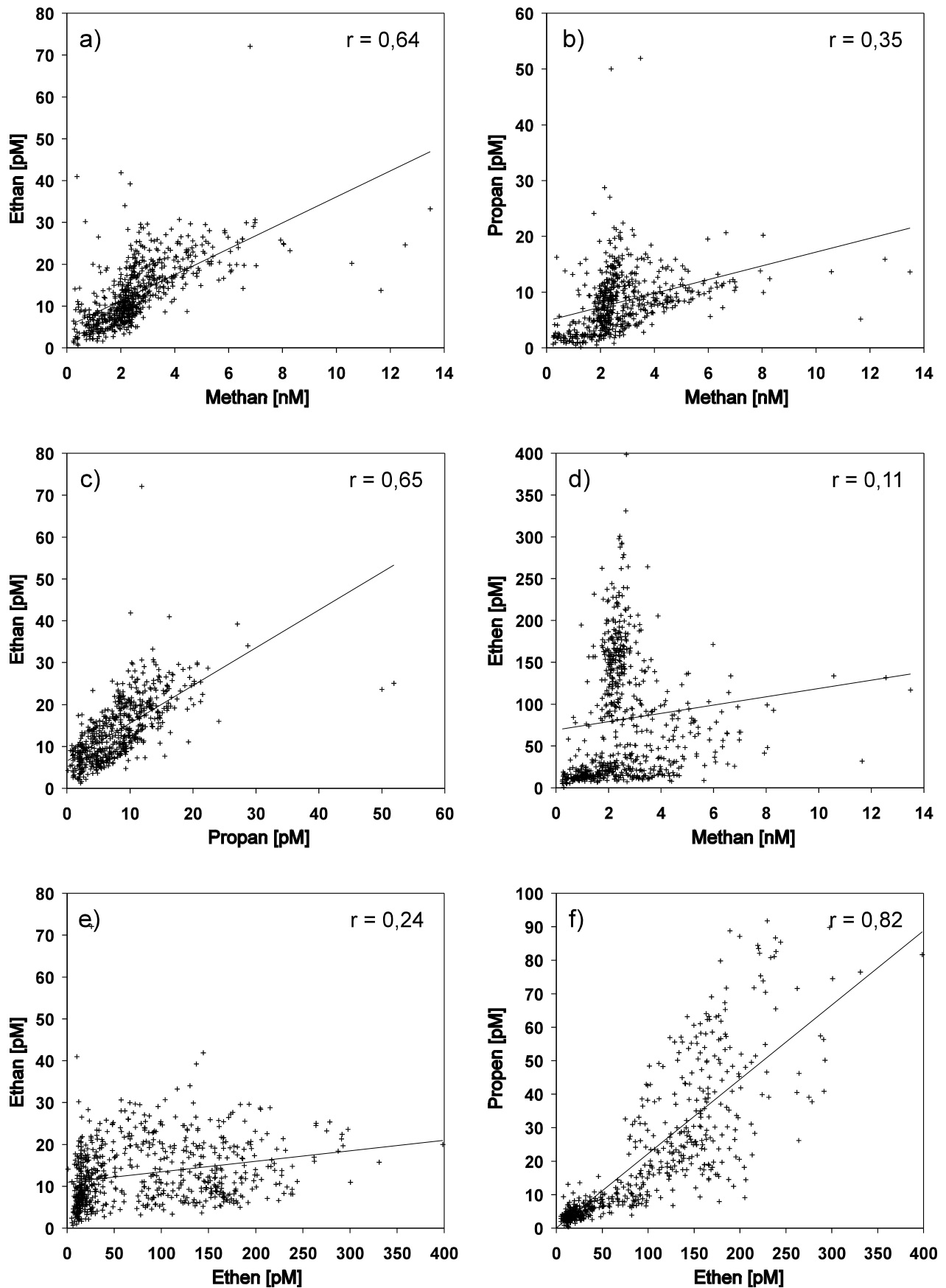


Abb. 6.1: Konzentrationen von Ethan als Funktion von Methan (a), von Propan als Funktion von Methan (b), von Ethan als Funktion von Propan (c), von Ethen als Funktion von Methan (d), von Ethan als Funktion von Ethen (e) und von Propan als Funktion von Ethen (f); der Koeffizient r der Korrelation ist jeweils oben rechts angegeben

Zwischen den Alkan- und den Alkenkonzentrationen lassen sich keine Übereinstimmungen feststellen. Als Beispiele sind die Vergleiche von Methan und Ethen (Abb. 6.1d) sowie zwischen Ethan und Ethen (Abb. 6.1e) mit Koeffizienten von $r = 0,11$ bzw. $r = 0,24$ dargestellt.

Der höchste Korrelationskoeffizient mit $r = 0,82$ besteht zwischen den Alkenkonzentrationen von Ethen und Propen (Abb. 6.1f). Die gute Korrelation lässt sich bereits an der regionalen Verteilung der Konzentrationen (Abb. 5.23 bis 5.26 und 5.29 bis 5.32), der horizontalen Verteilung der Konzentrationen vor der omanischen Küste (Abb. 5.27 und 5.33) und der tageszeitlichen Variabilität der Alkenkonzentrationen (Abb. 5.28 und 5.34) erkennen. Besonders deutlich wird die gute Korrelation an den häufigen Übereinstimmungen der Wassertiefe der Maximalkonzentrationen. Ethen ist in den oberen 500 m der Wassersäule der vorherrschende C_{2+} -Kohlenwasserstoff.

Die in Kapitel 4.3 zitierte Ansicht von PLASS-DÜLMER *et al.* (1995), dass Ethan und Ethen als „Leitsubstanzen“ für die leichtflüchtigen Alkane (ohne Methan) und Alkene angesehen werden, kann hier nur bedingt bestätigt werden. Die sehr guten Übereinstimmungen der Konzentrationsverteilungen zwischen Ethan und Propan (Abb. 5.15 und 5.21) sowie zwischen Ethen und Propen (Abb. 5.27 und 5.33) im Oberflächenwasser vor der omanischen Küste unterstützen die Ansicht von PLASS-DÜLMER *et al.* (1995) aus Beobachtungen der oberen 15 m der Wassersäule. Bei Betrachtung der Ergebnisse aus der gesamten Wassersäule ergibt sich eine immer noch gute Korrelation zwischen den Ethen- und Propenkonzentrationen, aber eine nur mäßige zwischen den Ethan- und Propankonzentrationen.

6.2 Methan

6.2.1 Jahres- und tageszeitliche Variabilität der Methankonzentrationen

Die sich überschneidenden Bereiche der Schnitte A-B, C-D und E-F (Abb. 5.2 bis 5.4) zeigen annähernd gleiche Konzentrationsverteilungen von Methan im September/Oktober 1995, März 1997 und Mai 1997. Es sind keine gravierenden saisonalen Unterschiede zu erkennen. Die Methankonzentrationen scheinen im zentralen Arabischen Meer in den oberen 800 m der Wassersäule über das Jahr konstant zu sein. Dies ist ein erstaunliches Ergebnis, da sich das Arabische Meer durch besonders starke saisonale Schwankungen der Wind- und Strömungsverhältnisse (Kap. 3) sowie damit einhergehenden wechselnden Bedingungen der Primärproduktion auszeichnet.

Die zu vier verschiedenen Tageszeiten detailliert dargestellten Methankonzentrationen (Abb. 5.7) zeigen z.T. erhebliche Unterschiede im Tiefenbereich zwischen 50 und 200 m. Ober- und unterhalb dieser Zone der Maximalwerte verlaufen die Konzentrationsprofile mehr oder weniger deckungsgleich. Die Unterschiede in der Zone der Maximalwerte haben ihre Ursachen in tageszeitlich unterschiedlichen Produktions- und Verlustmechanismen oder sind lediglich ein Abbild ständig herrschender Konzentrationsschwankungen in dieser Zone. Letzteres kann nicht ausgeschlossen werden, da die Probennahmen zu verschiedenen Tageszeiten nicht in demselben Wasserkörper erfolgen konnte, sondern nur an demselben Ort. Es ist keine Gesetzmäßigkeit für erhöhte oder erniedrigte Konzentrationen während des Tages oder der Nacht zu erkennen.

6.2.2 Abhängigkeit der Konzentration und der Kohlenstoffisotopensignatur des Methans von physikalischen und biologischen Prozessen

Eine hoch auflösende Gegenüberstellung der Verteilungen der Methankonzentrationen zur Verteilung des Salzgehaltes in den oberen 200 m der Wassersäule im Schnitt C-D (Abb. 6.2) zeigt Übereinstimmungen von Anomalien (LEINWEBER, 1998). Die Verteilung der Salzgehalte liefert einen Hinweis auf die Wassermassenverteilung in der oberen Schicht der Wassersäule (siehe Kap. 3).

An der Station 16 fallen Methanwerte auf, die um bis zu 2 nM gegenüber dem Umgebungswasser erhöht sind. Die Salinitäten sind an dieser Station im Vergleich zu den Nachbarstationen deutlich geringer. In 120 m Tiefe an Station 7 fällt ein erhöhter Methanwert mit einem erniedrigten Salzgehalt zusammen. Zwischen den Stationen 15 bis 10 liegt ein relatives Minimum der Methankonzentrationen in 40–80 m Tiefe und gleichzeitig ein relatives Maximum der Salzgehalte. Eine gleichzeitige Erhöhung der Methan- und Salzgehalte ist an Station 9 in 100 m Tiefe zu beobachten.

Die Zirkulation des Arabischen Meeres (Kap. 3) ist u.a. durch zahlreiche Wirbel und mäandrierende Ströme gekennzeichnet. Diese könnten Wasser aus Gebieten mit erhöhten oder erniedrigten Methangehalten in das zentrale Arabische Meer liefern. Die kleinräumige Variabilität der Methankonzentrationen könnte somit auf die verschiedenen Wassermassen zurückzuführen sein, die auch die oben beschriebene tageszeitliche Variabilität der Methankonzentrationen erklären könnte.

Die mit dem einsetzenden SW-Monsun im Mai 1995 gewonnenen Daten der Wassertemperatur vor der omanischen Küste zeigen zwei Bereiche mit bis zu 4°C erniedrigten Temperaturen gegenüber dem Umgebungswasser (Abb. 5.6a). Die Ursache der erniedrigten Temperaturen ist der beginnende Auftrieb vor der omanischen Küste (Kap. 3.4), der kälteres Wasser an die Oberfläche bringt. Die Wassertiefe, aus der dieses kältere Wasser stammte, betrug ca. 30–50 m (LEINWEBER, 1998; LENDT, 2000; LENDT pers. Mitt.). Die Methankonzentrationen sind in den Bereichen der erniedrigten Wassertemperaturen gegenüber den Konzentrationen im Umgebungswasser deutlich erhöht (Abb. 5.6b). Diese Erhöhung der Konzentrationen lässt sich durch die mit der Tiefe zunehmenden Konzentrationen bis 150 m erklären (Abb. 5.5), die durch den Auftrieb an die Oberfläche gelangen. Der Anstieg der Methankonzentrationen in dem kälteren, durch die Vertikalströmung an die Oberfläche gelangten Wasser ist demnach ein rein physikalischer Prozess.

Grundsätzlich wird die Konzentration von Methan im Meerwasser von fünf Prozessen gesteuert: der Methanogenese, der Methanoxidation, dem vertikalen und horizontalen Transport sowie dem Wasser-Luft-Austausch. Eine wichtige Messgröße im aquatischen System ist, neben der Konzentration von gelöstem Methan im Wasser, die Zusammensetzung der stabilen Kohlenstoffisotope von Methan. Die Isotopenverteilung dient insbesondere der Charakterisierung der genetischen Quellen und der postgenetischen Vorgänge wie der Oxidation.

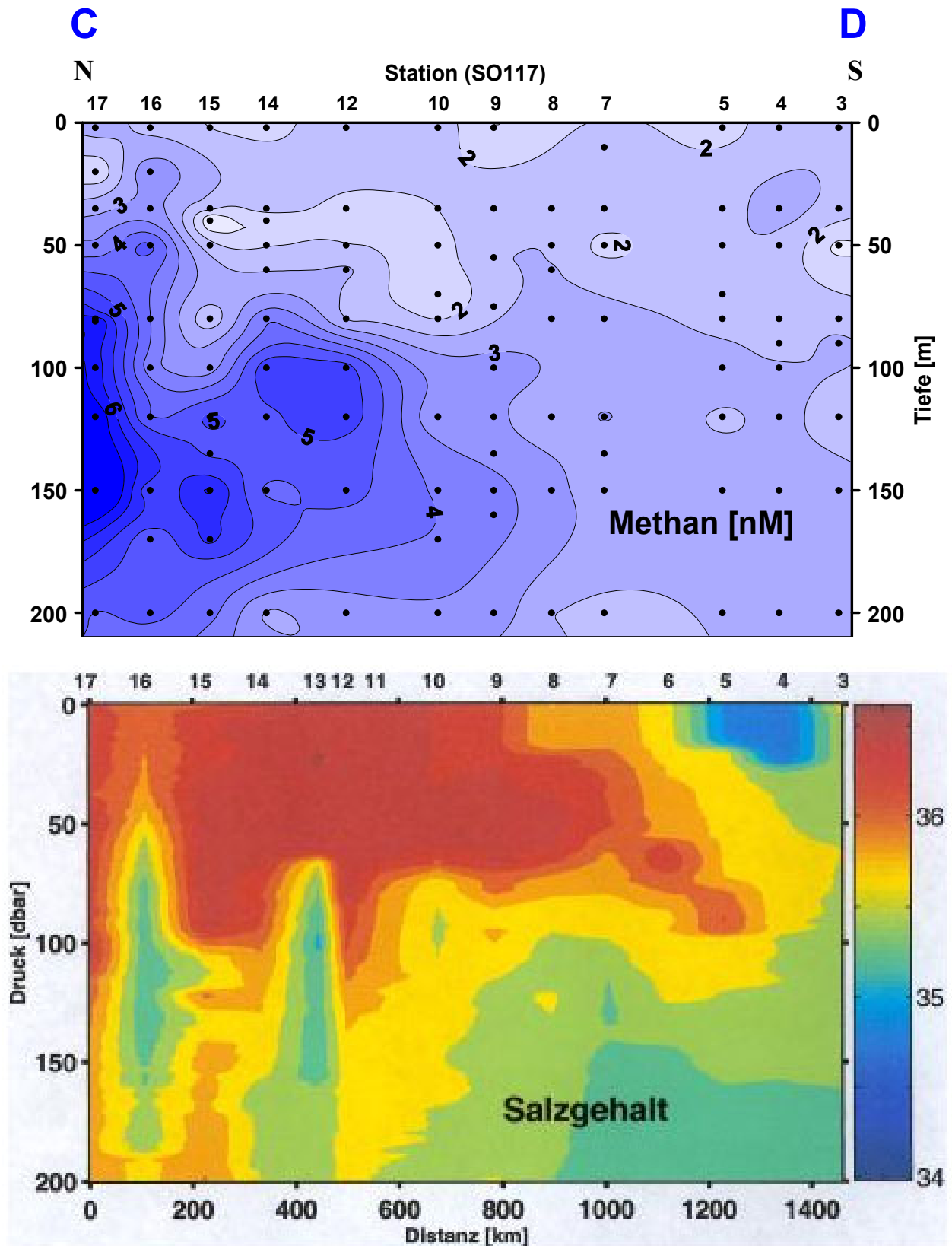


Abb. 6.2: Vertikale Verteilung der Methankonzentrationen (oben) und des Salzgehaltes (unten) entlang des Schnittes C-D in den oberen 200 m der Wassersäule

Methanogenese

Die möglichen Quellen sind die thermogene, die juvenile und die mikrobielle Bildung (Kap. 4.1). Für die Methanogenese im oberen Wasserkörper des Ozeans können die thermogene und die juvenile Bildung in der Regel ausgeschlossen werden (Kap. 4.3).

Die Methanogenese ist ein streng anaerober Prozess. Daher wird sie im oxischen Wasserkörper als „oceanic methane paradox“ bezeichnet (KIENE, 1991). Um das Paradoxon zu erklären, wird die Existenz von reduzierenden, anoxischen Mikrozonen in den Verdauungstrakten von Zooplankton und höheren Organismen (OREMLAND, 1979; TRAGANZA *et al.*, 1979) sowie in Partikeln wie Kotpillen, detritischem Material, Algenzellen und „marine snow“ postuliert (SCRANTON and BREWER, 1977; BROOKS *et al.*, 1981; BURKE *et al.*, 1983).

Als Mechanismen der Methanogenese werden neben der aus dem Sediment bekannten CO₂-Reduktion und der Acetatfermentation (Kap. 4.1) die Fermentation von Methylaminen diskutiert (SIEBURTH, 1987; DE ANGELIS and LEE, 1994). Methylamine sind Zerfallsprodukte von Betain und anderen Aminen, die in verschiedenen marinen Phytoplanktern und anderen Pflanzen als Osmoregulatoren dienen (KNEIFEL, 1979). Die Methylamine wurden als Substrat für methanogene Archaea aus den Verdauungstrakten von im Oberflächenwasser lebendem Zooplankton nachgewiesen (CYNAR and YAYANOS, 1992; MARTY, 1993) und könnten das Hauptsubstrat für die mikrobielle Methanogenese im Ozean sein (SIEBURTH, 1988; DE ANGELIS and LEE, 1994). Im Folgenden wird der Begriff Acetatfermentation für alle methanogenen Prozesse verwendet, bei denen ein Methylgruppentransfer stattfindet, wie von Acetat, Methylaminen oder anderen Methylgruppendonatoren wie z.B. Methanol.

SIEBURTH (1987) kommt zu dem Ergebnis, dass Gesellschaften von stoffwechselspezifischen Mikroorganismen in Aggregaten oder assoziiert mit Partikeln vorkommen. Die Effekte der von diesen Gesellschaften hervorgerufenen Redoxreaktionen treten verstärkt in Grenzflächen bzw. Zonen wie der saisonalen und permanenten Pyknokline auf, an denen sich die Mikropartikel und Aggregate akkumulieren (GARFIELD *et al.*, 1983). Nach SIEBURTH (1987) kommt die Methanogenese in Partikeln im gesamten oxischen Ozean vor und zeigt sich daher besonders in dieser Zone. RUDD und TAYLOR (1980) schränken diese Möglichkeit der Methanogenese allerdings ein, da sie bezweifeln, dass die Anzahl und Aktivität der methanogenen Archaea ausreicht, die Methanproduktion zu erklären.

Einige anaerobe Archaea können unter aeroben Bedingungen im oxischen Meerwasser über einen Zeitraum von mehreren Wochen in Mikropartikeln und Aggregaten nachgewiesen werden. Umgekehrt gilt dies auch für einige aerobe Mikroben im anaeroben Milieu (SIEBURTH, 1987). Die Ursache für die Methanbildung im oxischen Meerwasser könnten demnach sauerstofftolerante, obligat anaerobe methanogene Archaea sein. Sie sind in Mikropartikeln aktiv, die z.B. durch methylotrrophe, hochoxidative Bakterien wiederum anoxisch werden können.

Wenn Methan in anoxischen Mikropartikeln produziert wird, könnte die anoxisch-oxische Grenzfläche an der Außenseite der Partikel ein geeigneter Lebensraum für methanotrophe Bakterien sein (SIEBURTH, 1988). Denkbar ist eine bakterielle Assoziation, in der anaerobe methanogene Archaea CH₄ für aerobe methanotrophe Bakterien liefern. Dabei konsumieren die methanotrophen Bakterien den gesamten Sauerstoff, der für ihre methanogenen Partner störend ist. Das bei dieser Symbiose überschüssige Methan kann in das Wasser abgegeben werden; die Freisetzungsrates wäre eine

Funktion der Bildung von Methan und des Methanabbaus, solange den Symbionten genug Nährsubstrat in den Partikeln zur Verfügung steht (CONRAD and SEILER, 1988).

BIANCHI *et al.* (1992) postulieren eine Koexistenz von Ammonium oxidierenden und methanogenen Mikroorganismen in Kotpillen oder Mikropartikeln: Auf der einen Seite bilden aerobe, nitrifizierende Bakterien zusammen mit Heterotrophen sauerstofffreie Mikrozonon, in denen methanogene Archaea gedeihen, auf der anderen Seite produzieren anaerobe methanogene Archaea Methan, das die Nitrifizierer als Energie- und Kohlenstoffquelle nutzen.

Die Bildung von Partikeln und Aggregaten im Ozean korreliert mit der Primärproduktion (z.B. DEUSER *et al.*, 1990; ITTEKOT *et al.*, 1990). Da in Gebieten mit erhöhter Primärproduktion meist auch erhöhte Methankonzentrationen gemessen wurden, führte dies zur Vermutung, dass die Methanogenese in weitgehend aus Algen entstandenen Aggregaten stattfindet (ALLDREDGE and COHEN, 1987; OWENS *et al.*, 1991).

Die in Kap. 5.9 dargestellten Verteilungen der Chlorophyll a-Konzentrationen (Abb. 5.46 bis 5.48) als Maß für die Bestandsdichte vom Phytoplankton zeigen keine direkten Übereinstimmungen mit den Verteilungen der Methankonzentrationen (Abb. 5.3 bis 5.5). Die Tiefe der Maximalkonzentrationen des Chlorophyll a ist deutlich geringer als die der Maximalkonzentrationen des Methans. Demgegenüber stimmt die horizontale Lage der Chlorophyll a-Konzentrationsmaxima im Norden der Schnitte weitgehend mit den ebenfalls im Norden der Schnitte erhöhten Methankonzentrationen überein. Die Chlorophyll a-Konzentrationen waren allerdings im Gegensatz zu den Methankonzentrationen im März 1997 zwischen den Stationen NAST und CAST deutlich höher als im Mai 1997.

Einer erhöhten Primärproduktion folgt ein vermehrtes Wachstum von Zooplankton. Studien von MARTY (1993) sowie DE ANGELIS und LEE (1994) belegen die Freisetzung von Methan aus Copepoden und deren Ausscheidungen. Die Copepoden wurden ausgewählt, weil sie die Hauptkonsumenten des Phytoplanktons im oberen Wasserkörper sind (FROST, 1980). MARTY (1993) konnte verschiedene methanogene Archaea in Copepoden und deren Kotpillen nachweisen. DE ANGELIS und LEE (1994) postulieren nach ihren Laboruntersuchungen drei mögliche Szenarien für die Methanogenese im oberen Wasserkörper: (1) Die Methanproduktion findet innerhalb von Algenzellen statt. Das Methan entweicht, nachdem die Zellen vom Zooplankton gefressen wurden. Dagegen spricht die beobachtete speziesspezifische CH_4 -Produktion des Zooplanktons. Bei gleicher Nahrung entweichen in Abhängigkeit von der Copepodenart unterschiedliche Mengen von Methan. (2) Die Methanproduktion läuft innerhalb von Kotpillen ab. Diese ist möglich (MARTY, 1993) und sollte in größeren Kotpillen verstärkt sein. Die Methanproduktion ist aber bei Copepoden, die Kotpillen mittlerer Größe produzieren, am höchsten und nicht bei denen, die die größten Kotpillen erzeugen. Die von DE ANGELIS und LEE (1994) favorisierte Möglichkeit (3) ist die Methanproduktion innerhalb des Verdauungstraktes von herbivorem Zooplankton. Die reduzierenden Bedingungen, die Verdauungszeit und andere physiologische Variablen können die speziesspezifischen Unterschiede am besten erklären.

Die vermutete Methanproduktion innerhalb des Verdauungstraktes von herbivorem Zooplankton wird durch die Untersuchungen von KARL und TILBROOK (1994) unterstützt. Sie gehen von einer Methanogenese innerhalb des Zooplanktons aus. Das in den Kotpillen gelöste Methan gelangt dabei diffusiv in die Wassersäule. Mit dem Absinken der Kotpillen in die Tiefe nimmt der Methan-

fluss aus den Partikeln kontinuierlich ab. Unterhalb von 500 m Tiefe konnten die Autoren keine Freisetzung von Methan mehr feststellen. Der gemessene Methanfluss sei ausreichend, das im Meerwasser gelöste Methan in 50 Tagen zu ersetzen bzw. die Methanübersättigung des oberen Wasserkörpers in weniger als einem Monat zu produzieren. Die höchste Freisetzung in der gut durchmischten Oberflächenschicht fällt nach KARL und TILBROOK (1994) nicht mit dem „subsurface maximum“ zusammen, weil der Austausch mit der Atmosphäre zu einer geringeren Akkumulation in der Oberflächenschicht als unterhalb der Pyknokline führt.

Die von DE ANGELIS und LEE (1994) im Labor ermittelten Methanproduktionsraten betragen 4–20 pmol Copepode⁻¹ Tag⁻¹. Dies führt zu der Frage nach der Verteilung vom Zooplankton und insbesondere nach der Verteilung von Copepoden im Arabischen Meer.

Die Tatsache, dass das Auftriebsgebiet im nordwestlichen Arabischen Meer in die starken westwärtigen Strömungen eingebettet ist (Kap. 3.3), reduziert die Effektivität der Primärproduktion; die schnelle Strömung verdriftet eine große Menge der gebildeten Biomasse aus dem System, bevor es durch Zooplankton und Bakterien verwertet werden kann. Verglichen mit Auftriebsregionen im Pazifik und Atlantik sind die Zooplanktonpopulationen weit weniger ungewöhnlich (TOMCZAK and GODFREY, 1994).

Die Biomasse und Wachstumsraten des Zooplanktons im offenen Arabischen Meer während der verschiedenen Monsunphasen unterscheiden sich nicht wesentlich voneinander (SMITH *et al.*, 1998; WISHNER *et al.*, 1998; ROMAN *et al.*, 2000; MADHUPRATAP *et al.*, 2001). Lediglich vor der omanischen Küste wurden während des SW-Monsuns deutlich erhöhte Zooplanktonbiomassen ermittelt (SMITH *et al.*, 1998; WISHNER *et al.*, 1998; ROMAN *et al.*, 2000). ROMAN *et al.* (2000) führen die vergleichsweise geringen Unterschiede der Zooplanktonbiomasse und -wachstumsraten während der Monsunphasen gegenüber den Intermonsunphasen auf eine gleichbleibende Zooplanktonproduktion und -sterblichkeit über das ganze Jahr zurück. Das Phänomen der relativ schwachen saisonalen Änderung der Zooplanktonbiomasse, verglichen mit der starken physikalischen Änderung (WELLER *et al.*, 1998) und den starken saisonalen Signalen des Exportflusses in Sedimentfallen (z.B. HAAKE *et al.*, 1993; LEE *et al.*, 1998; RIXEN *et al.*, 2000), wird als das Mesozooplankton-Paradoxon des nördlichen Arabischen Meeres bezeichnet (MADHUPRATAP *et al.*, 1992, 1996 a, b, 2001; VAN COUWELAAR, 1997; BAARS and OOSTERHUIS, 1998; BAARS, 1999).

Das Arabische Meer ist hauptsächlich wegen des Auftriebs von Nährstoffen während des SW-Monsuns eine der biologisch produktivsten Ozeanregionen (RYTHER *et al.*, 1966). Während des NE-Monsuns kommt es im nördlichen Arabischen Meer zwar nicht zu Auftriebsphänomenen, aber zu einer Konvektion (MADHUPRATAP *et al.*, 1996a; BARBER *et al.*, 2001). Der NE-Monsun bringt mit gemäßigten Windgeschwindigkeiten trockene, kühle Kontinentalluft über das Arabische Meer (Kap. 3.2). Die Windgeschwindigkeiten reichen für einen Auftrieb nicht aus, führen aber zu einer erhöhten Verdunstung und zur Abkühlung der Wasseroberfläche. Der turbulente Wärmeverlust übersteigt die Strahlungswärme, es kommt zum Absinken des Oberflächenwassers und zu einer Konvektion. Dies verursacht eine Vertiefung der gut durchmischten Oberflächenschicht auf bis zu 110 m (BANSE and MCCLAIN, 1986; RAO *et al.*, 1989; DICKEY *et al.*, 1998; MADHUPRATAP *et al.*, 2001) und damit einen Eintrag von Nährstoffen in die Oberflächenschicht. Die Vertiefung nimmt von Norden nach Süden ab. Im Norden ist die Primärproduktion und die Chlorophyll a-Konzentration mehr als doppelt so hoch gegenüber den Phasen des Intermonsuns. Dies lässt sich auch an den Verteilungen der Chlorophyll a-Konzentrationen erkennen, die zwischen den Stationen NAST und

CAST am Ende des NE-Monsuns im März 1997 (Abb. 5.46) mehr als doppelt so hoch gegenüber der Situation im Mai 1997 waren (Abb. 5.47).

Ein bis zwei Monate nach der Winterblüte steigt die Bakterienzahl, bedingt durch die erhöhte DOC-Konzentration, die durch die Alterung der Blüte verursacht wird. Die gleiche Situation zeigt sich nach dem SW-Monsun zwischen 15 und 21°N. Daneben ist die Mikrozooplanktonmenge ebenfalls höher als in den Monsunphasen, was als Hinweis auf ein Anwachsen der mikrobiellen Nahrungsschleife („microbial loop“) gedeutet wird (MADHUPRATAP *et al.*, 1996a). MADHUPRATAP *et al.* (1996a) schließen aus der gleich bleibend hohen Mesozooplanktonbiomasse im nördlichen Arabischen Meer, dass das Mesozooplankton einen Wechsel von der Ernährung durch Phytoplankton während der Monsunphasen zu einer Ernährung durch die mikrobielle Nahrungsschleife während der Intermonsunphasen vollzieht.

Die dominierende Hauptgruppe des Mesozooplanktons in den oberen 1000 m des Arabischen Meeres sind die Copepoden mit Anteilen der Abundanzen von bis zu 92% (KOPPELMANN and WEIKERT, 2000; KIDWAI and AMJAD, 2000; MADHUPRATAP *et al.*, 2001). Die vertikale Verteilung der Copepoden zeigt die höchsten Abundanzen in den oberen 100 m der Wassersäule mit nur geringen Tag-Nacht-Abweichungen in dieser Tiefenzone (KOPPELMANN and WEIKERT, 1997, 2000; MADHUPRATAP *et al.*, 2001).

Die horizontale Verteilung der Copepoden im nördlichen Arabischen Meer war sehr ungleichmäßig während der untersuchten Zeiträume zwischen März 1993 und Dezember 1994 in den oberen 5 m der Wassersäule (KIDWAI and AMJAD, 2000). Es waren keine signifikanten Unterschiede zwischen küstennahen und -fernen Stationen erkennbar. Die größte durchschnittliche Anzahl von Copepoden und die höchste Einzelmessung mit 156600 Copepoden m⁻² trat während des NE-Monsuns im Dezember 1994 auf. Die durchschnittliche Copepodenabundanz betrug 23010–73630 Copepoden m⁻² bzw. 4602–14726 Copepoden m⁻³. Im zentralen und westlichen Arabischen Meer an den Stationen CAST und WAST (Abb. 5.1) hat FABIAN (1999) durchschnittlich 93–360 Copepoden m⁻³ in den oberen 150 m der Wassersäule ermittelt. MADHUPRATAP *et al.* (2001) stellten durchschnittliche Copepodenabundanzen von 23–2537 Copepoden m⁻³ entlang eines Schnittes entlang des 64. Längengrades zwischen 3 und 21°N während des Herbstintermonsuns in der gut durchmischten Oberflächenschicht fest. Insgesamt zeigt sowohl die Verteilung der Zooplanktonbiomasse als auch die Verteilung der Copepodenabundanzen einen klaren Trend von hohen Werten im Norden zu niedrigeren im Süden (MADHUPRATAP *et al.*, 1996a, 2001; ROMAN *et al.*, 2000).

Die vorliegenden Kohlenstoffisotopensignaturen vom Methan (Kap. 5.3) sprechen für eine mikrobielle Methanogenese in der Tiefenzone der Maximalkonzentrationen des Methans zwischen 120 und 150 m Tiefe. Die minimalen $\delta^{13}\text{CH}_4$ -Werte von -56,2 bis -57,4‰ an der Station EPT (Abb. 5.9) passen sowohl zu einer Methanogenese durch die CO₂-Reduktion als auch durch die Acetatfermentation gemäß dem Schema in Abb. 4.1. Eine Unterscheidung zwischen diesen beiden Methanogenesewegen ist hier nicht direkt möglich, da keine δD -Werte vom Methan vorliegen. Allerdings ist in Sedimenten im flachen aquatischen Milieu die Acetatfermentation der dominierende Weg der Methanogenese, mit einem Anteil von 50–80% gegenüber der CO₂-Reduktion und $\delta^{13}\text{CH}_4$ -Gesamtwerten für beide Prozesse von -75 bis -50,5‰ (BURKE and SACKETT, 1986). Nach WHITICAR *et al.* (1986) liegt der Anteil der Acetatfermentation im Süßwassermilieu mit $\delta^{13}\text{CH}_4$ -Werten von -65 bis -50‰ bei 70% mit einem Mittel von -60,1‰ für beide Prozesse. QUAY *et al.*

(1991) geben als $\delta^{13}\text{CH}_4$ -Wert aller mikrobiellen Quellen für das atmosphärische Methan $-60 \pm 5\text{‰}$ an.

Nach Untersuchungen vor der Küste Pakistans 1993 weisen die Kohlenstoffisotopensignaturen des koexistierenden Methans und Kohlendioxids auf die Acetatfermentation als Hauptweg der mikrobiellen Methanogenese in der oberen Wassersäule hin (E. FABER, pers. Mitt.). Der negativste $\delta^{13}\text{CH}_4$ -Wert beträgt dort ca. -60‰ (FABER *et al.*, 1994).

Methanoxidation

Der Verbrauch von Methan durch Methan oxidierende Bakterien führt zu einer Abnahme der Konzentration und einer Veränderung des Isotopensignatur. Methan oxidierende Bakterien bevorzugen $^{12}\text{CH}_4$ gegenüber $^{13}\text{CH}_4$. Diese Fraktionierung verursacht eine Anreicherung des verbliebenen Methans an $^{13}\text{CH}_4$, so dass der $\delta^{13}\text{CH}_4$ -Wert im Wasser steigt (BARKER and FRITZ, 1981; COLEMAN *et al.*, 1981; ZYAKUN *et al.*, 1981).

JONES (1991) hält die mikrobielle Oxidation erst unterhalb von 500 m Wassertiefe für einen relevanten Prozess, da erst ab dieser Tiefe die Verweildauer des Wassers ausreicht, einen nennenswerten Anteil des Methans zu oxidieren. Die Abschätzungen der Umsatzzeiten des in der oberen Wassersäule vorhandenen Methans reichen von 5 bis > 100 Jahre für den oligotrophen Ozean (Tab. 6.2). Die Umsatzzeit ist die Dauer, die benötigt würde, um die vorhandene Menge an Methan vollständig zu oxidieren. Sie ist ein nützliches Werkzeug für die Beschreibung der methanotrophen Aktivität im marinen Milieu.

Tabelle 6.2: Umsatzzeiten und Oxidationsraten von Methan im oligotrophen Ozean

Umsatzzeit [a]	Oxidationsrate [nmol m ⁻³ a ⁻¹]	Wassertiefe [m]	Referenz
67 (+37, -17)	146	0–60	WARD <i>et al.</i> (1987)
5– > 100	-	≤ 200	JONES (1991)
5–72	175–2600	Oberfläche	JONES & AMADOR (1993)
ca. 50	-	0–4000	RHEDER <i>et al.</i> (1999)
6–32	160–800	0–370	VALENTINE <i>et al.</i> (2001)

In Meeresgebieten mit sehr hohen Methankonzentrationen wie dem tieferen, von Methanhydraten beeinflussten Eel River Becken (Kalifornien), den küstennahen Gebieten vor dem nordöstlichen Südamerika und der küstennahen, südöstlichen Bering See können die Oxidationsraten auf Werte bis zu $1,5 \text{ mmol m}^{-3}\text{a}^{-1}$ ansteigen (GRIFFITH *et al.*, 1982; JONES and AMADOR, 1993; VALENTINE *et al.*, 2001). Ein direkter Zusammenhang zwischen der Konzentration und der Oxidation besteht allerdings nicht. Vielmehr gibt es eine signifikante Korrelation der Oxidationsraten mit der mikrobiellen Aktivität (GRIFFITH *et al.*, 1982): Möglicherweise sind Ammonium oxidierende Bakterien für den größten Teil der Methanoxidation verantwortlich (JONES, 1991).

Die von REHDER *et al.* (1999) vorgelegte Berechnung der Umsatzzeit berücksichtigt keine Methanproduktion im Meerwasser. Sie gehen von der Annahme aus, dass die Methankonzentration allein durch den atmosphärischen Austausch geprägt sei. Die hinsichtlich der Atmosphäre methanuntersättigten Tiefenwasser im Nordatlantik seien das Resultat der historisch niedrigen Methangehalte der Atmosphäre und der Methanoxidation. Das mit der Atmosphäre im Gleichgewicht stehende Oberflächenwasser sinkt am Nordpol ab und werde anschließend nur von der Diffusion und der Oxidation beeinflusst. Aus den aktuellen Methankonzentrationen im Tiefenwasser und der mit der Atmosphäre im Gleichgewicht stehenden Konzentration zum Zeitpunkt des Absinkens

wird die Umsatzzeit des Methans durch die Methanoxidation von ca. 50 Jahren ermittelt. Würde man diesen Ansatz um die Methanproduktion erweitern, erhöhte sich die Oxidationsrate und die Umsatzzeit würde sich erniedrigen.

Insgesamt ist die Kenntnis über die bakterielle Methanoxidation im oxischen Wasser noch sehr begrenzt. Eine Lücke besteht insbesondere zwischen den oligotrophen Ozeangebieten und den stark eutrophierten Küstengewässern.

Vertikaler und horizontaler Transport

Der vertikale Transport wird in nicht vom Auftrieb beeinflussten Gebieten durch die vertikale turbulente Diffusion („eddy diffusion“) bestimmt, die auch als vertikaler, turbulenter diffusiver Fluss oder kurz als vertikaler Fluss bezeichnet werden kann. Die molekulare Diffusion kann gegenüber der turbulenten Diffusion vernachlässigt werden, da die molekulare Diffusion um einige Größenordnungen geringer als die turbulente Diffusion ist. Der vertikale Fluss F eines Stoffes zwischen zwei Wasserschichten wird nach dem 1. Fick'schen Gesetz berechnet:

$$F = D \Delta K / z$$

D : Diffusionskonstante.

ΔK : Konzentrationsdifferenz zwischen den beiden Wasserschichten,

z : Abstand zwischen den beiden Wasserschichten.

Die Diffusionskonstante wurde von LEDWELL *et al.* (1998) nach einem Tracerexperiment im Ozean bestimmt und beträgt $0,17 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ für die Thermokline (der Tracer wurde in 300 m Tiefe eingebracht). Eine Fraktionierung findet bei der turbulenten Diffusion und dem horizontalen Transport nicht statt.

Der horizontale Transport ist in Kapitel 3 ausführlich beschrieben und kann dank des Modells von MAIER-REIMER (Max-Planck-Institut für Meteorologie, „Nutrient supply to the Arabian Sea – A model study“, subm.) quantitativ erfasst werden.

Wasser-Luft-Austausch

Die im Allgemeinen vorliegende Methanübersättigung des Oberflächenwassers hinsichtlich der Gleichgewichtskonzentration mit der Atmosphäre (Kap. 4.3 und 5.6) führt zu einer Abgabe von Methan aus dem Oberflächenwasser in die Atmosphäre. Die damit einhergehende Veränderung der Isotopensignatur im Meerwasser ist abhängig vom $\delta^{13}\text{CH}_4$ -Wert in der obersten, durchmischten Schicht und dem atmosphärischem $\delta^{13}\text{CH}_4$ -Wert.

Unabhängig vom Netto-Gasfluss findet ein ständiger Brutto-Gasfluss an der Grenzfläche Ozean-Atmosphäre statt. Auch ohne eine Konzentrationsdifferenz zwischen der Luft und dem Wasser existiert ein stetiger Methanfluss in beide Richtungen, der zu einer isotopischen Angleichung des Oberflächenwassers mit der Atmosphäre führt. Beim Fluss aus dem Wasser in die Atmosphäre kommt es zu einer geringen kinetischen Fraktionierung zugunsten des leichteren Isotops. Der Fraktionierungsfaktor beträgt $0,9991\text{--}0,9992 \pm 0,0004$ für k_{13}/k_{12} (KNOX *et al.*, 1992; HAPPELL *et al.*, 1995). Im Folgenden wird der Wert von 0,9992 für die kinetische Fraktionierung benutzt.

Bei der Lösung von Methan im Wasser aus der Atmosphäre wird das schwere Isotop bevorzugt. Nach HARTING *et al.* (1976) und FUEx (1980) ergibt sich für die Gleichgewichtsfractionierung $([^{13}\text{CH}_4]/[^{12}\text{CH}_4])_{\text{Wasser}}/([^{13}\text{CH}_4]/[^{12}\text{CH}_4])_{\text{Luft}}$ ein Fraktionierungsfaktor von $1,00062 \pm 0,0005$ bzw. $1,00033 \pm 0,00002$. Im Folgenden wird der Wert von FUEx (1980) verwendet.

Das $^{13}\text{CH}_4/^{12}\text{CH}_4$ -Verhältnis des Netto-Gasflusses R_{Fluss} zwischen dem Oberflächenwasser und der Atmosphäre kann nach QUAY *et al.* (1993) bestimmt werden.

$$R_{\text{Fluss}} = \alpha_K [p\text{CH}_{4\text{Atm}} R_{\text{Atm}} \alpha_{\text{Lös}} - p\text{CH}_{4\text{Wasser}} R_{\text{Wasser}}] / [p\text{CH}_{4\text{Atm}} - p\text{CH}_{4\text{Wasser}}]$$

α_K : Fraktionierungsfaktor der kinetischen Fraktionierung,

$\alpha_{\text{Lös}}$: Fraktionierungsfaktor der Gleichgewichtsfraktionierung,

$p\text{CH}_{4\text{Atm}}$: Partialdruck von Methan in der Atmosphäre,

$p\text{CH}_{4\text{Wasser}}$: Partialdruck von Methan in der oberen, durchmischten Wasserschicht,

R_{Atm} : $^{13}\text{CH}_4/^{12}\text{CH}_4$ -Verhältnis in der Atmosphäre,

R_{Wasser} : $^{13}\text{CH}_4/^{12}\text{CH}_4$ -Verhältnis in der oberen, durchmischten Wasserschicht.

Die Werte des $\delta^{13}\text{CH}_4$ für den Methanfluss können gemäß HOEFS (1997) berechnet werden:

$$\delta^{13}\text{CH}_{4\text{Fluss}} = [(R_{\text{Fluss}}/R_{\text{Std}}) - 1] 1000,$$

R_{Std} : $^{13}\text{CH}_4/^{12}\text{CH}_4$ -Verhältnis des Standards (Kap. 4.1, $R_{\text{Std}} = 0,0112372$)

Der $\delta^{13}\text{CH}_4$ -Wert in der Atmosphäre beträgt -46,5 bis -47,7‰ (STEVENS *et al.*, 1985; TYLER, 1986; QUAY *et al.*, 1991; HOLMES *et al.*, 2000; BERGAMASCHI *et al.*, 2001; BRÄUNLICH *et al.*, 2001).

Der Wasser-Luft-Austausch wird von einigen Autoren als Hauptsenke für das in der oberen Wassersäule produzierte Methan angesehen. Nach Untersuchungen von HOLMES *et al.* (2000) im Pazifik (Station ALOHA, nördlich von Hawaii) und in der Sargasso See werden 94% des in den oberen 300 m der Wassersäule produzierten Methans in die Atmosphäre abgegeben, 2–6% werden diffusiv in die Tiefe transportiert oder oxidiert. Die Oxidationsraten leiten die Autoren aus einer Umsatzzeit von 65 Jahren und der mittleren gemessenen Konzentration in den oberen 300 m der Wassersäule ab. Nach WARD *et al.* (1987) beträgt die Menge des durch die Oxidation verbrauchten Methans 10% des Flusses aus der Schicht der Maximalkonzentrationen in die Oberflächenschicht. Der Hauptteil würde in die Atmosphäre entweichen.

Ein System, das allein durch den Austausch mit der Atmosphäre geprägt wäre, müsste sich den atmosphärischen Gleichgewichtsbedingungen annähern. Die oberste, gut durchmischte Schicht im Arabischen Meer erreichte unter den klimatischen Bedingungen während des Intermonsuns und einem $\delta^{13}\text{CH}_4$ -Wert der Atmosphäre von -47,4‰ nach einigen Wochen den mit der Atmosphäre im Gleichgewicht stehenden $\delta^{13}\text{CH}_4$ -Wert von -47,08‰ (Abb. 6.3). Der Wert von -47,08‰ ergibt sich aus der oben erwähnten kinetischen Fraktionierung von 0,9992 und der Gleichgewichtsfraktionierung von 1,00033. Als Beispiele werden die Daten der Stationen NAST und SAST der Fahrt SO119 verwendet.

Die Konzentration in den oberen 30 m der Wassersäule, die während des Intermonsuns die gut durchmischte Oberflächenschicht repräsentiert, näherte sich nach einigen Wochen dem atmosphärischen Gleichgewicht an (Abb. 6.4). Die mit der Atmosphäre im Gleichgewicht stehende Konzentration im Wasser betrug an der Station NAST 1,82 nM und an der Station SAST 1,74 nM. Die Unterschiede beruhen auf den verschiedenen klimatischen Bedingungen und der etwas geringeren atmosphärischen Konzentration an der Station SAST zum Zeitpunkt der Probennahme.

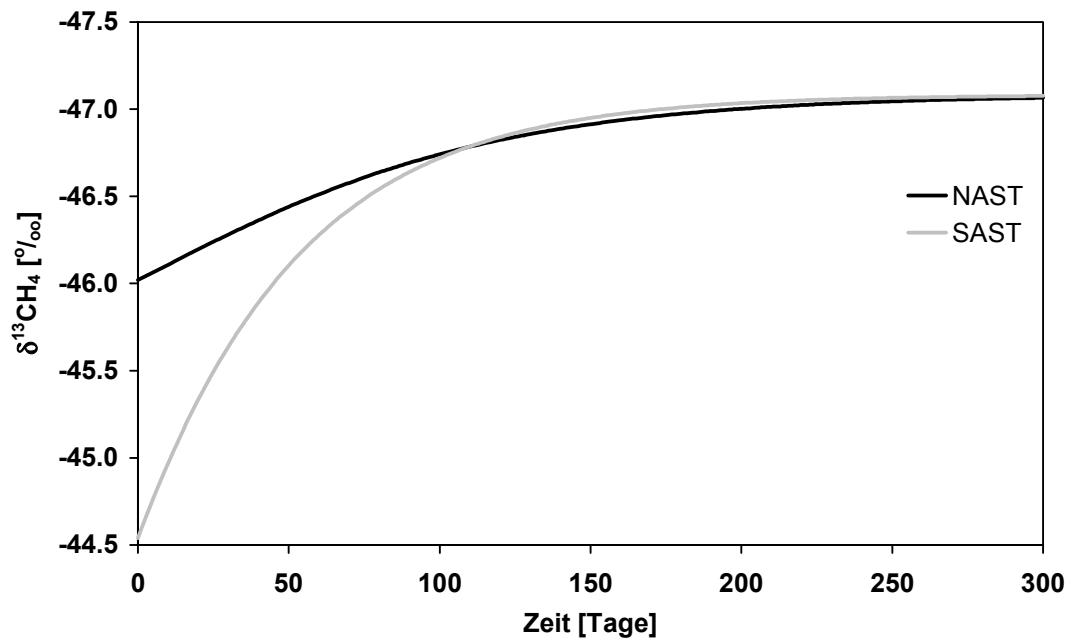


Abb. 6.3: Fiktive Entwicklung des $\delta^{13}\text{CH}_4$ -Wertes durch den Austausch mit der Atmosphäre unter den klimatischen Bedingungen zur Zeit der Probennahme in den oberen 30 m der Wassersäule an den Stationen NAST (schwarze Linie) und SAST (graue Linie) (SO119)

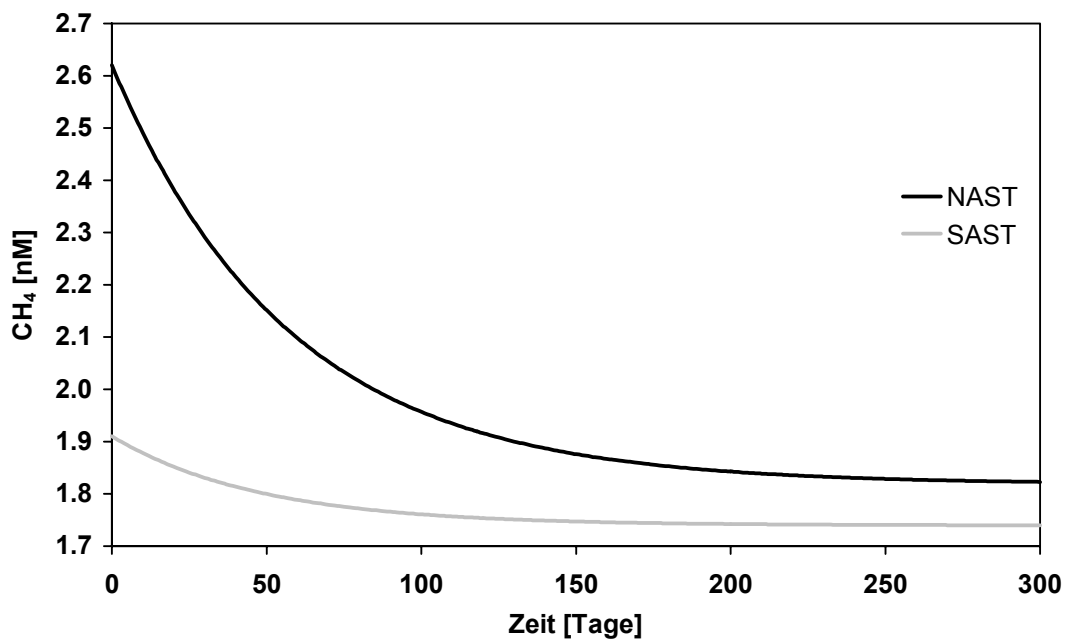


Abb. 6.4: Fiktive Entwicklung der Methankonzentration durch den Austausch mit der Atmosphäre unter den klimatischen Bedingungen zur Zeit der Probennahme in den oberen 30 m der Wassersäule an den Stationen NAST (schwarze Linie) und SAST (graue Linie) (SO119)

Sowohl die gemessenen Konzentrationen als auch die gemessenen $\delta^{13}\text{CH}_4$ -Werte unterscheiden sich in der Regel von den theoretischen, mit der Atmosphäre im Gleichgewicht stehenden Konzentrationen und $\delta^{13}\text{CH}_4$ -Werten. Es müssen demnach weitere Prozesse die Konzentrationen und die Isotopensignaturen beeinflussen.

Die generelle Methanübersättigung des Oberflächenwassers gegenüber der Atmosphäre erfordert einen Methaneintrag durch eine Methanproduktion in dieser Schicht und/oder einen vertikalen

Fluss aus tieferen Schichten. Die Produktion und der vertikale Fluss aus tieferen Schichten müssen den Fluss in die Atmosphäre mindestens ausgleichen.

Alle in den oberen 30 m der Wassersäule gemessenen $\delta^{13}\text{CH}_4$ -Werte sind höher als der mit der Atmosphäre im Ausgleich stehende Wert von $-47,08\text{‰}$. Eine Methanproduktion, für die ein $\delta^{13}\text{CH}_4$ -Wert $\leq -60\text{‰}$ anzunehmen ist, kann nicht die Ursache dieser hohen gemessenen Werte sein; sie würde zu niedrigeren $\delta^{13}\text{CH}_4$ -Werten führen. Der vertikale Fluss aus tieferen Schichten liefert Methan in die Oberflächenschicht und die Isotopensignaturen der beiden Wasserschichten gleichen sich an. Die $\delta^{13}\text{CH}_4$ -Werte sind in der Regel bis in die Tiefe von 150 m niedriger als die Werte in der Oberflächenschicht, so dass auch der vertikale Fluss kein schweres Methan in die Oberflächenschicht liefern kann.

Der einzige der oben genannten Prozesse, der die $\delta^{13}\text{CH}_4$ -Werte im Oberflächenwasser erhöht, ist die Oxidation. Die Oxidation verbraucht relativ leichtes Methan und erhöht dadurch den $\delta^{13}\text{CH}_4$ -Wert des verbliebenen Methans. Ein weiteres Argument für eine relevante Oxidation im oberen Wasserkörper ist das gelegentliche Auftreten von Methanuntersättigungen hinsichtlich der atmosphärischen Konzentration. Dieses Phänomen tritt an einzelnen Stationen während des Intermonsons auf (Tab. A3 im Anhang) und wird auch von PATRA *et al.* (1998) für das Arabische Meer beschrieben. Eine mögliche Erklärung für die Untersättigung ist die Methanoxidation im Oberflächenwasser.

6.2.3 Auswirkungen der Methanumsetzungsprozesse auf die Konzentration und die Kohlenstoffisotopensignatur des Methans

Ein Phänomen, dass bei vielen Prozessen eine Rolle spielt, die mit einer isotopischen Fraktionierung assoziiert sind, ist die Rayleigh-Destillation/Kondensation. Nach der Rayleigh-Gleichung steht die isotopische Fraktionierung mit der Konzentrationsabnahme eines Stoffes über den Fraktionierungsfaktor α in Relation. Ein bekanntes Beispiel für einen Rayleigh-Prozess ist die isotopische Fraktionierung bei der Methanoxidation durch Bakterien (z.B. GROSSMAN, 1997; HOEFS, 1997). Der Rayleigh-Prozess der Methanoxidation wird beschrieben mit der Gleichung

$$R/R_0 = (\delta + 1000)/(\delta_0 + 1000) = f^{(1/\alpha - 1)}$$

R_0 : initiales $^{13}\text{CH}_4/^{12}\text{CH}_4$ -Verhältnis,

R : finales $^{13}\text{CH}_4/^{12}\text{CH}_4$ -Verhältnis,

δ_0 : initialer $\delta^{13}\text{CH}_4$ -Wert,

δ : finaler $\delta^{13}\text{CH}_4$ -Wert,

f : Fraktion des verbliebenen Methans, Quotient aus der finalen Konzentration zur initialen Konzentration ($f = K/K_0$),

α : Fraktionierungsfaktor der Reaktion $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.

Die Form der oben genannten Rayleigh-Gleichung impliziert einen Fraktionierungsfaktor größer als 1. In vielen Publikationen wird er als reziproker Wert des oben erwähnten Fraktionierungsfaktors angegeben. Die Rayleigh-Gleichung kann auch in logarithmischer Form dargestellt werden.

$$\ln(R/R_0) = (1/\alpha - 1) \ln f$$

Mit dieser Gleichung kann der Fraktionierungsfaktor α als lineare Regression ermittelt und in einem entsprechenden Diagramm mit den Achsen $\ln f$ und $\ln (R/R_0)$ als lineare Regression abgebildet werden.

Ein Rayleigh-Diagramm, das die Konzentrationen und die Isotopensignaturen aller Werte aus dem Untersuchungsgebiet gegenüberstellt, ist in Abbildung 6.5 dargestellt. In diesem Diagramm entspricht der $\ln f$ von 0 der Konzentration von 15,95 nM und der $\ln f$ von -4 der Konzentration von 0,29 nM. Der $\ln (R/R_0)$ von 0 stimmt mit dem $\delta^{13}\text{CH}_4$ -Wert von -60‰ und der $\ln (R/R_0)$ von 0,05 mit dem $\delta^{13}\text{CH}_4$ -Wert von -11,8‰ überein.

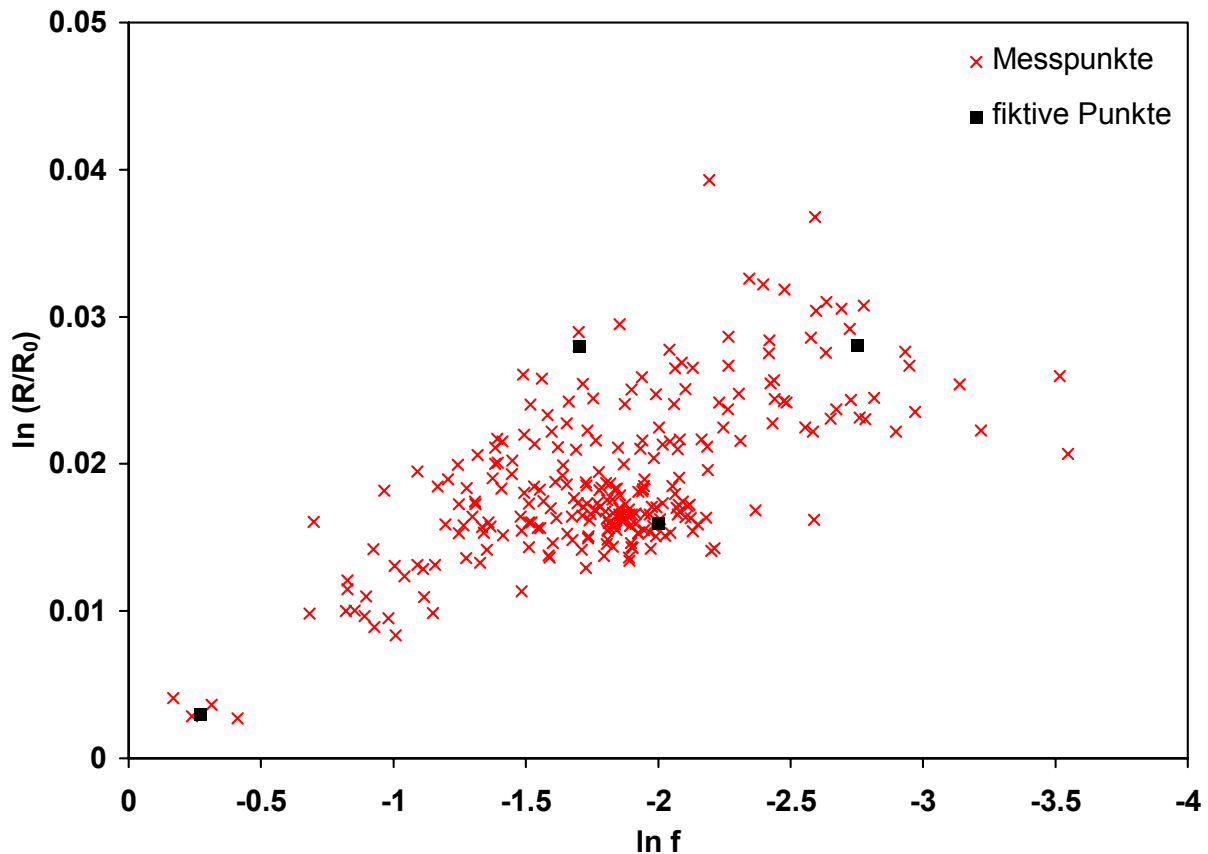


Abb. 6.5: Rayleigh-Diagramm der Konzentrationen und der $^{13}\text{CH}_4/^{12}\text{CH}_4$ -Verhältnisse im Arabischen Meer der Fahrten SO117 und SO119 (262 Proben) sowie vier fiktive Punkte

In dem Diagramm (Abb. 6.5) sind vier fiktive Punkte dargestellt, die im Folgenden dazu dienen die Prozesse der Oxidation, der Produktion, der turbulenten Diffusion und des Wasser-Luft-Austausches im Untersuchungsgebiet zu veranschaulichen. Die fiktiven Punkte sind Beispiele für hohe Konzentrationen mit niedrigen $\delta^{13}\text{CH}_4$ -Werten wie an der Station EPT in 80–150 und 600 m Tiefe, für mittlere Konzentrationen mit hohen $\delta^{13}\text{CH}_4$ -Werten und für niedrige Konzentrationen mit hohen $\delta^{13}\text{CH}_4$ -Werten, wie sie typisch in Wassertiefen unterhalb von 200 m sind, sowie für mittlere Konzentrationen mit mittleren $\delta^{13}\text{CH}_4$ -Werten wie im Oberflächenwasser.

Die Entwicklung der vier fiktiven Punkte im Rayleigh-Diagramm durch die bakterielle Oxidation ist in Abbildung 6.6 dargestellt. Die in Labor- und Feldstudien ermittelten Fraktionierungsfaktoren der bakteriellen Oxidation betragen im aeroben Milieu von Süßwassern und Böden für k_{12}/k_{13} 1,003–1,037 (SILVERMAN and OYAME, 1968; BARKER and FRITZ, 1981; COLEMAN *et al.*, 1981; TYLER *et al.*, 1994; BERGAMASHI and HARRIS, 1995; HAPPELL *et al.*, 1995; BERGAMASHI, 1997;

REEBURGH *et al.*, 1997). Bisher liegen leider keine Studien der Fraktionierung bei der bakteriellen Oxidation im aeroben marinen Milieu vor.

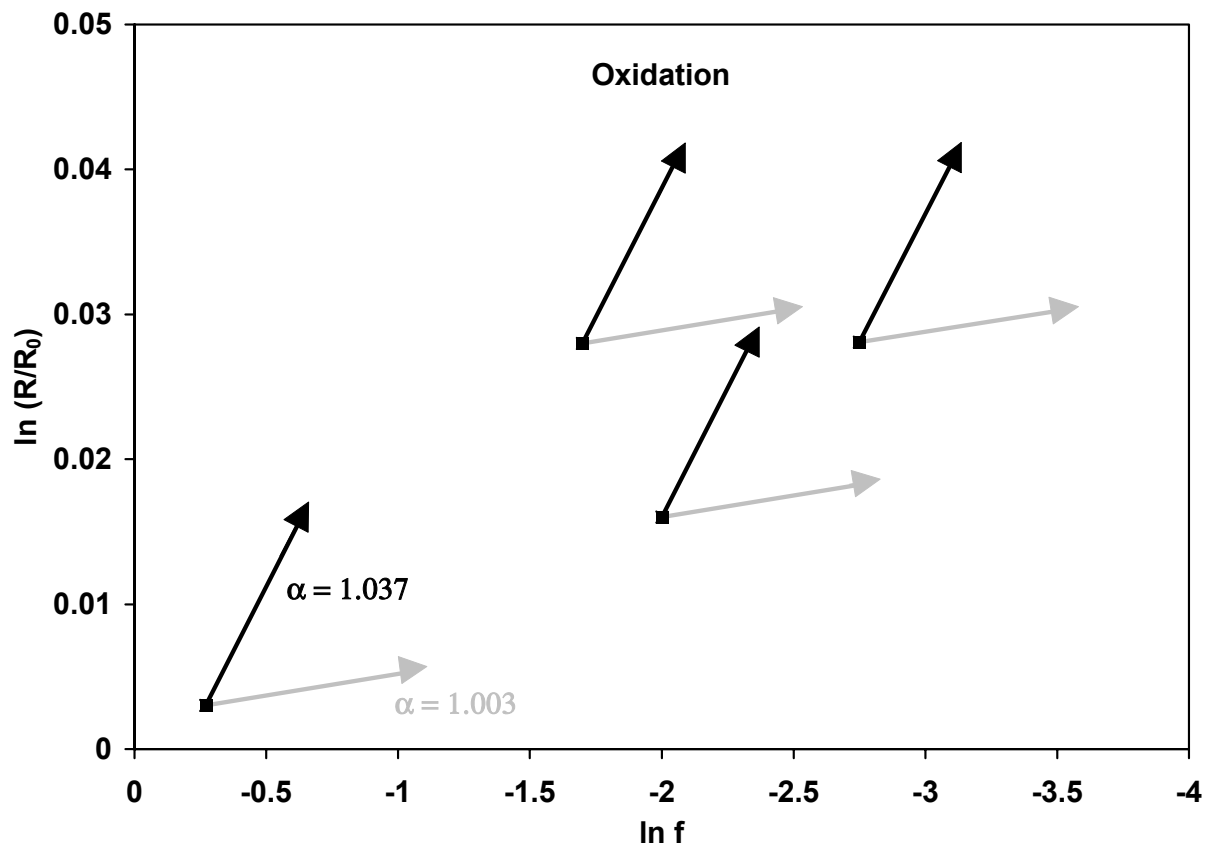


Abb. 6.6: Entwicklung der Konzentrationen und der $^{13}\text{CH}_4/^{12}\text{CH}_4$ -Verhältnisse des im Wasser verbleibenden Methans bei einer reinen Oxidation mit den Fraktionierungsfaktoren $\alpha = 1,003$ (graue Linie) und $\alpha = 1,037$ (schwarze Linie)

Der Fraktionierungsfaktor von 1,003 verursacht eine flache Verschiebung der Punkte zu niedrigeren Konzentrationen und leicht erhöhten $\delta^{13}\text{CH}_4$ -Werten des im Wasser verbleibenden Methans. Eine stärkere Fraktionierung von bis zu 1,037 führt bei entsprechender Konzentrationsabnahme zu einer stärkeren Zunahme des $\delta^{13}\text{CH}_4$ -Wertes.

Die Auswirkungen einer reinen Produktion auf die vier fiktiven Punkte zeigen einen nicht linearen Verlauf einer Verschiebung zu höheren Konzentrationen und niedrigeren $\delta^{13}\text{CH}_4$ -Werten des im Wasser gelösten Methans (Abb. 6.7). Je niedriger der $\delta^{13}\text{CH}_4$ -Wert des neu gebildeten Methans ist, desto stärker sinkt der $\delta^{13}\text{CH}_4$ -Wert im Wasser.

Aus dem negativsten $\delta^{13}\text{CH}_4$ -Wert von ca. -60‰ vor der Küste Pakistans (FABER *et al.*, 1994a) und dem niedrigsten $\delta^{13}\text{CH}_4$ -Wert von -57,4‰ aus dem Untersuchungsgebiet lässt sich der maximale $\delta^{13}\text{CH}_4$ -Wert von -60‰ für die Methanproduktion im Arabischen Meer annehmen.

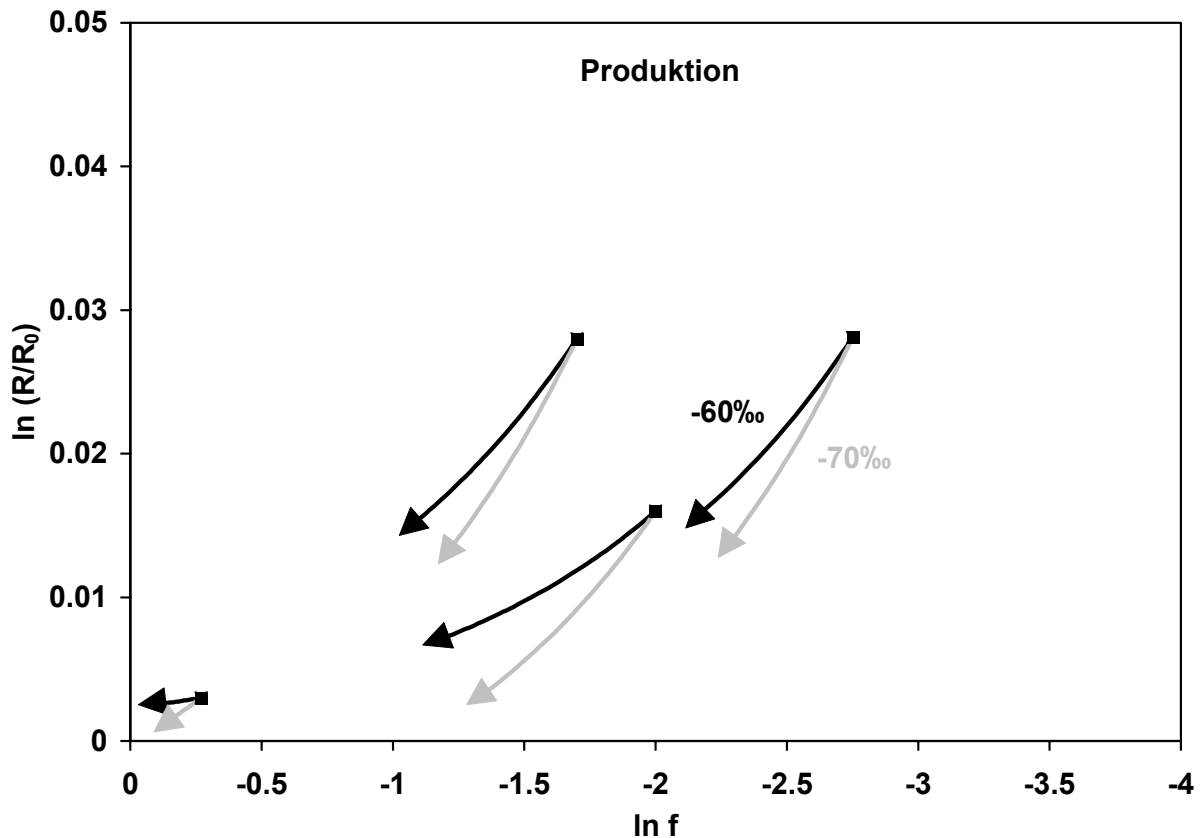


Abb. 6.7: Entwicklung der Konzentrationen und der $^{13}\text{CH}_4/^{12}\text{CH}_4$ -Verhältnisse des im Wasser gelösten Methans bei einer reinen Produktion mit $\delta^{13}\text{CH}_4$ -Werten von -60‰ (schwarze Linie) und -70‰ (graue Linie)

Der minimale $\delta^{13}\text{CH}_4$ -Wert ist nur schwer abzuschätzen. Wenn die Acetatfermentation zu 70% und die CO_2 -Reduktion zu 30% an dem Gesamtprozess beteiligt sind und die Acetatfermentation minimale $\delta^{13}\text{CH}_4$ -Werte von -60‰ sowie die CO_2 -Reduktion minimale $\delta^{13}\text{CH}_4$ -Wert von -93‰ liefert, ergibt sich ein minimaler $\delta^{13}\text{CH}_4$ -Wert von -70‰.

Die turbulente Diffusion zwischen zwei Wasserschichten entspricht einer Mischungskurve der beiden Konzentrationen und der $\delta^{13}\text{CH}_4$ -Werte (Abb. 6.8). Als Beispiele dienen hier der fiktive Punkt mit der höchsten Konzentration und dem niedrigsten $\delta^{13}\text{CH}_4$ -Wert sowie der fiktive Punkt mit der niedrigsten Konzentration und dem höchsten $\delta^{13}\text{CH}_4$ -Wert. Der Verlauf ist wie bei der Produktion und im Gegensatz zur Oxidation nicht linear. Die hier nicht dargestellten Verläufe der turbulenten Diffusion zwischen allen vier fiktiven Punkten entsprechen der abgebildeten Kurve.

Der Kontakt eines Wasserkörpers mit der Atmosphäre führt zu einem Austausch von Methan zwischen dem Wasser und der Luft. Bei einem reinen atmosphärischen Austausch streben die Methankonzentration und die Kohlenstoffisotopensignatur im Wasser auf die mit der Atmosphäre im Gleichgewicht stehende Konzentration und die mit der Atmosphäre im Gleichgewicht stehende Isotopensignatur zu (Abb. 6.9). Ist das Wasser hinsichtlich der Atmosphäre übersättigt, sinkt die Konzentration im Wasser bis minimal zum Gleichgewicht (siehe auch Abb. 5.4). Eine Untersättigung hinsichtlich der Atmosphäre führt zu einem Anstieg der Konzentration bis maximal zum Gleichgewicht. Die Isotopensignaturen verhalten sich beim Austausch mit der Atmosphäre entsprechend den Konzentrationen.

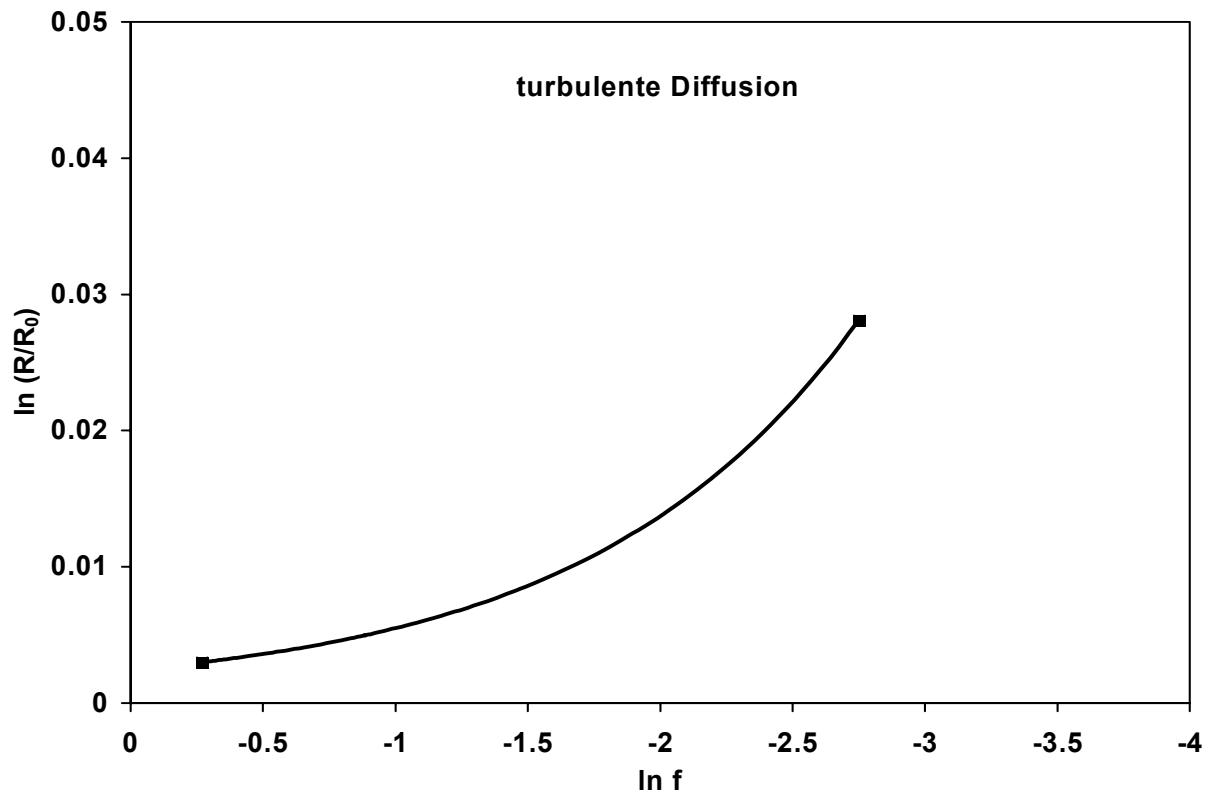


Abb. 6.8: Verlauf der Konzentrationen und der $^{13}\text{CH}_4/^{12}\text{CH}_4$ -Verhältnisse der turbulenten Diffusion zwischen zwei Wasserschichten

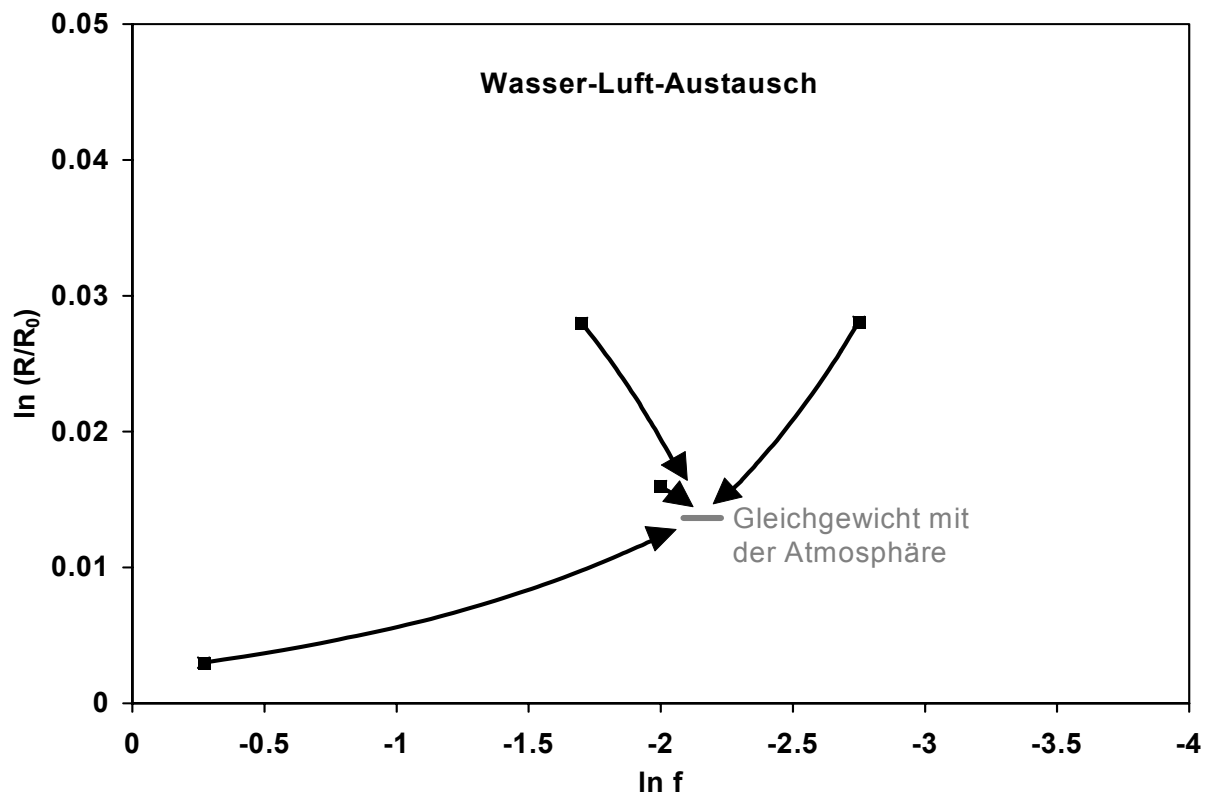


Abb. 6.9: Entwicklung der Konzentrationen und der $^{13}\text{CH}_4/^{12}\text{CH}_4$ -Verhältnisse des im Wasser gelösten Methans bei einem reinen Wasser-Luft-Austausch. Als graue Linie ist das mit der Atmosphäre im Gleichgewicht stehende Wasser dargestellt.

Der $\delta^{13}\text{CH}_4$ -Wert des Gleichgewichts hinsichtlich der Atmosphäre beträgt $-47,08\text{‰}$ (graue Linie). Die Gleichgewichtskonzentration hinsichtlich der Atmosphäre liegen zwischen 1,72 und 1,98 nM je nach den klimatischen Bedingungen sowie den etwas unterschiedlichen atmosphärischen Konzentrationen während der Reisen SO117 und SO119.

Jeder Messpunkt in dem Rayleigh-Diagramm (Abb. 6.5) ist durch einen oder mehrere Prozesse beeinflusst worden. Eine Differenzierung der Messpunkte in Proben aus den Wassertiefen > 80 m und < 80 m zeigt eine deutliche Verlagerung der Messpunkte aus den Wassertiefen < 80 m in die Richtung des Gleichgewichts mit der Atmosphäre (Abb. 6.10). Das Wasser aus geringen Wassertiefen stand aktuell zur Probennahme oder zu Zeiten der Vertiefung der Deckschicht auf mindestens 80 m (SW Monsun und/oder NE Monsun) im Kontakt mit der Atmosphäre, und das gelöste Methan unterlag dem Prozess des Wasser-Luft-Austausches. Die Tiefe der obersten, gut durchmischten Wasserschicht (die Untergrenze ist die erste Tiefe, bei der die Wassertemperatur um 1°C kälter als an der Wasseroberfläche ist) beträgt zu den Zeiten der Monsune im Arabischen Meer 80 bis maximal 110 m (RAO *et al.*, 1986; DICKEY *et al.*, 1998; MADHUPRATAP *et al.*, 2001).

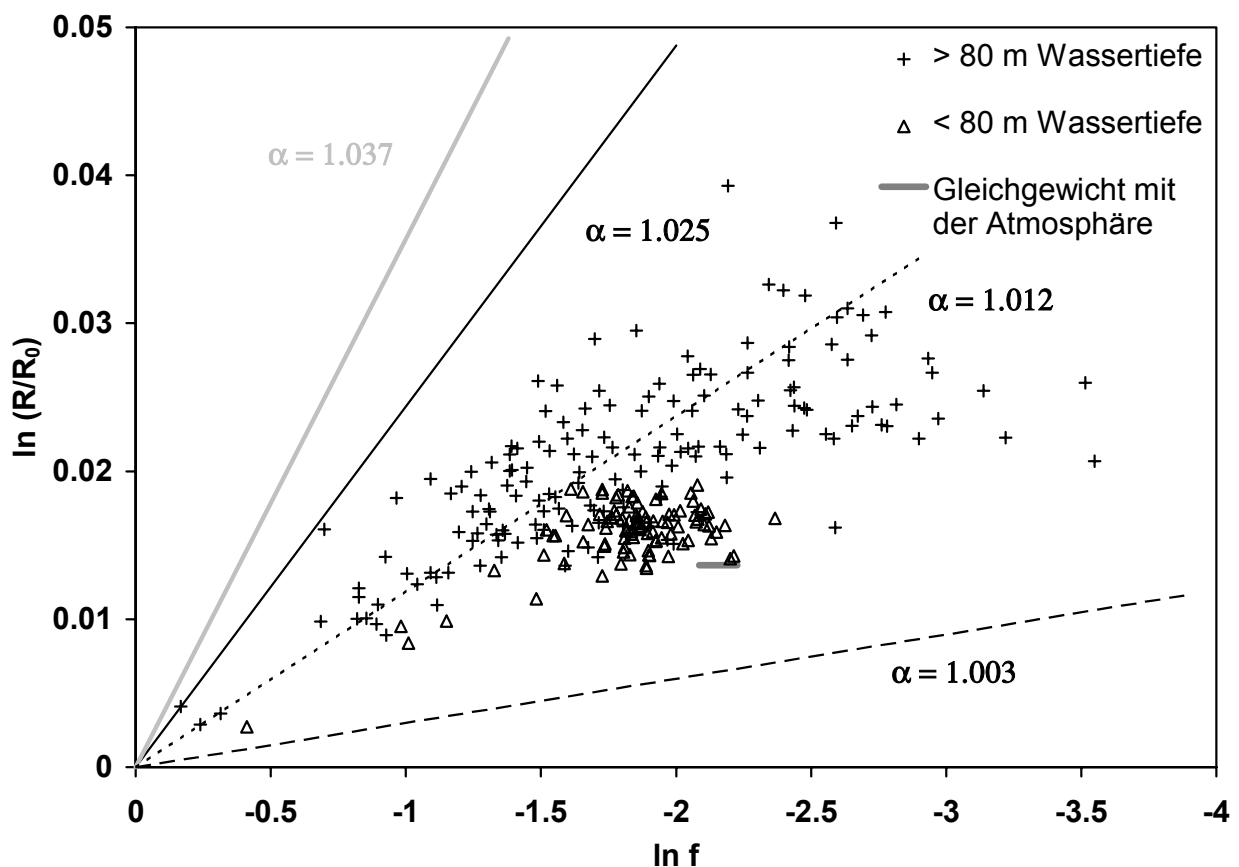


Abb. 6.10: Rayleigh-Diagramm der Konzentration und des $^{13}\text{CH}_4/^{12}\text{CH}_4$ -Verhältnisses im Arabischen Meer aus den Wassertiefen > 80 m und < 80 m; Entwicklung der Konzentration und des $^{13}\text{CH}_4/^{12}\text{CH}_4$ -Verhältnisses des im Wasser verbleibenden Methans bei einer reinen Oxidation mit den Fraktionierungsfaktoren $\alpha = 1,003$ (gestrichelte Linie), $\alpha = 1,012$ (gepunktete Linie), $\alpha = 1,025$ (schwarze Linie) und $\alpha = 1,037$ (graue Linie)

Keiner der Messpunkte in Abbildung 6.10 liegt unterhalb der gestrichelten Linie, die den Verlauf der Entwicklung der Konzentration und der Isotopensignatur des im Wasser verbleibenden Methans bei einer reinen Oxidation mit dem Fraktionierungsfaktor $\alpha = 1,003$ beschreibt. Mit diesem Fraktionierungsfaktor kann kein Messpunkt durch eine reine Oxidation erklärt werden.

Eine Kombination aus der Oxidation mit dem α von 1,003 und der Produktion (Abb. 6.7) würde sich vom Ursprung (Punkt 0;0) unterhalb der gestrichelten Linie in der Abbildung 6.10 entwickeln. Eine Kombination aus der Oxidation mit dem α von 1,003 und dem Wasser-Luft-Austausch würde Messpunkte erbringen, die zwischen dem Vektor des Wasser-Luft-Austausches (Abb. 6.9) und der gestrichelten Linie in der Abbildung 6.10 lägen. Die turbulente Diffusion kann nur Konzentrationen und Isotopensignaturen erzeugen, die entsprechend der Abbildung 6.8 zwischen zwei Punkten liegen. Demnach kann auch die Kombination aus der Oxidation mit dem α von 1,003 und der turbulenten Diffusion keinen der Messpunkte erklären. Aus den oben genannten Gründen ist der angenommene Fraktionierungsfaktor der Oxidation von $\alpha = 1,003$ deutlich zu niedrig, um die Messergebnisse im Arabischen Meer unter Beteiligung dieser Methanoxidation zu beschreiben.

Ein Fraktionierungsfaktor der Oxidation von $\alpha = 1,012$ (gepunktete Linie) könnte alle Messpunkte aus den Wassertiefen < 80 m in Abbildung 6.10 mit einer Kombination dieser Oxidation und/oder der Produktion und/oder dem Wasser-Luft-Austausch und/oder der turbulenten Diffusion belegen. Der Teil der Messpunkte aus den Wassertiefen > 80 m, die oberhalb der gepunkteten Linie liegen, könnte mit diesem Fraktionierungsfaktor nicht dargestellt werden.

Der geringste Fraktionierungsfaktor, mit dem alle Messpunkte bei einem für das Arabische Meer vorausgesetzten homogenen Fraktionierungsfaktor entstanden sein könnten, ist $\alpha = 1,025$ (schwarze Linie). Alle Messpunkte könnten einer Kombination aus der Oxidation mit einem α von 1,025 und/oder der Produktion und/oder dem Wasser-Luft-Austausch und/oder der turbulenten Diffusion entstammen. Der maximale Fraktionierungsfaktor von $\alpha = 1,037$ (graue Linie) kann zwar keinen der Messpunkte durch alleinige Oxidation erklären. Aber die Kombination mit den Prozessen der Produktion und/oder dem Wasser-Luft-Austausch und/oder der turbulenten Diffusion lässt jeden der Messpunkte darstellen.

Bei hohen Konzentrationen und Kohlenstoffisotopensignaturen nahe den Werten der Produktion kann die Kombination aus Produktion und Oxidation, bezogen auf die Konzentration, zu relativ hohen $\delta^{13}\text{CH}_4$ -Werten führen (Abb. 6.7) und damit einen erhöhten Fraktionierungsfaktor für die Oxidation im Rayleigh-Diagramm andeuten. Diese Überschätzung des Fraktionierungsfaktors ist allerdings nur bei sehr wenigen Werten in Abbildung 6.10 möglich, so dass dieses Phänomen für die hier vorliegenden Daten vernachlässigt werden kann.

Der maximale Fraktionierungsfaktor bei der bakteriellen Methanoxidation lautet gemäß SILVERMAN und OYAME (1968) 1,037. Der minimale Fraktionierungsfaktor kann aus den oben genannten Gründen für die Methanoxidation im Arabischen Meer höchstens 1,025 betragen.

6.2.4 Modell zur Methanbilanzierung im Arabischen Meer

Für eine Methanbilanzierung im Arabischen Meer wird ein Schnitt entlang des 65. Längengrades zwischen den Stationen EPT und 7°N ausgewählt (siehe Abb. 5.1). Die Grundlage des Modells bilden die Messergebnisse von den Reisen SO117 und SO119, da dort sowohl die Methankonzentrationen als auch die Signaturen der stabilen Kohlenstoffisotope des Methans vorliegen. Ein wichtiger Aspekt für die Gültigkeit der folgenden Methanbilanzierung ist die großräumige Stabilität der Verteilung der Konzentrationen und der Kohlenstoffisotopensignaturen (Kap. 6.2.1).

Die kleinräumige Variabilität der Verteilung der Konzentrationen und der Kohlenstoffisotopensignaturen (Kap. 5.2, 5.3 und 6.2.2) kann aufgrund des Messnetzes und des auf einen Gitterpunktab-

standes von $1 \times 1^\circ$ ausgelegten ozeanographischen Modells von MAIER-REIMER nicht berücksichtigt werden. Die Stationen EPT, NAST, CAST, SAST und 7°N (Abb. 5.1) gelten hier als repräsentativ für das nördliche und zentrale Arabische Meer. Die vertikale Wassersäule wird aufgrund des Messnetzes und der Ergebnisse (Kap. 5) in drei repräsentative Schichten eingeteilt: die oberste, mit der Atmosphäre im Kontakt stehende Schicht von 0-80 m, die Schicht von 120-150 m, in der die Maximalkonzentrationen und die geringsten $\delta^{13}\text{CH}_4$ -Werte auftreten, sowie die darunter liegende Schicht von 200-800 m. Die obere Schicht wird bis in 80 m Tiefe zusammengefasst, weil dies die minimale Durchmischungstiefe zu den Zeiten der Monsune ist (RAO *et al.*, 1989; DICKEY *et al.*, 1998).

Der horizontale Transport kann wegen der Auswahl der Stationen nur in der Nord-Süd-Richtung berücksichtigt werden. Die Transportdauer zwischen den Stationen beträgt je nach Tiefe und Position einige Wochen bis zu einigen Jahren. Daher werden für die Methanbilanzierung jährliche Mittelwerte der Konzentrationen und der Kohlenstoffisotopensignaturen gebildet (Tabelle A4 im Anhang) und Ergebnisse aus der Literatur für die Berechnung des Wasser-Luft-Austausches während der Monsune hinzugezogen.

Zu der Jahreszeit der Reisen SO117 im März 1997 und SO119 im Mai 1997 betrug die maximale Tiefe der gut durchmischten Oberflächenschicht ca. 30 m. Die Strömungsgeschwindigkeiten sind in dieser Schicht zwischen März und Mai so hoch (Tabelle A4 im Anhang), dass die Transportdauer zwischen den ausgewählten Stationen nur wenige Wochen beträgt. Daher wird für den Zeitraum des Intermonsuns im Frühjahr eine gesonderte Methanbilanz der oberen 30 m der Wassersäule aufgestellt.

Die Bestimmung des Wasser-Luft-Austausches erfolgt nach den in Kapitel 4.6 und 6.2.2 gemachten Angaben, mit einer Ausnahme. Für die Methanbilanzierung werden nicht die aktuell auf den Reisen erfassten Windgeschwindigkeiten, sondern die monatlichen, mittleren Windgeschwindigkeiten zwischen 1986 und 1995 verwendet (RIXEN *et al.*, 1996; RIXEN, pers. Mitt.).

Die Berechnung der vertikalen turbulenten Diffusion bzw. des vertikalen, turbulenten, diffusiven Flusses (im Folgenden vertikaler Fluss genannt) zwischen zwei Wasserschichten ist in Kapitel 6.2.2 dargestellt. Um den vertikalen Fluss zwischen zwei Wasserschichten zwischen zwei Stationen zu bestimmen, muss die mittlere Konzentrationsdifferenz der betrachteten Wasserschichten zwischen den Stationen errechnet werden.

Berechnung des vertikalen Flusses zwischen zwei Stationen zwischen zwei Wasserschichten

Die Ermittlung des vertikalen Flusses zwischen zwei Stationen zwischen zwei Wasserschichten setzt die Berechnung der Konzentrationen zwischen den beiden Stationen in den beiden Wasserschichten voraus. Die grundsätzliche Abnahme der Konzentrationen von Norden nach Süden zeigt z.B. in der Schicht des Methanmaximums zwischen 120 und 150 m Tiefe (Abb. 5.2 bis 5.4) einen nicht linearen Verlauf (Abb. 6.11). In erster Näherung entspricht der Konzentrationsverlauf einer exponentiellen Regression. Diese Funktion der Konzentration kann nicht über die gesamte Länge des ausgewählten Schnittes zwischen den Stationen EPT und 7°N angewendet werden, da z.B. die Konzentrationen an der Station 7°N gegenüber den Konzentrationen an der Station SAST ansteigen (Tab. A4 im Anhang). Daher wird der Verlauf der Konzentration zwischen zwei Stationen nach den entsprechenden Exponentialfunktionen berechnet.

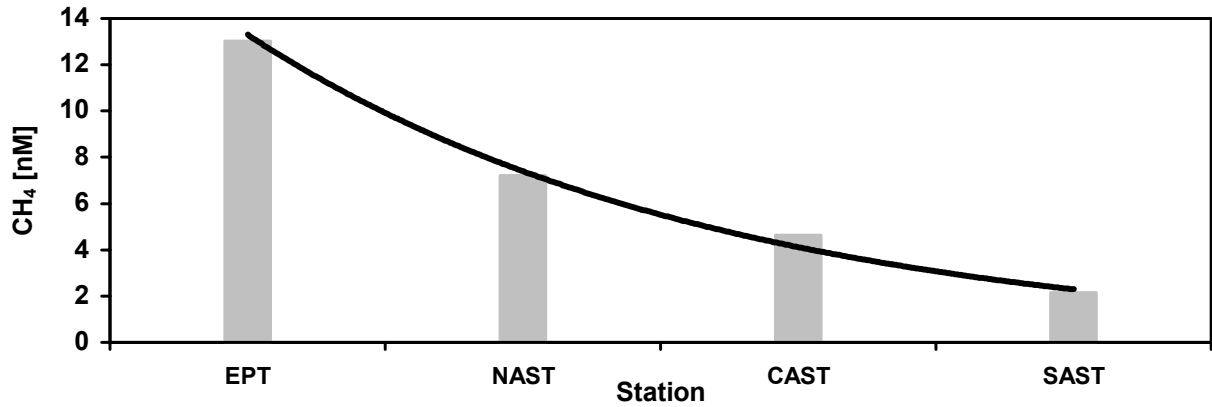


Abb. 6.11: Mittlere Methankonzentrationen der Stationen EPT, NAST, CAST und SAST in 120–150 m Wassertiefe und die exponentielle Regression (schwarze Linie)

Der Verlauf der Konzentration zwischen zwei Stationen ist in erster Näherung eine Exponentialfunktion der Form

$$\begin{aligned} K_1(s) &= m e^{as} \\ K_2(s) &= n e^{bs} \end{aligned}$$

$K_1(s)$, $K_2(s)$: Konzentration in Schicht 1 bzw. 2 in Abhängigkeit von s ,

m , n : Konzentration in Schicht 1 bzw. 2 an der Station A,

a , b : Steigung [$a = \ln(K_{1 \text{ StationB}} / K_{1 \text{ StationA}})/s$, $b = \ln(K_{2 \text{ StationB}} / K_{2 \text{ StationA}})/s$],

s : Entfernung zwischen den Stationen A und B.

Die Konzentrationsdifferenz an einem beliebigen Punkt x zwischen den Stationen A und B zwischen zwei betrachteten Wasserschichten ist die Subtraktion zweier Exponentialfunktionen.

$$\Delta K(x) = m e^{ax} - n e^{bx}$$

Die mittlere Konzentrationsdifferenz zwischen zwei Wasserschichten für die Strecke s von Station A zu Station B ist die Differenz der Integrale der beiden Exponentialfunktionen geteilt durch die Strecke s zwischen den Stationen A und B.

$$\bar{\Delta K} = [\int_0^s \Delta K(s) ds] / s = 1/s [\int_0^s m e^{as} ds - \int_0^s n e^{bs} ds] = 1/s [m/a (e^{as} - 1) - n/b (e^{bs} - 1)]$$

Das mittlere $^{13}\text{CH}_4/^{12}\text{CH}_4$ -Verhältnis des vertikalen Flusses ließ sich nicht wie die mittlere Konzentrationsdifferenz über die Differenz von Integralen ermitteln. Daher wird ersatzweise eine schrittweise Annäherung angewendet.

Die Strecke zwischen den Stationen A und B wird in Teilstrecken von je 5 km aufgeteilt, und für jede Teilstrecke x die Konzentrationen $K_1(x)$ und $K_2(x)$ der beiden betrachteten Wasserschichten mit Hilfe der oben genannten Exponentialfunktionen berechnet. Daneben werden für jede Teilstrecke die $^{13}\text{CH}_4/^{12}\text{CH}_4$ -Verhältnisse R_{X1} und R_{X2} des Methans in den beiden Wasserschichten ermittelt. Dazu wird für jede Teilstrecke das $^{13}\text{CH}_4/^{12}\text{CH}_4$ -Verhältnis R_X mit Hilfe der Rayleigh-Gleichung berechnet nach

$$\begin{aligned} R_{X1} &= (K_1(x)/m)^{(1/\alpha - 1)} R_{01} \\ R_{X2} &= (K_2(x)/n)^{(1/\beta - 1)} R_{02} \end{aligned}$$

R_{X1}, R_{X2} : $^{13}\text{CH}_4/^{12}\text{CH}_4$ -Verhältnis an der Teilstrecke x in Schicht 1 bzw. 2,

R_{01}, R_{02} : $^{13}\text{CH}_4/^{12}\text{CH}_4$ -Verhältnis an der Station A in Schicht 1 bzw. 2,

$\alpha = 1/(a + 1)$, $\beta = 1/(b + 1)$.

Aus den Isotopenverhältnissen R_{X1} und R_{X2} und den Konzentrationen K_1 und K_2 werden die Konzentrationsdifferenzen $\Delta^{12}\text{CH}_4$ und $\Delta^{13}\text{CH}_4$ ermittelt.

$$\begin{aligned}\Delta^{12}\text{CH}_4(x) &= [K_1(x)/R_{X1} R_{\text{Std}} + 1] - [K_2(x)/R_{X2} R_{\text{Std}} + 1] \\ \Delta^{13}\text{CH}_4(x) &= [K_1(x) R_{X1} R_{\text{Std}}/(R_{X1} R_{\text{Std}} + 1)] - [K_2(x) R_{X2} R_{\text{Std}}/(R_{X2} R_{\text{Std}} + 1)]\end{aligned}$$

Aus allen errechneten $\Delta^{12}\text{CH}_4(x)$ und $\Delta^{13}\text{CH}_4(x)$ für die Strecke A-B werden die Mittelwerte gebildet und das $^{13}\text{CH}_4/^{12}\text{CH}_4$ -Verhältnis des vertikalen Flusses aus den Mittelwerten berechnet.

$$R_F = \bar{\Delta}^{13}\text{CH}_4/\bar{\Delta}^{12}\text{CH}_4$$

Die Prozesse des vertikalen und horizontalen Methantransportes sowie des Wasser-Luft-Austausches können nun quantifiziert werden. Für eine Bilanzierung des Methanhaushaltes im Ozean fehlt die quantitative Bestimmung der Methanoxidation und der Methanproduktion, die mit dem nachfolgenden Modell erreicht werden kann.

Berechnungsgrundlage zur Methanbilanzierung

Unter der Voraussetzung, dass eine betrachtete Wassermenge einer definierten Wasserschicht an der Station A durch den horizontalen Transport in einer von der Strömungsgeschwindigkeit abhängigen Zeit zu der Station B gelangt, lässt sich folgende Gleichung für die Methanbilanz aufstellen:

$$Q_B = Q_A + \text{Pr} - \text{Ox} - F \quad (1)$$

Q_A : Menge des Methans in betrachteter Wasserschicht an der Station A,

Q_B : Menge des Methans in betrachteter Wasserschicht an der Station B,

Pr: Menge des durch Produktion gebildeten Methans in betrachteter Wasserschicht,

Ox: Menge des durch Oxidation verbrauchten Methans in betrachteter Wasserschicht,

F: vertikaler Fluss von Methan in die darüber und darunter liegende Wasserschicht; F ist negativ, wenn der vertikale Fluss Methan aus der betrachteten Schicht entfernt. F ist positiv, wenn durch den vertikalen Fluss Methan in die betrachtete Schicht eingetragen wird. Für die Oberflächenschicht ist der vertikale Fluss von Methan nach oder von oben der Austausch mit der Atmosphäre.

Aus Gleichung 1 folgt:

$$-\Delta Q = \text{Pr} - \text{Ox} - F \quad (2)$$

$-\Delta Q$: Differenz zwischen der Menge des Methans an der Station A und an der Station B in der Zeit t, $Q_B - Q_A = -\Delta Q$; ΔQ ist negativ, wenn die Methanmenge an der Station A größer als an der Station B ist. ΔQ ist positiv, wenn die Methanmenge an der Station A kleiner als an der Station B ist.

Die Terme Pr und Ox können als Vielfaches oder Anteile von ΔQ als a ΔQ und b ΔQ formuliert werden:

$$-\Delta Q = a \Delta Q - b \Delta Q - F \quad (3)$$

$$b = a + 1 - F/\Delta Q \quad (4)$$

Die Gleichung 4 ist ohne eine zweite Gleichung mit den Variablen a und b nicht lösbar. Allein die Kenntnis über die Veränderung der Konzentration zwischen zwei Messpunkten reicht nicht aus, um die Methanproduktion und -oxidation zu berechnen. Da die oben genannten Prozesse neben der Konzentration auch die Signatur der stabilen Kohlenstoffisotope beeinflussen, kann diese zweite Gleichung mit Hilfe der Kohlenstoffisotopensignaturen aufgestellt werden:

$$Q_B R_B = Q_A R_A + Pr R_{Pr} - Ox R_{Ox} - F R_F \quad (5)$$

R_A : $^{13}\text{CH}_4/^{12}\text{CH}_4$ -Verhältnis der Methanmenge an der Station A,

R_B : $^{13}\text{CH}_4/^{12}\text{CH}_4$ -Verhältnis der Methanmenge an der Station B,

R_{Pr} : $^{13}\text{CH}_4/^{12}\text{CH}_4$ -Verhältnis der Methanogenese,

R_{Ox} : $^{13}\text{CH}_4/^{12}\text{CH}_4$ -Verhältnis der Methanoxidation,

R_F : $^{13}\text{CH}_4/^{12}\text{CH}_4$ -Verhältnis des vertikalen Flusses.

Analog zu den Gleichungen 2 bis 4 folgt:

$$-\Delta Q R_{\Delta Q} = Pr R_{Pr} - Ox R_{Ox} - F R_F \quad (6)$$

$$-\Delta Q R_{\Delta Q} = a \Delta Q R_{Pr} - b \Delta Q R_{Ox} - F R_F \quad (7)$$

$$-R_{\Delta Q} = a R_{Pr} - b R_{Ox} - F/\Delta Q R_F \quad (8)$$

$R_{\Delta Q}$: $^{13}\text{CH}_4/^{12}\text{CH}_4$ -Verhältnis der Differenz zwischen der Menge des Methans an der Station A und der Station B; $Q_B R_B - Q_A R_A = -\Delta Q R_{\Delta Q}$.

Nun kann die Lösung für b aus Gleichung 4 in Gleichung 8 eingesetzt werden:

$$-R_{\Delta Q} = a R_{Pr} - (a + 1 - F/\Delta Q) R_{Ox} - F/\Delta Q R_F \quad (9)$$

Nach der Variablen a aufgelöst ergibt sich folgende Lösung für a:

$$a = (F/\Delta Q R_F - R_{\Delta Q} + (1 - F/\Delta Q) R_{Ox}) / (R_{Pr} - R_{Ox}) \quad (10)$$

Jetzt lassen sich die Methanproduktion und -oxidation mit $Pr = a \Delta Q$ bzw. $Ox = b \Delta Q$ mit den Gleichungen 4 und 10 errechnen. Zu beachten sind die sich verändernden Vorzeichen für ΔQ und F je nach den Ausgangsvoraussetzungen (Gleichungen 1 und 2).

Methanbilanz in den oberen 30 m der Wassersäule im Frühjahrsintermonsun

Zur Zeit des Intermonsuns im Frühjahr liegen die Methankonzentrationen in den oberen 30 m der Wassersäule an den Stationen EPT, NAST, CAST, SAST und 7°N oberhalb des atmosphärischen Gleichgewichtes (Kap. 5.6, Tab. A3 im Anhang). Es zeigt sich ein dynamisches System mit höheren Konzentrationen im Norden als im Süden mit einer starken Nord-Süd-Komponente des horizontalen Transportes (Abb. 6.12). Die $\delta^{13}\text{CH}_4$ -Werte verhalten sich nahezu analog zu den Konzentrationen. Das Methan im Norden ist relativ leicht und wird nach Süden bis zur Station SAST hin schwerer. Von der Station SAST nach 7°N wird das Methan wieder etwas leichter und auch die Konzentrationen steigen etwas an. Die angegebenen Konzentrationen und $\delta^{13}\text{CH}_4$ -Werte sind Mittelwerte der Daten aus den oberen 30 m der Wassersäule der Reisen SO117 und SO119 im Frühjahr 1997.

Die Maßeinheit der Raten des vertikalen Flusses, der Oxidation und der Produktion lautet $\mu\text{mol m}^{-3}\text{a}^{-1}$ statt wie oft $\mu\text{mol m}^{-2}\text{a}^{-1}$, wegen der besseren Vergleichbarkeit der Raten zwischen den unterschiedlichen Tiefenstufen.

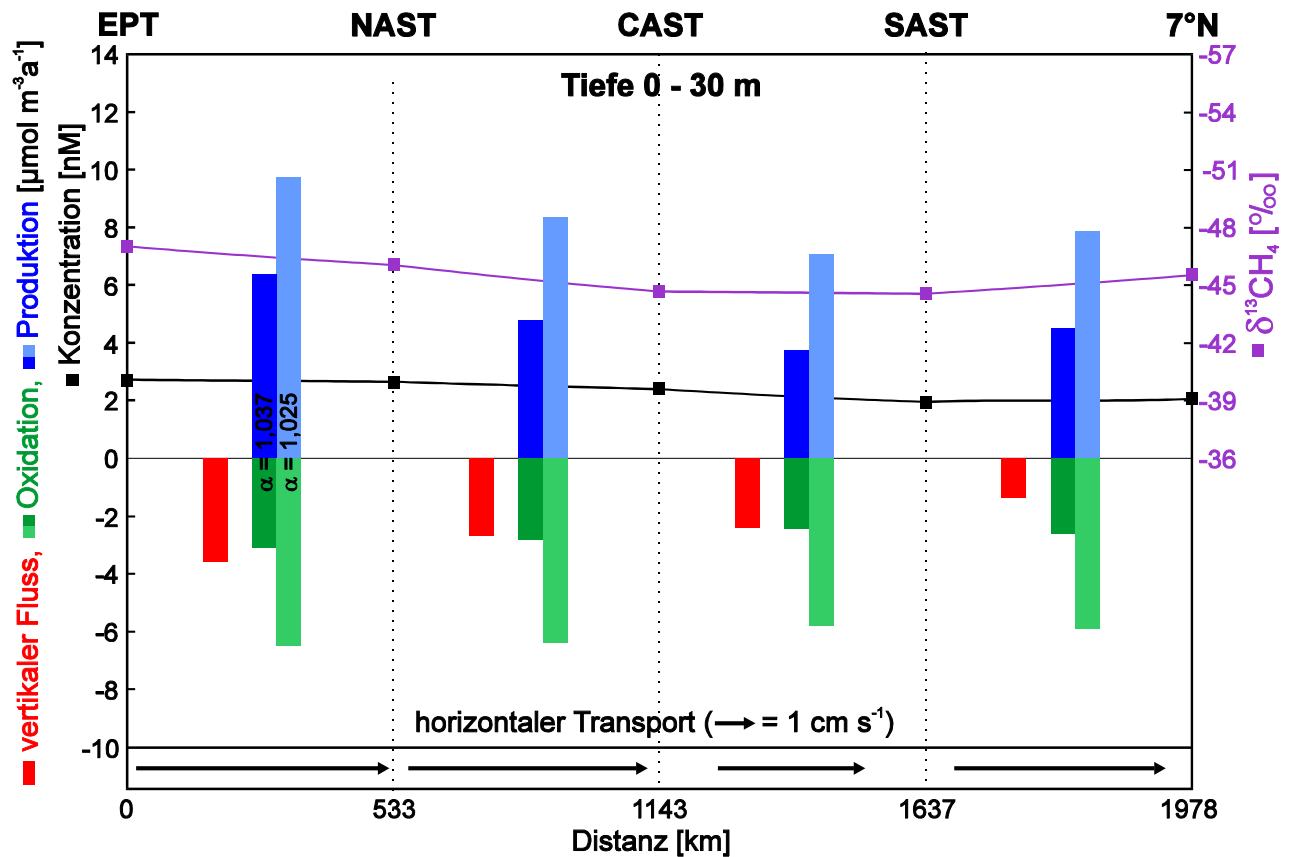


Abb. 6.12: Mittlere Konzentrationen (schwarz) und Kohlenstoffisotopensignaturen (violett) von Methan an den Stationen EPT, NAST, CAST, SAST und 7°N, die berechneten Raten des vertikalen Flusses (rot), der Oxidation (grün) und der Produktion (blau) sowie des horizontalen Nord-Süd-Transportes zwischen den Stationen in 0–30 m Wassertiefe während des Intermonsuns im Frühjahr. Die dunkelblauen und dunkelgrünen Balken geben die berechneten Produktions- und Oxidationsraten mit einem Fraktionierungsfaktor α von 1,037 wieder. Die hellblauen und hellgrünen Balken stehen für eine Berechnung mit dem α von 1,025.

Aus den Konzentrationen, den $\delta^{13}\text{CH}_4$ -Werten, den horizontalen Nord-Süd-Strömungsgeschwindigkeiten von $3,60\text{--}6,20 \text{ cm s}^{-1}$ und den Distanzen zwischen den Stationen (Abb. 6.12) ergeben sich die in den Gleichungen 2 und 6 vorgestellten Raten der Änderung der Methanmenge (ΔQ) und der Änderung der Kohlenstoffisotopensignaturen ($R_{\Delta Q}$) zwischen den Stationen in der durch den horizontalen Transport vorgegebenen Zeit. Die Dauer des zwischen März und Mai gemittelten, südwärts gerichteten Transportes zwischen den Stationen EPT, NAST, CAST, SAST und 7°N beträgt nach dem Modell von MAIER-REIMER 76–159 Tage, und liegt damit im Zeitfenster des Frühjahrsintermonsuns von bis zu fünf Monaten.

Der zwischen den Stationen errechnete vertikale Fluss ist die Summe aus dem Wasser-Luft-Austausch und dem vertikalen Eintrag aus der darunter liegenden Schicht, die stets höhere Konzentrationen als die oberste Schicht aufweist. Der resultierende Verlust von Methan aus den oberen 30 m der Wassersäule hat als Ursache den erheblich größeren Verlust durch den Wasser-Luft-Austausch gegenüber dem Eintrag aus der tieferen Schicht und ist daher als negativer Wert in Abbildung 6.12 angegeben. Der vertikale Fluss ist, wie die Konzentration, im Norden am höchsten und sinkt nach Süden hin ab.

Die sich aus den Gleichungen 4 und 10 ergebenden Produktions- und Oxidationsraten in der Abbildung 6.12 basieren auf der Annahme, dass die Methanbildung isotopisch homogen mit einem

$\delta^{13}\text{CH}_4$ -Wert von -60‰ ist und dass der Fraktionierungsfaktor α bei der Methanoxidation zwischen 1,037 und 1,025 liegt (Kap. 6.2.3). Die Oxidationsraten sind als negative Werte angegeben, da sie einen Verbrauch von Methan im Meerwasser darstellen. Die sich in der Abbildung 6.12 gegenüberstehenden dunkleren Balken für die Produktions- und Oxidationsraten ergeben sich aus einem Fraktionierungsfaktor bei der Oxidation von 1,037, die direkt daneben stehenden, etwas helleren Balken aus einem α von 1,025. Das heißt, je niedriger die angenommene Fraktionierung bei der Methanoxidation ist, desto größer sind die Produktions- und Oxidationsraten. Die dunklen und hellen Balken stellen die minimalen und maximalen Raten der Produktion und der Oxidation dar.

Sowohl die Produktions- als auch die Oxidationsraten sind im Norden am höchsten und nehmen nach Süden bis zur Station SAST hin ab. Die Produktion gleicht den Verlust durch die Oxidation und den vertikalen Fluss nicht aus, d.h. die Summe aus der Oxidation und dem vertikalen Fluss ist höher als die Produktion. Dies erklärt sich durch den horizontalen Transport nach Süden und die nach Süden abnehmenden Konzentrationen. Zwischen den Stationen SAST und 7°N steigt die Konzentration an, und demzufolge ist die Produktion höher als die Summe aus der Oxidation und dem vertikalen Fluss. Die Produktion ist hier auch leicht erhöht gegenüber der Berechnung zwischen den Stationen CAST und SAST.

Aus den von DEANGELIS und LEE (1994) ermittelten Methanproduktionsraten von $4\text{--}20\text{ pmol Methan Copepode}^{-1}\text{ Tag}^{-1}$ und den von KIDWAI und AMJAD (2000) sowie von MADHUPRATAP *et al.* (2001) festgestellten Copepodenabundanzen von $23\text{--}14726\text{ Copepoden m}^{-3}$ im gut durchmischten oberen Wasserkörper ergeben sich Produktionsraten von $0,03\text{--}107,5\text{ }\mu\text{mol m}^{-3}\text{a}^{-1}$. Das vorliegenden Modell kann diese Spanne über nahezu vier Größenordnungen deutlich eingrenzen. Die relativ geringe Schwankungsbreite der Produktionsraten von $3,8\text{--}9,8\text{ }\mu\text{mol m}^{-3}\text{a}^{-1}$ ist stark von dem gewählten Fraktionierungsfaktor α der Oxidation abhängig. Die regionalen Unterschiede zwischen den höheren Werten im Norden zu den geringeren im Süden decken sich weitgehend mit den Beobachtungen der Zooplanktonverteilung im Arabischen Meer (Kap. 6.2.2).

Bemerkenswert ist die Tatsache, dass schon die minimalen Oxidationsraten mit einem α von 1,037 dieselbe Größenordnung wie die Flussraten erreichen und nach Süden hin die minimalen Oxidationsraten die vertikalen Flussraten sogar um bis zu dem 1,9fachen übersteigen. Dies steht im klaren Widerspruch zu der in Kapitel 6.2.2 genannten These, dass die Oxidation im oberen Wasserkörper gegenüber dem Wasser-Luft-Austausch zu vernachlässigen sei. Die maximalen Oxidationsraten mit dem α von 1,025 sind sogar um bis zu 4,4 Mal höher als die berechneten Flussraten.

Die Oxidationsraten von $2,5\text{--}6,5\text{ }\mu\text{mol m}^{-3}\text{a}^{-1}$ entsprechen einem Methanverbrauch von $0,3\text{--}0,8\%$ des verfügbaren Methans pro Tag. Diese Angabe stimmt gut mit dem Ergebnis von $0,02\text{--}1,4\%$ von MADHUPRATAP *et al.* (2001) überein. Die Umsatzzeit ist damit wesentlich geringer als bisher angenommen (Kap. 6.2.2, Tabelle 6.2). Sie beträgt, je nach angewendetem Fraktionierungsfaktor, $0,33\text{--}0,88$ Jahre für die oberen 30 m der Wassersäule. Addiert man als verbrauchenden Prozess noch den Verlust von Methan in die Atmosphäre zur Oxidation hinzu, gelangt man zu Umsatzzeiten von $0,23\text{--}0,45$ Jahren. Das heißt, die Prozesse der Oxidation und des Wasser-Luft-Austausches würden unter den Bedingungen des Frühjahrsintermonsuns das gesamte Inventar des Methans in den oberen 30 m der Wassersäule in $84\text{--}164$ Tagen verbrauchen.

Methanbilanz in den Wasserschichten 0–80 m, 120–150 m und 200–800 m

Für die Jahresbilanz in der gut durchmischten Oberflächenschicht wurden die oberen 80 m der Wassersäule ausgewählt, weil dies die minimale Durchmischungstiefe während der Monsune ist (RAO *et al.*, 1989; DICKEY *et al.*, 1998). Die Messergebnisse der Konzentrationen und Kohlenstoffisotopensignaturen aus den oberen 80 m wurden zu je einem Wert pro Station zusammengefasst.

Die Konzentrationen liegen oberhalb des atmosphärischen Gleichgewichtes und sind im Norden an der Station EPT mit 5,7 nM am höchsten (Abb. 6.13). Sie sinken nach Süden bis zur Station SAST hin ab und steigen an der Station 7°N leicht an. Die Signaturen der Kohlenstoffisotope verhalten sich ähnlich wie die Konzentrationen. Die negativsten $\delta^{13}\text{CH}_4$ -Werte treten an der Station EPT auf. Nach Süden hin wird das Methan bis zur Station SAST schwerer und ist an der Station 7°N wieder etwas leichter.

Im Gegensatz zur Betrachtung der Schicht von 0–30 m Tiefe im Frühjahr (Abb. 6.12) ist der ganzjährig gemittelte horizontale Transport in 0–80 m Tiefe (Abb. 6.13) nicht überall südwärts gerichtet. Zwischen den Stationen EPT und NAST ist er sehr langsam und nordwärts gerichtet. Insgesamt ist die ganzjährig gemittelte Strömungsgeschwindigkeit in dieser Schicht deutlich geringer als in 0–30 m Tiefe im Frühjahr. Die Transportdauer beträgt zwischen den Stationen EPT und NAST 21,1 Jahre und zwischen NAST, CAST, SAST und 7°N 0,28–0,93 Jahre.

Um den ganzjährigen Wasser-Luft-Austausch zu quantifizieren, müssen zusätzlich zu den erfassten Methanemissionen zur Zeit der Intermonsune die Methanemissionen aus dem Arabischen Meer in die Atmosphäre während der Monsune berücksichtigt werden. Während des ca. zweieinhalbmonatigen NE-Monsuns beträgt die durchschnittliche Methanübersättigung hinsichtlich der Atmosphäre 138% (PATRA *et al.*, 1998). Für die Zeit des ca. fünfmonatigen SW-Monsuns beträgt die Übersättigung in der Nähe der Stationen NAST, CAST, SAST und 7°N 129–197% (UPSTILL-GODDARD *et al.*, 1999). Die Übersättigung an der Station EPT während des SW-Monsuns ist nach FABER *et al.* (1994a) auf 295% abgeschätzt worden. Aus diesen Abschätzungen und den eigenen Berechnungen für die Zeit der Intermonsune sowie dem Methaneintrag aus der Schicht von 120–150 m Tiefe resultieren die in Abbildung 6.13 dargestellten vertikalen Flüsse in 0–80 m Tiefe. Sie sind im Norden zwischen den Stationen EPT und NAST am stärksten und werden nach Süden hin schwächer. Sie sind insgesamt deutlich höher als die vertikalen Flüsse der vorher betrachteten Schicht von 0–30 m Tiefe zur Zeit des Frühjahrsintermonsuns (Abb. 6.12).

Die angegebenen Produktions- und Oxidationsraten basieren wie in 0–30 m Tiefe (Abb. 6.12) auf der Annahme, dass die Methanbildung isotopisch homogen mit einem $\delta^{13}\text{CH}_4$ -Wert von -60‰ ist und dass der Fraktionierungsfaktor α bei der Methanoxidation zwischen 1,037 und 1,025 liegt (Kap. 6.2.3).

Die durchschnittlichen, ganzjährigen, mit einem Fraktionierungsfaktor α von 1,037 berechneten Produktionsraten zeigen in 0–80 m Tiefe (Abb. 6.13) den gleichen Trend wie in 0–30 m Tiefe (Abb. 6.12) zur Zeit des Frühjahrsintermonsuns mit hohen Raten im Norden und der niedrigsten zwischen den Stationen CAST und SAST. Die mit einem α von 1,025 berechneten Produktionsraten zeigen diesen Trend nicht. Sie sind recht einheitlich auf hohem Niveau mit 11,7–13,2 $\mu\text{mol m}^{-3}\text{a}^{-1}$. Dies könnte als Hinweis auf einen hohen Fraktionierungsfaktor angesehen werden, da die Methanproduktion aufgrund der höheren Zooplanktonabundanzen im Norden (Kap. 6.2.2) höher sein sollte als im Süden.

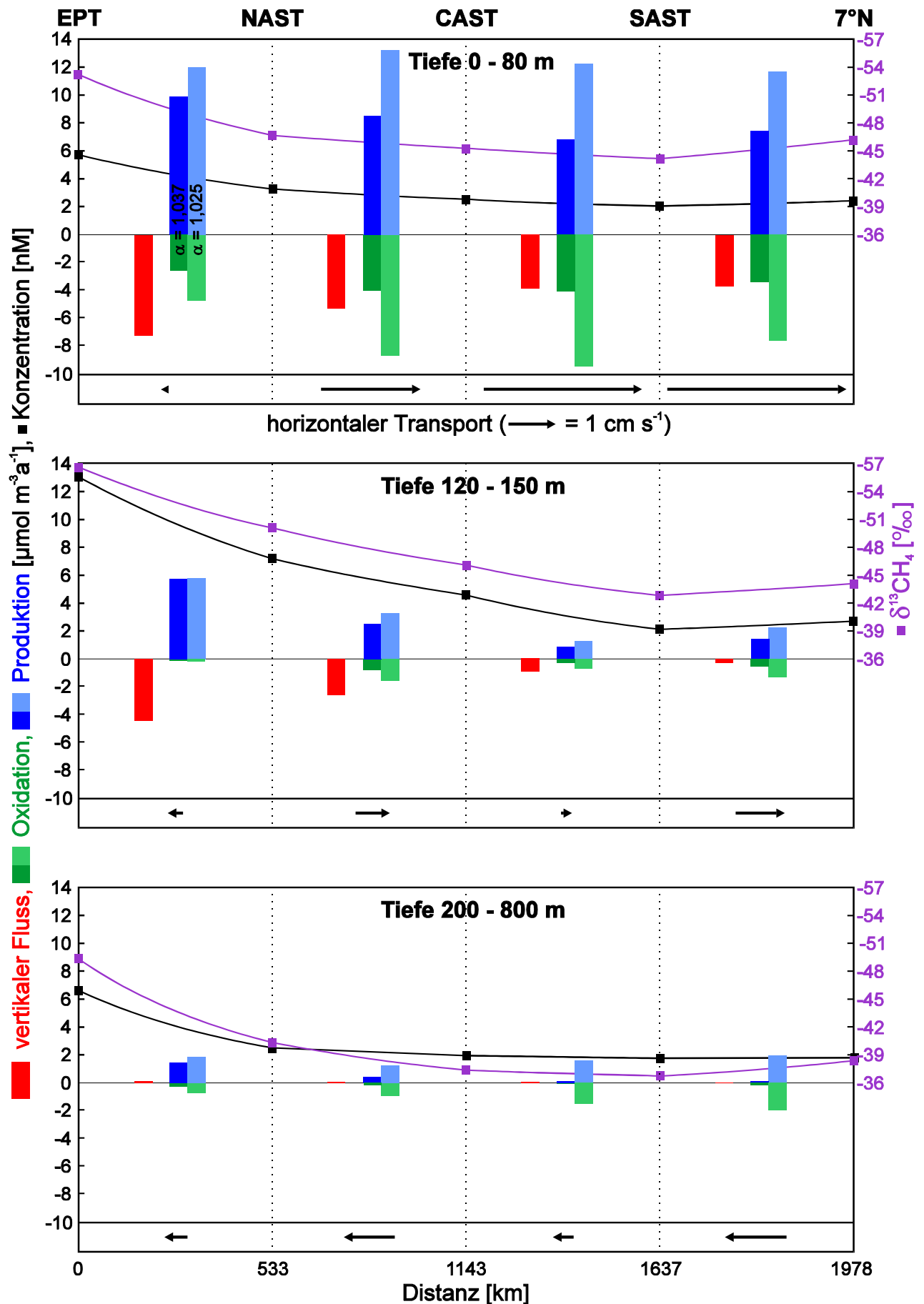


Abb. 6.13: Mittlere jährliche Konzentrationen (schwarz) und Kohlenstoffisotopensignaturen (violett) von Methan an den Stationen EPT, NAST, CAST, SAST und 7°N, die berechneten

jährlichen Raten des vertikalen Flusses (rot), der Oxidation (grün) und der Produktion (blau) sowie des horizontalen Nord-Süd-Transportes zwischen den Stationen in den Tiefenstufen 0–80 m, 120–150 m und 200–800 m. Die dunkleren und helleren Balken in blau und grün entsprechen den Angaben in Abbildung 6.12.

Die mit dem α von 1,037 berechneten Oxidationsraten liegen in demselben Bereich wie die vertikalen Flussraten. Lediglich zwischen den Stationen EPT und NAST ist die Oxidationsrate deutlich niedriger als die Rate des vertikalen Flusses. Die Ursache für die niedrige Oxidationsrate liegt in dem hohen Fluss in die Atmosphäre von $650 \mu\text{mol m}^{-2}\text{a}^{-1}$ an der Station EPT, der an dieser Stelle möglicherweise wegen der unsicheren Bestimmung des Wasser-Luft-Austausches während des SW-Monsuns überschätzt ist. Die mit dem α von 1,025 ermittelten Oxidationsraten sind z.T. mehr als doppelt so hoch wie die mit dem α von 1,037 berechneten. Es lässt sich keine Abhängigkeit von der Methankonzentration erkennen. Wie schon in Kapitel 6.2.2 erwähnt besteht kein direkter Zusammenhang zwischen der Konzentration und der Oxidationsrate.

Die sich aus den Oxidationsraten und Konzentrationen ergebenden Umsatzzeiten betragen für die ganzjährige Betrachtung der oberen 80 m der Wassersäule zwischen 0,24 und 1,68 Jahre. Die Umsatzzeit von 1,68 Jahren gilt zwischen den Stationen EPT und NAST für die minimale Oxidationsrate von $2,6 \mu\text{mol m}^{-3}\text{a}^{-1}$ mit dem α von 1,037. Sie resultiert aus dem starken vertikalen Fluss und dem nach Norden gerichteten Transport mit dem starken Konzentrationsanstieg zwischen den Stationen NAST und EPT. Alle anderen Umsatzzeiten liegen in demselben Bereich wie in der Schicht von 0–30 m Tiefe im Frühjahrsintermonsun.

Die höchsten Konzentrationen und niedrigsten $\delta^{13}\text{CH}_4$ -Werte traten nahezu an allen Stationen des Untersuchungsgebietes in 120 und 150 m Tiefe auf (Kap. 5.2 und 5.3). Die Messergebnisse aus diesen beiden Tiefen wurden zu je einem Wert pro Station gemittelt. Die höchsten Konzentrationen dieser Tiefenstufe treten, wie auch in der Oberflächenschicht, im Norden an der Station EPT auf (Abb. 6.13) und sinken nach Süden bis zur Station SAST hin ab. Dort ist die Konzentration nur noch geringfügig höher als in 0–80 m Tiefe. An der Station 7°N steigt die Konzentration in 120–150 m Tiefe stärker an als in 0–80 m Tiefe.

Die Kohlenstoffisotopensignaturen verhalten sich in 120–150 m Tiefe wie auch in der Oberflächenschicht entsprechend den Konzentrationen. An der Station EPT waren die geringsten $\delta^{13}\text{CH}_4$ -Werte des gesamten Untersuchungsgebietes zu beobachten. Das Methan wird nach Süden hin schwerer und wird an der Station 7°N wieder etwas leichter.

Der ganzjährig gemittelte horizontale Transport in 120–150 m Tiefe ist deutlich langsamer als in 0–80 m Tiefe. Er ist wie in 0–80 m Tiefe zwischen den Stationen EPT und NAST nordwärts und zwischen den Stationen NAST, CAST, SAST und 7°N südwärts gerichtet. Die Transportdauer zwischen den Stationen beträgt 1,05–7,12 Jahre.

Der vertikale Fluss ist in der Tiefenstufe von 120–150 m die Summe aus dem Verlust von Methan in die Oberflächenschicht und in die Tiefenschicht von 200–800 m. Er ist in dieser Tiefenstufe zwischen den Stationen EPT und NAST am stärksten und erreicht hier wegen des starken Konzentrationsgradienten nach oben und unten dieselbe Größenordnung wie die vertikalen Flüsse in 0–80 m Tiefe, die hauptsächlich durch den Wasser-Luft-Austausch geprägt sind. Nach Süden hin nimmt der vertikale Fluss deutlich ab und erreicht zwischen den Stationen SAST und 7°N nur noch $0,37 \mu\text{mol m}^{-3}\text{a}^{-1}$.

Die berechneten Produktionsraten sind in 120–150 m Tiefe trotz der hohen Konzentrationen erheblich niedriger als in der Oberflächenschicht. Der Grund dafür ist hauptsächlich der deutlich niedrigere vertikale Fluss in 120–150 m Tiefe gegenüber dem durch den hohen Wasser-Luft-Austausch verursachten Verlust von Methan aus der Oberflächenschicht. Das Modell bestätigt damit die Vermutung von KARL und TILBROOK (1994), nach der die höchsten Produktionsraten in der Oberflächenschicht und nicht in der Schicht der Maximalkonzentrationen auftreten sollten (Kap. 6.2.2). Auch die vertikale Verteilung des Zooplanktons und speziell der Copepoden zeigt die höchsten Abundanzen in der Oberflächenschicht (Kap. 6.2.2), und spricht demnach für die höchsten Produktionsraten in dieser Zone.

Innerhalb der Zone von 120–150 m Tiefe ergibt sich in der Berechnung die höchste Produktionsrate zwischen den Stationen EPT und NAST. Mit dem nach Süden geringer werdenden vertikalen Verlust von Methan sinken auch die berechneten Produktionsraten und entsprechen damit dem Trend von den nach Süden hin abnehmenden Werten der Zooplanktonbiomassen und Copepodenabundanzen (Kap. 6.2.2). Die berechneten Produktionsraten sind in dieser Zone deutlich weniger von dem gewählten Fraktionierungsfaktor α als in den anderen betrachteten Schichten abhängig. Die minimalen und maximalen Raten sind insbesondere zwischen den Stationen EPT und NAST nahezu identisch.

Die berechneten Oxidationsraten sind in 120–150 m Tiefe deutlich geringer als in 0–80 m Tiefe. Insbesondere zwischen den Stationen EPT und NAST sind sie gegenüber dem vertikalen Fluss zu vernachlässigen. Dies ist der einzige Ort in dem Modell, an dem die These, nach der die Methanoxidation nicht relevant sei, zutrifft. Die Umsatzzeit beträgt hier 46,5–76,4 Jahre, je nach dem gewählten Fraktionierungsfaktor α . Nach Süden hin steigt die Bedeutung der Oxidation gegenüber dem vertikalen Fluss erheblich. Zwischen den Stationen SAST und 7°N ist sie um das 1,6–4,1fache höher als der Verlust durch den vertikalen Fluss. Die Umsatzzeiten (vergl. Tab. 6.2) betragen zwischen den Stationen NAST bis 7°N 1,6–7,2 Jahre. Auch in dieser Zone lässt sich, wie schon in der Oberflächenschicht, kein direkter Zusammenhang zwischen der Konzentration und der Oxidationsrate erkennen.

Die Konzentrationen und Kohlenstoffisotopensignaturen verlaufen in der Tiefenschicht von 200–800 m analog zu den darüber betrachteten Zonen. An der Station EPT treten die höchsten Konzentrationen und niedrigsten $\delta^{13}\text{CH}_4$ -Werte auf. Nach Süden nehmen die Konzentrationen ab und das Methan wird isotopisch schwerer. An der Station 7°N steigt die Konzentration leicht an und der $\delta^{13}\text{CH}_4$ -Wert erniedrigt sich gegenüber den Werten an der Station SAST.

Der horizontale Transport ist überall in der Zone von 200–800 m Tiefe nordwärts gerichtet und in derselben Größenordnung wie in 120–150 m Tiefe. Die Transportdauer beträgt zwischen den Stationen 0,84–3,56 Jahre.

Der vertikale Fluss ist in 200–800 m Tiefe die Summe aus dem Eintrag aus der Zone der Maximalkonzentrationen und dem Verlust in die Tiefe. Als Berechnungsgrundlage für den vertikalen Fluss nach unten dienten die Messpunkte von 1000 m Tiefe an der Station EPT und von 1250 m Tiefe an den Stationen NAST, CAST, SAST und 7°N, die stets geringere Konzentrationen aufwiesen als der Mittelwert aus der Zone von 200–800 m Tiefe. Der vertikale Fluss ist in 200–800 m Tiefe zwischen allen Stationen gering und positiv, d.h. der Eintrag aus der Zone der Maximalkonzentrationen ist stärker als der Verlust in das Tiefenwasser.

Die minimalen Produktionsraten, die mit einem Fraktionierungsfaktor α von 1,037 berechnet wurden, sind erheblich niedriger als die entsprechenden Produktionsraten in 120–150 m Tiefe. Dieses Ergebnis stimmt mit der vertikalen Verteilung der Zooplanktonbiomasse überein, die mit der Tiefe abnimmt (KOPPELMANN and WEIKERT, 1997, 2000; WISHNER *et al.*, 1998). Die minimalen Produktionsraten in 200–800 m Tiefe zeigen, wie auch die entsprechenden Produktionsraten in den oberen Schichten, einen deutlichen Trend von höheren Raten im Norden zu geringeren im Süden.

Die maximalen Produktionsraten, die mit dem Fraktionierungsfaktor α von 1,025 berechnet wurden, sind z.T. erheblich höher als die minimalen Produktionsraten und teilweise so hoch wie die entsprechenden Raten in 120–150 m Tiefe. Dieses Ergebnis spricht für eine Überschätzung dieser Raten in 200–800 m Tiefe, die wegen der geringeren Zooplanktondichte in dieser Tiefe ebenfalls geringer sein sollten als in 120–150 m Tiefe. Dies kann als weiterer Hinweis auf einen hohen Fraktionierungsfaktor bei der Methanoxidation gewertet werden.

Die mit dem α von 1,037 berechneten Oxidationsraten sind in 200–800 m Tiefe sehr gering. Sie sind zwischen den Stationen EPT und NAST am höchsten, sinken bis zur Station SAST auf $-0,08 \mu\text{mol m}^{-3}\text{a}^{-1}$ ab und steigen zur Station 7°N hin leicht an. Sie folgen damit dem Trend der Konzentrationen in dieser Zone. Die mit dem α von 1,025 berechneten Oxidationsraten übersteigen die minimalen Oxidationsraten z.T. um ein Vielfaches und übertreffen zwischen den Stationen CAST und SAST sowie zwischen SAST und 7°N sogar die entsprechenden Oxidationsraten in 120–150 m Tiefe. Dies erscheint wegen der insgesamt geringeren biologischen Aktivität in 200–800 m Tiefe gegenüber der Zone von 120–150 m Tiefe unwahrscheinlich und könnte als weiterer Hinweis auf einen hohen Fraktionierungsfaktor angesehen werden.

Die Basis der Berechnungen der Produktions- und Oxidationsraten zwischen den Stationen EPT und NAST ist unsicherer als zwischen den anderen Stationen, weil die Abschätzung des Wasser-Luft-Austausches aufgrund der Datenlage schwieriger und weil das ozeanographische Modell von MAIER-REIMER in Küstennähe (Station EPT) ungenauer ist. Betrachtet man nur die mit dem α von 1,037 berechneten minimalen Oxidationsraten in den drei Zonen und missachtet die Ergebnisse zwischen den Stationen EPT und NAST, lassen sich Übereinstimmungen mit den minimalen Produktionsraten feststellen. Die minimalen Oxidationsraten sind, wie die minimalen Produktionsraten, in der Oberflächenschicht am höchsten und sinken mit der Tiefe ab. Auch der Trend von höheren Raten zwischen den Stationen NAST und CAST gegenüber den Raten zwischen den Stationen CAST und SAST sowie der erneute Anstieg zwischen den Stationen SAST und 7°N gilt sowohl für die minimalen Oxidationsraten als auch für die minimalen Produktionsraten in fast allen Tiefenstufen.

Ein direkter Zusammenhang zwischen den minimalen Oxidationsraten und den Konzentrationen besteht nicht, weil die Oxidationsraten in der Zone der Maximalkonzentrationen geringer sind als in der Oberflächenschicht. Aber die mit dem hohen α von 1,037 berechneten minimalen Oxidationsraten korrelieren gut mit den entsprechenden Produktionsraten. Das heißt, die höchsten Oxidationsraten treten dort auf, wo sich auch die höchsten Produktionsraten zeigen, und nicht dort, wo die höchsten Konzentrationen vorkommen.

In den Abbildungen 6.12 und 6.13 fällt auf, dass die mit den Gleichungen 4 und 10 berechneten minimalen und maximalen Oxidations- und Produktionsraten z.T. stark voneinander abweichen.

Diese Abweichungen resultieren aus dem Verlauf der Funktionen, die die Abhängigkeit der Oxidations- und Produktionsraten vom Fraktionierungsfaktor α bei der Methanoxidation beschreiben (Abb. 6.14). Die Funktionen zeigen einen exponentiellen Verlauf mit geringeren Oxidations- und Produktionsraten bei dem α von 1,037 zu höheren Raten bei dem α von 1,025.

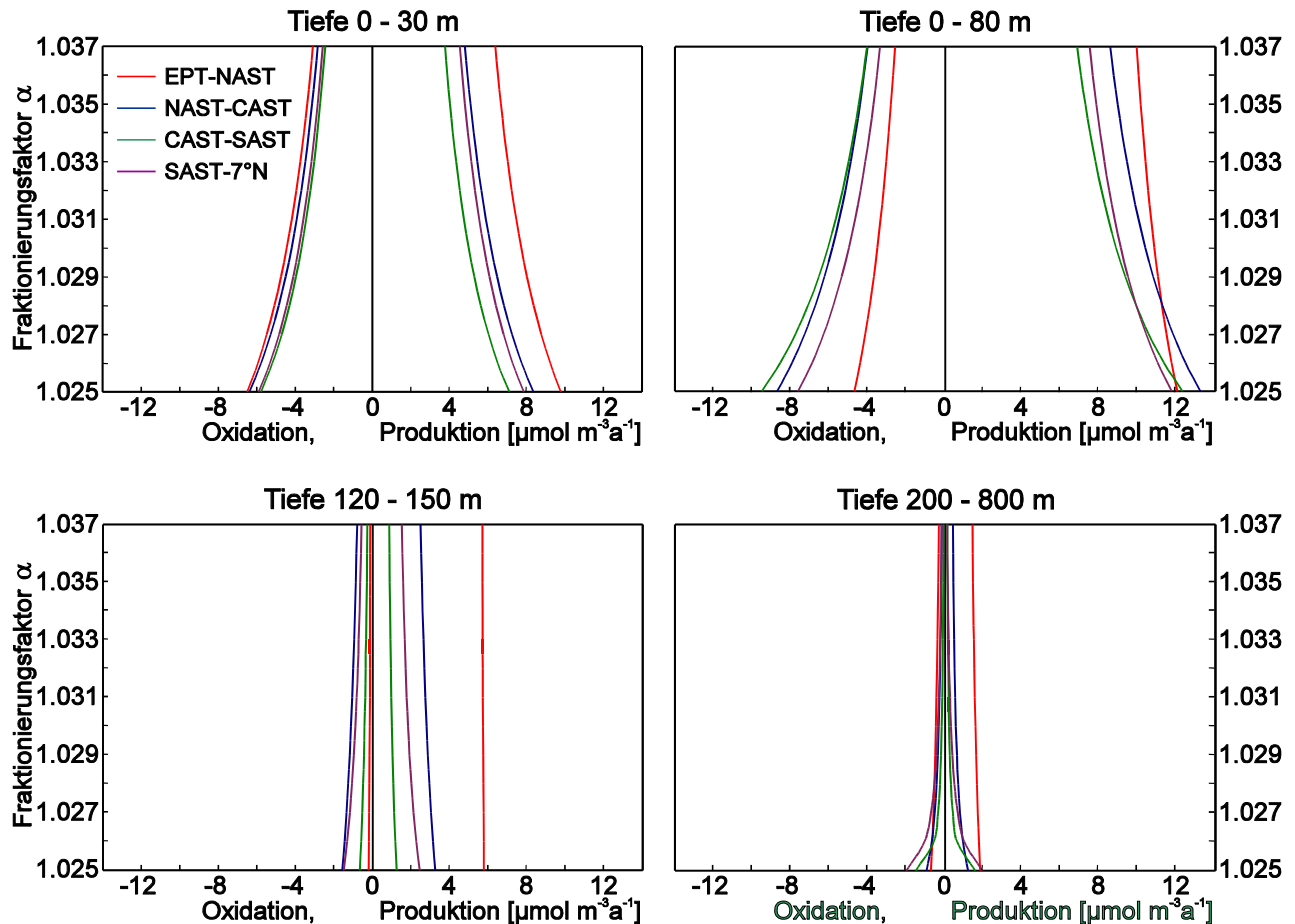


Abb. 6.14: Die berechneten Oxidations- und Produktionsraten von Methan in Abhängigkeit vom Fraktionierungsfaktor α bei der Oxidation in den Tiefenstufen 0–30 m, 0–80 m, 120–150 m und 200–800 m zwischen den Stationen EPT und NAST (rot), NAST und CAST (blau), CAST und SAST (grün) sowie SAST und 7°N (violett). Die Berechnung der Oxidations- und Produktionsraten in 0–30 m Tiefe beziehen sich auf den Frühjahrsintermonsun (siehe Abb. 6.12). Die Oxidations- und Produktionsraten in den anderen Tiefestufen sind ganzjährig gemittelte Berechnungen (siehe Abb. 6.13).

Die Krümmung der Funktionen ist in den oberen 0–30 m und 0–80 m Tiefe stärker als in 120–150 m Tiefe, wo die Funktionen nahezu senkrecht verlaufen. In der Tiefe von 200–800 m verstärkt sich die Krümmung der Funktionen ab dem α von 1,027 zum α von 1,025, so dass sich dort die größten Abweichungen der Oxidations- und Produktionsraten von den minimalen Werten mit dem α von 1,037 ergeben. Würde der anzunehmende minimale Fraktionierungsfaktor bei einem α von 1,027 liegen, wären die Abweichungen in 200–800 m Tiefe zwischen den minimalen und maximalen Oxidations- und Produktionsraten deutlich geringer (vergl. Abb. 6.13). Eine weitere Eingrenzung des Fraktionierungsfaktors α würde die Berechnungen der Oxidations- und Produktionsraten insgesamt wesentlich präzisieren.

Die wichtigsten Ergebnisse des Modells zur Bilanzierung des gelösten Methans in der Wassersäule sind

- (1) die in der Oberflächenschicht deutlich höheren Produktions- und Oxidationsraten gegenüber den Raten in der Schicht der Maximalkonzentrationen. Die jährliche Methanproduktion und -oxidation im Arabischen Meer beträgt
 - 6,8–13,2 (Produktion) bzw. 2,6–9,5 $\mu\text{mol m}^{-3}$ (Oxidation) im Tiefenbereich von 0–80 m,
 - 0,8–5,8 bzw. 0,1–1,6 $\mu\text{mol m}^{-3}$ im Tiefenbereich von 120–150 m,
 - 0,1–1,9 bzw. 0,1–2,0 $\mu\text{mol m}^{-3}$ im Tiefenbereich von 200–800 m,
- (2) die gute Übereinstimmung der Produktionsraten mit der horizontalen und vertikalen Verteilung des Zooplanktons,
- (3) die gegenüber dem vertikalen Fluss hohen Oxidationsraten in der Oberflächenschicht,
- (4) die aus der hohen Methanoxidationsrate errechnete Umsatzzeit in der Oberflächenschicht von meist deutlich weniger als einem Jahr,
- (5) die Hinweise auf einen hohen Fraktionierungsfaktor α bei der Methanoxidation,
- (6) die bessere Korrelation der Oxidationsraten mit den Produktionsraten als mit den Konzentrationen bei einem hohen α .

6.2.5 Ausblick auf die Rolle des Ozeans im globalen Methanhaushalt der Atmosphäre

Ungeachtet der Tatsache, dass die marinen Methanemissionen nur einen bescheidenen Beitrag zum globalen Methanhaushalt der Atmosphäre leisten (Kap. 4.3), stellt sich die Frage nach der Rolle des Ozeans bei einem weiteren Anstieg der atmosphärischen Methankonzentrationen. Kann der Ozean in Zukunft eine ähnliche Rolle wie im CO_2 -Haushalt spielen und auch zur Senke für atmosphärisches Methan werden?

Diese Frage wird von CICERONE und OREMLAND (1988) sowie von LAMBERT und SCHMIDT (1993) bejaht. Sie postulieren, dass bei einem weiteren Anstieg des atmosphärischen Methangehaltes der Ozean zur Senke für atmosphärisches Methan wird. Dabei fixieren LAMBERT und SCHMIDT (1993) die Konzentration des im Meerwasser gelösten Methans auf dem heutigen Niveau, wofür eine steigende interne Senkenfunktion oder eine sinkende Produktion im Ozean die Voraussetzung wäre. Da es keine Hinweise dafür gibt, dass diese Prozesse von der Methankonzentration im Meerwasser kontrolliert werden, erscheint es realistischer von einer konstanten Nettoproduktion im Oberflächenwasser des Ozeans auszugehen. Basierend auf dieser Annahme haben BANGE *et al.* (1994a) die Methanemissionen aus dem Ozean in die Atmosphäre modelliert. Die Ergebnisse dieser Untersuchung zeigen, dass die Methanemissionen auch bei einem Anstieg des atmosphärischen Methangehaltes auf dem heutigen Niveau verharren. Eine wesentliche Voraussetzung in dem Modell von BANGE *et al.* (1994a) ist die Vermutung, dass die Methanoxidation ein nicht relevanter Prozess im Oberflächenwasser des Ozeans ist.

Unter Berücksichtigung der Ergebnisse des Modells zur Methanbilanzierung im Arabischen Meer (Kap. 6.2.4), die einen erheblichen Beitrag der Methanoxidation zum Methanhaushalt im Oberflächenwasser zeigen, ergibt sich ein differenzierteres Zukunftsszenario des Wasser-Luft-Austausches.

Als Beispiel für eine vereinfachte Berechnung des Wasser-Luft-Austausches bei steigenden atmosphärischen Methankonzentrationen wird der Profilausschnitt zwischen den Stationen CAST und SAST ausgewählt. Dieser Bereich kann als repräsentativ für den oligotrophen Ozean angesehen

werden. Die Berechnung soll einen theoretischen Hinweis auf die zukünftige Rolle des Ozeans im Methanhaushalt der Atmosphäre liefern.

Die mittlere atmosphärische Methankonzentration betrug 1997 im zentralen Arabischen Meer 1,75 ppmv. Dies führt zu einer mit der Atmosphäre im Gleichgewicht stehenden Methankonzentration im Oberflächenwasser von 1,86 nM unter den gegebenen Temperatur- und Salinitätsbedingungen (Kap. 4.4). Der Wasser-Luft-Austausch lieferte im Jahresdurchschnitt $10,2 \text{ pmol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ Methan in die Atmosphäre. Bezogen auf die oberen 80 m der Wassersäule ergibt sich daraus ein Entzug von $4,01 \text{ } \mu\text{mol m}^{-3} \text{ a}^{-1}$. Dieser Betrag wird mit negativem Vorzeichen versehen, da der Wasser-Luft-Austausch dem Oberflächenwasser Methan entzieht.

Die Produktionsrate beträgt zwischen den Stationen CAST und SAST in 0–80 m Tiefe $6,84 \text{ } \mu\text{mol m}^{-3} \text{ a}^{-1}$ (Abb. 6.13). Dieser Wert ist auch bei steigendem Methangehalt in der Atmosphäre konstant, da die Produktionsrate nicht von der Methankonzentration kontrolliert wird. Der Anstieg der atmosphärischen Methankonzentrationen wird mit 0,6% pro Jahr angenommen (BRÄUNLICH *et al.*, 2001 und Kap. 4.3).

In der Berechnung der Auswirkungen des atmosphärischen Methananstieges auf die oberen 80 m der Wassersäule steigt die Konzentration im Oberflächenwasser kontinuierlich an. Daraus resultiert ein verringerter vertikaler Fluss in diese Schicht aus 120–150 m Tiefe. Der Beitrag des vertikalen Flusses aus 120–150 m Tiefe in die Oberflächenschicht ist gegenüber den Raten des Wasser-Luft-Austausches, der Produktion und der Oxidation sehr gering. Daher ist die zukünftige Konzentration in 120–150 m Tiefe mit einem konstanten Anstieg und unter Berücksichtigung eines leichten Anstieges des vertikalen Flusses in die Schicht von 200–800 m Tiefe vereinfacht berechnet.

Die zukünftige Methankonzentration in der Oberflächenschicht errechnet sich aus der vorjährigen Konzentration, der jährlichen Rate des Wasser-Luft-Austausches, dem vertikalen Fluss aus 120–150 m Tiefe, der Produktion und der Oxidation. Aus der neu berechneten Konzentration und der mit der Atmosphäre im Gleichgewicht stehenden gestiegenen Konzentration C_{eq} (Kap. 4.4) sowie den bei dieser Berechnung nicht variierenden Wetterbedingungen resultiert der Wasser-Luft-Austausch für das folgende Jahr.

Bei einer konstanten Oxidationsrate ergibt sich ein nahezu unveränderter, leicht sinkender Wasser-Luft-Austausch bei steigendem Methangehalt in der Atmosphäre (Abb. 6.15, graue Linie). Dieses Ergebnis entspricht dem Modell von BANGE *et al.* (1994a), das auf einer konstanten Nettoproduktion (Produktion - Oxidation = konstant) basiert. Die Oxidationsrate in der Abbildung 6.13 ist in dieser Berechnung um die hier nicht berücksichtigte horizontale Transportrate reduziert und beträgt $3,0 \text{ } \mu\text{mol m}^{-3} \text{ a}^{-1}$.

Die Annahme einer konstanten Oxidationsrate muss aber bei steigendem Methangehalt in der Atmosphäre in Frage gestellt werden. In dem Maße, wie die Methanabgabe aus dem Oberflächenwasser sinkt, sollte die Methanoxidation bei einer gleichbleibenden Produktion steigen. Aus der Gegenüberstellung der Produktionsrate minus der Rate des Wasser-Luft-Austausches mit der Oxidationsrate minus der Transportrate aus dem Modell zur Methanbilanzierung im Arabischen Meer (Kap. 6.2.4) ergibt sich eine Steigung von 1,05635 ([Produktion - Fluss in die Atmosphäre] * 1,05635 = Oxidation - Transport). Die mit dieser Steigung berechnete Oxidationsrate verursacht eine sinkende Abgabe von Methan aus dem Oberflächenwasser in die Atmosphäre (Abb. 6.15,

schwarze Linie). Ab einer atmosphärischen Methankonzentration von 5,88 ppmv würde der Ozean in diesem Beispiel zur Senke für atmosphärisches Methan werden. Bei einem angenommenen Anstieg von 0,6% pro Jahr wäre diese atmosphärische Konzentration in ca. 200 Jahren erreicht.

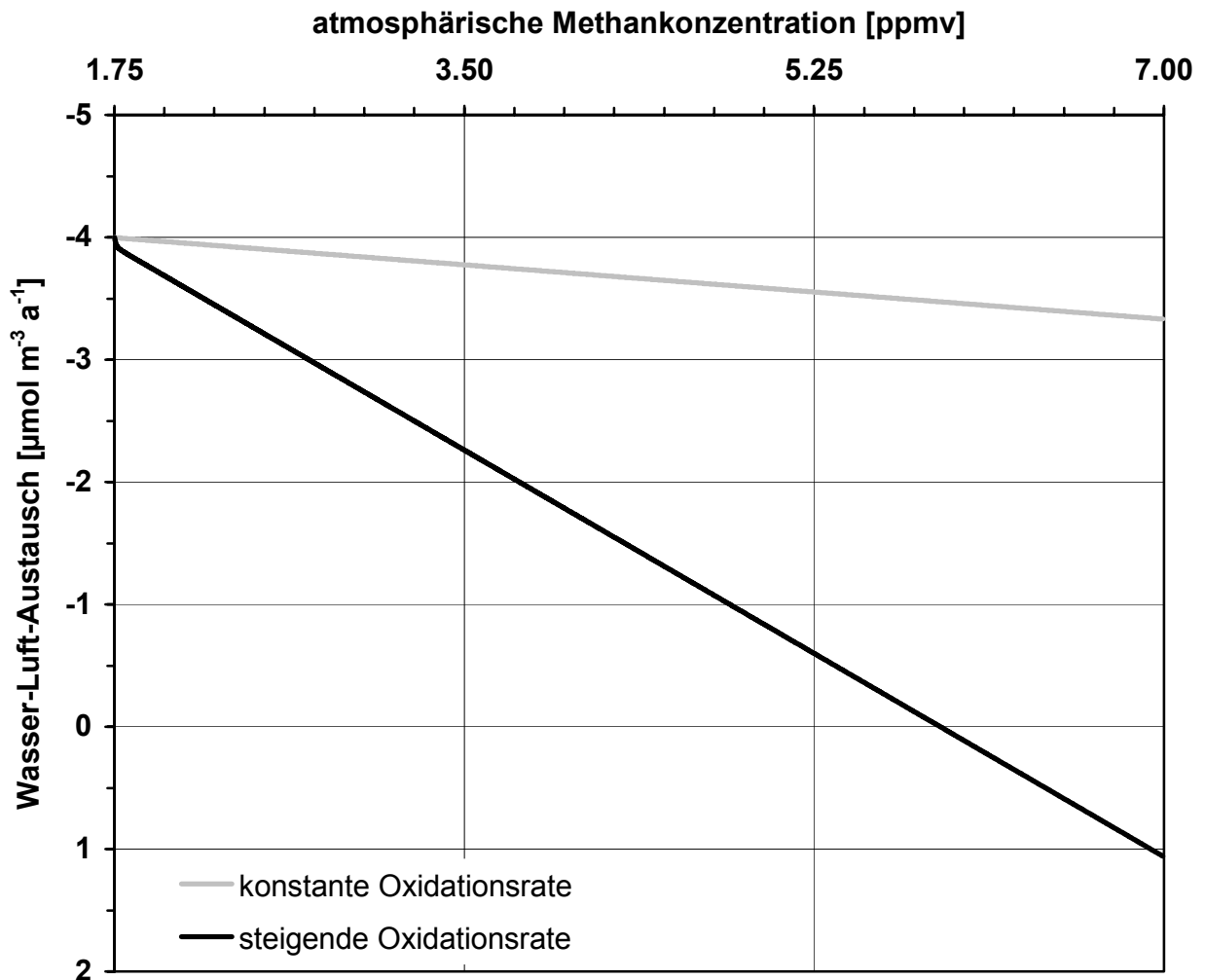


Abb. 6.15: Ergebnisse der Berechnung des zukünftigen Wasser-Luft-Austausches bei steigendem atmosphärischen Methangehalt um 0,6% pro Jahr in den oberen 80 m der Wassersäule zwischen den Stationen CAST und SAST mit konstanter Oxidationsrate (grau) und steigender Oxidationsrate (schwarz). Negative Werte bedeuten einen vertikalen Fluss von Methan in die Atmosphäre, positive Werte eine vertikalen Fluss in das Oberflächenwasser.

Da eine Verdreifachung des aktuellen atmosphärischen Methangehaltes aus heutiger Sicht wenig realistisch erscheint, muss der Ozean auch in Zukunft trotz einer relevanten Methanoxidation im Oberflächenwasser als geringe Quelle für Methan in der Atmosphäre gelten.

6.3 Ethan und Propan

6.3.1 Jahres- und tageszeitliche Variabilität der Ethan- und Propankonzentrationen

Die Ethan- und Propankonzentrationen sind insgesamt um einige Größenordnungen niedriger als die Methankonzentration und liegen z.T. unterhalb der Nachweisgrenzen (Kap. 2). Entlang der Schnitte A-B, C-D und E-F (Abb. 5.11 bis 5.13 und 5.17 bis 5.19) zeigen sie wie die Methankonzentration eine Tendenz von höheren Werten im Norden zu niedrigeren im Süden. Der Tiefenbe-

reich der Maximalkonzentrationen ist aber im Gegensatz zur Methankonzentrationsverteilung variabler.

Die sich überschneidenden Bereiche der Schnitte A-B, C-D und E-F (Abb. 5.11 bis 5.13) weisen im Norden eine deutlich geringere Tiefe der Maximalkonzentrationen von Ethan im Schnitt A-B (Ende SW-Monsun 1995) als in den Schnitten C-D und E-F (Frühjahrsintermonat 1997) auf. Nach Süden werden diese Unterschiede geringer. Bemerkenswert ist der erneute Anstieg der Ethankonzentration im Schnitt E-F (Abb. 5.13) an der Station SAST in 80 m Tiefe auf Werte, die sonst nur im Norden auftreten. Insgesamt sind die Konzentrationsgradienten des Ethans von Norden nach Süden in allen Schnitten geringer als die entsprechenden Konzentrationsgradienten von Methan.

Die Tiefe der Propan-Maxima liegt bei nur 35–80 m (Tab. 6.1) und ist im Vergleich zum Ethan weniger variabel. Auffallend ist im Schnitt A-B (Abb. 5.17) ein Maximum im Süden in 80 m Tiefe mit Konzentrationen, die denen im Norden entsprechen. Die Konzentrationen von Propan sind wie die von Ethan gleichmäßiger als die Methankonzentrationen verteilt. Die Tendenz von hohen Konzentrationen im Norden zu geringeren im Süden ist sowohl für Ethan als auch für Propan weniger deutlich als beim Methan. Es sind keine klaren saisonalen Unterschiede für die Konzentrationsverteilungen von Ethan und Propan zu erkennen.

Die in Kapitel 4.3 vorgestellten mittleren Konzentrationen von Ethan und Propan sind mit 22 pM für Ethan und weniger als 14 pM für Propan (PLASS-DÜLMER *et al.*, 1995) in den oberen 15 m der Wassersäule höher als im Untersuchungsgebiet. Im Arabischen Meer überschreiten die Ethankonzentrationen in den oberen 10 m der Wassersäule nur im Norden des Schnittes C-D (Abb. 5.18) die Grenze von 15 pM. Die Propankonzentrationen liegen in den oberen 10 m der Wassersäule des Untersuchungsgebietes in der Regel zwischen 8 und 12 pM und überschreiten diesen Bereich ebenfalls nur im Norden des Schnittes C-D (Abb. 5.18).

Die zu vier verschiedenen Tageszeiten detailliert dargestellten Ethan- und Propankonzentrationen (Abb. 5.16 und 5.22) zeigen grundsätzlich zu jeder Tageszeit ähnliche Profilverläufe. Die Abweichungen einzelner Werte einer Tiefe sind zwar z.T. erheblich, scheinen aber keiner Gesetzmäßigkeit zu folgen. Ein Teil der Abweichungen ist möglicherweise auf die niedrigen Konzentrationen und die damit verbundene schlechtere Messgenauigkeit zurückzuführen. Zum anderen könnten sie ein Abbild von ständig herrschenden Konzentrationsschwankungen in den jeweiligen Tiefenbereichen sein.

6.3.2 Abhängigkeit der Ethan- und Propankonzentrationen von physikalischen und biologischen Prozessen

Der Vergleich der Ethan- und Propankonzentrationsverteilungen mit den DOC-Konzentrationsverteilungen (Abb. 5.40 bis 5.42) ergibt keine Übereinstimmungen. Auch der Vergleich mit den POC-Konzentrationsverteilungen (Abb. 5.43 bis 5.45) zeigt keine Gemeinsamkeiten mit den Verteilungen der Ethan- und Propankonzentrationen.

Die Gegenüberstellung der Konzentrationsverteilungen vom Chlorophyll a (Abb. 5.46 bis 5.48) mit denen vom Ethan ergibt ebenfalls keine Übereinstimmungen, während die Verteilungen der Propankonzentrationen mit den Chlorophyll a-Konzentrationen Gemeinsamkeiten zeigt. Im Schnitt C-D treten die höchsten Chlorophyll a-Konzentrationen (Abb. 5.46), wie die höchsten Propankonzentrationen (Abb. 5.18), im Norden in geringer Wassertiefe auf. In beiden Verteilungen ist ein

Absinken der Konzentrationen und der Tiefe der Maximalkonzentrationen nach Süden zu beobachten. Im Schnitt E-F (Abb. 5.19 und 5.47) treten die gleichen Gemeinsamkeiten der Nord-Süd-Verteilungen und der Tiefe der Maximalkonzentrationen auf. Allerdings sind die Chlorophyll a-Konzentrationen dort insgesamt erheblich niedriger als im Schnitt C-D (Abb. 5.46), was bei den Propankonzentrationen nicht der Fall ist. Im Schnitt G-H erreichen die Chlorophyll a-Konzentrationen (Abb. 5.49) das gleiche Niveau wie im Schnitt C-D und zeigen die höchsten Werte im Nordosten in 35 m Tiefe. Auch die Propankonzentrationen sind im Schnitt G-H (Abb. 5.20) im Nordosten in 35 m Tiefe am höchsten. Das Konzentrationsminimum vom Chlorophyll a an der nächst südwestlich gelegenen Station (Distanz 566 km) zeigt sich in der Propankonzentrationsverteilung allerdings nicht.

Insgesamt gibt es grundsätzliche Übereinstimmungen zwischen den Verteilungen der Propan- und der Chlorophyll a-Konzentrationen, die die von MCKAY *et al.* (1996) beobachtete Produktion von Propan durch marines Phytoplankton bestätigen könnten. Die nicht perfekte Übereinstimmung zwischen den beiden Parametern könnte für weitere, vom Phytoplankton unabhängige Produktionsmechanismen sprechen oder mit der in Kapitel 5.7 beschriebenen Problematik des Chlorophyll a als Maß der Bestandsdichte vom Phytoplankton zusammenhängen. Für die von MCKAY *et al.* (1996) beobachtete Produktion von Ethan durch marines Phytoplankton kann diese Arbeit keine Hinweise liefern. Ohne die Erfassung der isotopischen Signatur von Ethan und Propan ist es schwierig, Rückschlüsse auf die Genese dieser Kohlenwasserstoffe zu ziehen.

RATTE *et al.* (1998) haben in verschiedenen Laborexperimenten die NMHC-Bildung in Abhängigkeit von dem Spektralbereich des Lichts, der Belichtungszeit und dem Belichtungsursprung sowie der DOC-Konzentration untersucht. Die Produktionsmechanismen der Alkane konnten nicht geklärt werden. Für die kurzkettigen Alkane existiert im Ozean außerdem keine Beziehung zur Sonneneinstrahlung, zur Wassertemperatur, zum Breitengrad, zur Chlorophyll a-Konzentration oder zur Transfergeschwindigkeit (PLASS-DÜLMER *et al.*, 1995). Das Fehlen einer negativen Korrelation mit der Transfergeschwindigkeit erscheint überraschend, da die Emission in die Atmosphäre eine Senke für alle gelösten leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffe ist. Dies könnte nach PLASS-DÜLMER *et al.* (1995) zum einen an einer sehr inhomogenen Verteilung der Alkanproduktion liegen. Zum anderen weisen die Autoren auf mögliche andere Senken hin. Nach den vorliegenden Ergebnissen der Methanbilanzierung (Kap. 6.2.4) könnte dies eine relevante Ethan- bzw. Propanoxidation sein. In Böden ist die bakterielle Oxidation von Alkanen bekannt (ABELES *et al.*, 1992). Ethan und Propan können im Wasser z.B. von Bakterien, die in Symbiose mit methanotrophen Bakterien leben, oxidiert werden (SCHMALJOHANN, 1991).

Eine direkte Koppelung der Quellen und Senken von Ethan und Propan mit denen von Methan erscheint zunächst unwahrscheinlich, da der direkte Vergleich der Methan- mit den Ethan- und Propankonzentrationen (Abb. 6.1) keine hinreichenden Übereinstimmungen zeigt. Die Konzentrationsverteilungen unterscheiden sich allerdings möglicherweise nur, weil die Verweilzeiten der Komponenten verschieden sind und sich daraus differierende Verteilungsmuster ergeben. Die geringeren Tiefen der Maximalkonzentrationen und geringeren vertikalen Konzentrationsgradienten von Ethan und Propan gegenüber Methan könnten durch kürzere Verweilzeiten hervorgerufen sein. Der Wasser-Luft-Austausch von Ethan und Propan ist in Bezug auf die Konzentrationen höher als beim Methan (Abb. 5.35 bis 5.37). Darüber hinaus könnte die nach PLASS-DÜLMER *et al.* (1995) nicht bestehende negative Korrelation der Ethan- und Propankonzentrationen mit der

Transfargeschwindigkeit durch eine auch für Ethan und Propan relevante Oxidation verursacht sein. Geht man davon aus, dass diese Verlusten relativ zu den Produktionsraten höher als beim Methan sind, erklären sich die oben genannten geringeren Tiefen der Maximalkonzentrationen und geringeren vertikalen Konzentrationsgradienten von Ethan und Propan gegenüber Methan. Demnach könnten die Bildungsprozesse von Ethan und Propan durchaus mit den Bildungsprozessen von Methan vergleichbar oder sogar gekoppelt sein. Auch für Ethan und Propan könnte wie nach dem Modell zur Methanbilanzierung gelten, dass die Zone der Maximalkonzentrationen nicht mit der Zone der maximalen Produktionsraten übereinstimmt.

Die während des einsetzenden SW-Monsuns erfolgte Aufnahme der Verteilungen der Ethan- und Propankonzentrationen (Abb. 5.15 und 5.21) vor der omanischen Küste zeigt ein ähnliches Verteilungsmuster wie die Methankonzentrationen (Abb. 5.6b). In den Bereichen mit erniedrigter Temperatur (Abb. 5.6a) treten erhöhte Ethan- und Propankonzentrationen an der Oberfläche auf. Die Ursache hierfür ist wie beim Methan ein rein physikalischer Prozess. Durch die Vertikalströmung gelangt Wasser aus 30–50 m Tiefe mit erhöhten Konzentrationen (vergl. Abb. 5.14 und 5.20) an die Oberfläche.

6.3.3 Emissionsraten von Ethan und Propan in verschiedenen Ozeanregionen

Die in den Abbildungen 5.36 und 5.37 nach WANNINKHOF und MCGILLIS (1999) berechneten Ethan- und Propanemissionen zeigen eine große Variabilität. Die Ursache für die großen Unterschiede sind zur Hauptsache die sehr variablen Windgeschwindigkeiten während der Untersuchungszeiträume (Tab. A2 im Anhang). Vor der omanischen Küste sind die Emissionen insgesamt erheblich höher als im zentralen und südlichen Arabischen Meer, weil dort mit dem einsetzenden SW-Monsun die Windgeschwindigkeiten erheblich zunehmen und der Auftrieb zu z.T. stark erhöhten Konzentrationen an der Oberfläche führte (Kap. 6.3.2).

Um die Emissionen mit Untersuchungen von anderen Autoren vergleichen zu können, sind in Tabelle 6.3 die nach LISS und MERLIVAT (1986) berechneten Emissionen zusammengefasst. Die minimalen Werte unterscheiden sich kaum von den nach WANNINKHOF und MCGILLIS (1999) berechneten Emissionen, während die maximalen Werte (hervorgerufen durch hohe Windgeschwindigkeiten) die nach WANNINKHOF und MCGILLIS (1999) ermittelten Emissionen erheblich unterschreiten (siehe Abb. 4.5). Die mittleren Ethan- und Propanemissionen (Tab. 6.3) unterscheiden sich während der Intermonsunphasen kaum voneinander (M33/1, SO117, SO119 ohne Auftriebsgebiet). Zu Beginn des SW-Monsuns vor der omanischen Küste sind sie dagegen um das 3–6fache gegenüber den Werten aus den Intermonsunphasen erhöht.

Abschätzungen der Ethan- und Propanemissionen unter Berücksichtigung der NMHC-Konzentrationen im Seewasser und dem von LISS und MERLIVAT (1986) erstellten Ozean-Atmosphäre-Austauschmodell wurden bereits von verschiedenen Autoren durchgeführt (Tab. 6.4).

Tabelle 6.3: minimale, maximale und mittlere Emissionsraten von Ethan und Propan im September/Okttober 1995 (M33/1), März 1997 (SO117) und Mai 1997 (SO119) im Arabischen Meer

Substanz	Emissionsraten [$\mu\text{mol m}^{-2}\text{s}^{-1}$]											
	M33/1			SO117			SO119 (ohne Auftriebsgebiet)			SO119 Auftriebsgebiet		
	Min	Max	Mittel	Min	Max	Mittel	Min	Max	Mittel	Min	Max	Mittel
Ethan	0,00	0,44	0,09	0,00	1,82	0,15	0,03	0,29	0,18	0,01	1,40	0,49
Propan	0,00	0,42	0,08	0,00	1,14	0,12	0,03	0,23	0,14	0,01	0,84	0,30

Tabelle 6.4: von anderen Autoren abgeschätzte mittlere Emissionsraten von Ethan und Propan

Substanz	mittlere Emissionsraten [$\mu\text{mol m}^{-2}\text{s}^{-1}$]			
	RUDOLPH ⁽¹⁾ (Swinerton)	DONAHUE ⁽²⁾ (LAMONTAGNE)	DONAHUE ⁽³⁾ (BONSANG)	PLASS-DÜLMER ⁽⁴⁾
Ethan	2,82	0,50	10,96	1,92
Propan	2,49	0,75	6,14	0,55

(1) RUDOLPH und EHHALT (1981), basierend auf den Daten von SWINNERTON und LAMONTAGNE (1974) und eigenen atmosphärischen Messungen für eine Region im Nordatlantik bei 70°N,

(2) DONAHUE und PRINN (1990), basierend auf den Daten von LAMONTAGNE *et al.* (1974) vom Pazifik,

(3) DONAHUE und PRINN (1990), basierend auf den Daten von BONSANG *et al.* (1988) vom Indischen Ozean,

(4) PLASS-DÜLMER (1992), basierend auf eigenen Daten vom Atlantik.

Die Abschätzungen der Emissionsraten aus verschiedenen Datensätzen ergeben kein einheitliches Bild. Die veröffentlichten Werte (Tab. 6.4) sind generell höher als die mittleren Emissionsraten in Tabelle 6.3. Die auf den Daten von BONSANG *et al.* (1988) basierenden Emissionsraten liegen sogar um bis zu zwei Größenordnungen über den in dieser Arbeit abgeschätzten mittleren Ethan- und Propanemissionen. Die Ursache dafür sind die deutlich höheren Windgeschwindigkeiten und die erheblich höheren Konzentrationen im Oberflächenwasser des Indischen Ozeans vor der afrikanischen Küste zwischen 12°N und 24°S im April 1985 (BONSANG *et al.*, 1988). Eine direkte Extrapolation der Emissionen aus nur einem Datensatz auf einen globalen Maßstab erscheint angesichts der hohen Variabilität als äußerst unsicher. Die Hochrechnung der mittleren Emissionsraten (Tab. 6.3 und 6.4) auf die Gesamtoberfläche des Ozeans von $361 \cdot 10^6 \text{ km}^2$ (SVERDRUP *et al.*, 1942) ergibt Ethanemissionen von $0,03\text{--}3,7 \text{ Tg a}^{-1}$ und Propanemissionen von $0,04\text{--}3,1 \text{ Tg a}^{-1}$. Die Gesamtquellen werden auf $5\text{--}52 \text{ Tg a}^{-1}$ für atmosphärisches Ethan und auf $4\text{--}79 \text{ Tg a}^{-1}$ für atmosphärisches Propan (Tab. 4.4) abgeschätzt. Der sich daraus ergebende Anteil von $0,06\text{--}74\%$ für Ethan bzw. $0,05\text{--}78\%$ für Propan lässt keinen Rückschluss auf die Rolle des Ozeans an den Gesamtquellen zu.

6.4 Ethen und Propen

6.4.1 Jahres- und tageszeitliche Variabilität der Ethen- und Propenkonzentrationen

Die Ethen- und Propenkonzentrationen sind in den oberen 200 m der Wassersäule um ein bis zwei Größenordnungen niedriger als die Methankonzentrationen und um etwa eine Größenordnung höher als die Konzentrationen ihrer gesättigten Homologe Ethan und Propan. Die Konzentrationsverteilungen von Ethen und Propen (Abb. 5.23 bis 5.26 und 5.29 bis 5.32) zeigen im Gegensatz zu den Konzentrationsverteilungen der Alkan keine Tendenz von höheren Werten im Norden zu niedrigeren im Süden. Die maximalen Ethengehalte befanden sich im September/Okttober 1995

(Abb. 5.23) an der Station SAST, im März 1997 (Abb. 5.24) zwischen den Stationen NAST und CAST und im Mai 1997 (Abb. 5.25) an der Station CAST. Sie sind wie die maximalen Propengehalte meist nahe der Oberfläche anzutreffen. Die Propenkonzentrationsverteilungen (Abb. 5.29 bis 5.32) zeigen noch kleinere horizontale Konzentrationsunterschiede als die Ethenkonzentrationsverteilungen. Die horizontalen Konzentrationsgradienten der Alkene sind insgesamt wesentlich geringer als die der Alkane.

Aus den Konzentrationsverteilungen von Ethen und Propen der verschiedenen Jahreszeiten lassen sich keine saisonalen Unterschiede erkennen. Die Konzentrationen scheinen, abgesehen von kleinen regionalen Schwankungen, im Arabischen Meer über das Jahr konstant zu sein. Die von PLASS-DÜLMER *et al.* (1995) zusammengefassten Mittelwerte (Kap. 4.3) aus den oberen 15 m der Wassersäule von 134 pM für Ethen und 59 pM für Propen stimmen gut mit den Beobachtungen im Oberflächenwasser des Arabischen Meeres überein.

Der hoch auflösende Vergleich der zu vier verschiedenen Tageszeiten dargestellten Konzentrationen von Ethen und Propen zeigt meist ähnliche Profilverläufe zu jeder Tageszeit (Abb. 5.28 und 5.34). In den oberen 50 m der Wassersäule fällt allerdings auf, dass die Konzentrationen am Mittag und Abend meist höher sind als in der Nacht und am Morgen.

6.4.2 Abhängigkeit der Ethen- und Propenkonzentrationen von physikalischen und biologischen Prozessen

Die Alkenkonzentrationen zeigen nach PLASS-DÜLMER *et al.* (1995) keine lineare Beziehung zu der Sonneneinstrahlung, der Wassertemperatur, dem Breitengrad und der Chlorophyll a-Konzentration. Allerdings basieren diese Ergebnisse auf einer beschränkten Datendichte und klimatologischen statt während der Messungen erhobenen Wetterdaten. Einzig die negative Korrelation mit der Transfergeschwindigkeit für den Wasser-Luft-Austausch zeigt, dass hohe Alkenkonzentrationen nicht zwangsweise hohe Emissionsraten zur Folge haben müssen. Als Beispiel führen PLASS-DÜLMER *et al.* (1995) die erhöhten Konzentrationen in Küstennähe und am Äquator an, die mit hohen Alkenproduktionsraten als Folge der hohen Primärproduktion in diesen Gebieten begründet werden. Die hohen Alkenkonzentrationen können dagegen auch mit den niedrigen Transfergeschwindigkeiten dieser windarmen Regionen erklärt werden.

Die höchsten von LAMONTAGNE *et al.* (1974) gemessenen Konzentrationen von C₂₊-Kohlenwasserstoffen traten in durch Algen braun gefärbtem Eis vor Antarktika auf. Sie vermuten, dass dies auf die Präsenz der Algen zurückzuführen sei. Bei einigen ausgewählten höheren Wasserpflanzen konnten JANA und CHOUDHURI (1982) eine erhöhte Ethenproduktion mit steigendem Alter der intakten Blätter beobachten. Die Ethenbiosynthese im Wasser lebender Pflanzen könnte der höherer Landpflanzen gleichen (Kap. 4.1; MATTOO *et al.*, 1992).

Für einen Zusammenhang zwischen der Alkenbildung und der Primärproduktion sprechen Untersuchungen von WILSON *et al.* (1970) und MCKAY *et al.* (1996), die aus Laborversuchen eine indirekte Alkenproduktion über das vom Phytoplankton gebildete DOC ableiten. MCKAY *et al.* (1996) beobachteten die Produktion von Ethan, Ethen, Propan und Propen durch marines Phytoplankton, repräsentiert durch Kulturen von Bacillariophyceae (Diatomeen) und Dinophyceae (Dinoflagellaten). Sie postulieren eine NMHC-Produktion als Nebenprodukt der Degradation von Planktonzel-

len. KEVERS *et al.* (1989) konnten die Ethenproduktion durch die Alge *Acetabularia mediterranea* nachweisen, und KRESLAWSKII *et al.* (1988) gelang dies bei der Alge *Chlorella*.

Nach RIEMER *et al.* (1996) werden die Alkene hauptsächlich durch die photochemische Reaktion mit DOC gebildet. Die von RATTE *et al.* (1998) durchgeführten Laborexperimente zur NMHC-Bildung in Abhängigkeit von dem Spektralbereich des Lichts, der Belichtungszeit und dem Belichtungsursprung sowie der DOC-Konzentration weisen auf eine photochemische Bildung von Ethen und Propen aus dem DOC hin. Der relevante Spektralbereich befindet sich im UV- und im kurzwelligen, sichtbaren Licht. Die Produktionsraten und Mengenerträge sind für Ethen etwa doppelt so hoch wie für Propen. Die bestimmenden Faktoren für die ozeanische Produktion der Alkene innerhalb der Wassersäule sind der solare Photonenfluss an der Wasseroberfläche, die Eindringtiefe des Lichts in die Wassersäule, die Wellenlängen und die DOC-Konzentrationen. Aus der hohen Variabilität dieser Parameter leiten RATTE *et al.* (1998) ab, dass in spezifischen Ozeanregionen die Alkenproduktionsraten erheblich von den globalen Mitteln abweichen können. Für die These der Alkenbildung durch die photochemische Reaktion mit DOC spricht die Beobachtung der erhöhten Ethen- und Propenkonzentrationen am Mittag und Abend gegenüber den Konzentrationen in der Nacht und am Morgen (Abb. 5.28 und 5.34).

LEE und WAKEHAM (1989) vermuten die Entstehung der NMHC im Meerwasser durch die Oxidation von mehrfach ungesättigten Lipiden, die im DOC vorhanden sind. Eine mögliche Quelle dieses DOC-Substrates ist das Phytoplankton. Die Rate der NMHC-Produktion zur gesamten Biomasseproduktion oder zum Chlorophyll a könnte von der Planktonzusammensetzung abhängig sein.

Der Vergleich der Alkenkonzentrationen (Abb. 5.24 bis 5.26 und 5.30 bis 5.32) mit den Konzentrationen vom DOC (Abb. 5.40 bis 5.42) und Chlorophyll a (Abb. 5.46 bis 5.48) ergibt keine bis mäßige Übereinstimmungen. Die höchsten DOC- und Chlorophyll a-Konzentrationen befinden sich, wie die höchsten Alkenkonzentrationen, zwar meist in den oberen 100 m der Wassersäule, aber die horizontalen Verteilungen unterscheiden sich meist erheblich voneinander.

Die schlechten Korrelationen zwischen den Alkenen und dem Chlorophyll a sowie dem DOC könnte mit den von RATTE *et al.* (1998) postulierten Bildungsprozessen erklärt werden. Danach hängt die photochemische Bildung der Alkene von der Menge des DOC, aber auch von den hier nicht bestimmten Parametern des Lichts wie der Wellenlänge und der Menge der Photonen an der Wasseroberfläche ab. Der gelöste organische Kohlenstoff ist im Meerwasser um einige Größenordnungen höher konzentriert als die Alkene und könnte damit ein nicht limitierendes Substrat für der Alkengenese sein. Ein weiterer möglicher Grund für die mäßigen Übereinstimmungen zwischen den Alken- und DOC-Konzentrationsverteilungen sind die oben genannten, nicht erfassten ungesättigten Lipide als Teil des DOC. Ein direkter Zusammenhang zwischen dem Phytoplankton und den Alkenkonzentrationen kann allerdings auch nicht ausgeschlossen werden. Der Parameter Chlorophyll a lässt keine Differenzierung zwischen den oben erwähnten höheren und niederen Wasserpflanzen zu. Gegen einen direkten Zusammenhang zwischen der Alkenproduktion und dem Phytoplankton spricht die regionale Verteilung der Alkenkonzentrationen, die keine Maxima in den biologisch aktiveren Gebieten im Norden des Untersuchungsgebietes zeigen.

Die leichtflüchtigen Alkene scheinen im Gegensatz zu den leichtflüchtigen Alkanen nicht signifikant durch eine bakterielle Oxidation beeinflusst zu werden. Die beobachteten Konzentrationen lassen sich nach DONAHUE und PRINN (1993) sowie RATTE *et al.* (1995) hinlänglich mit der Alkenabgabe in die Atmosphäre erklären. Demzufolge wäre der Wasser-Luft-Austausch die Hauptsenke für leichtflüchtige Alkene im Ozean. Wenn die Annahme zutrifft, dass keine relevante Oxidation der Alkene stattfindet, ist die Zone der maximalen Alkenproduktionsraten im oberen, durchmischten Wasserkörper zu erwarten.

Die Ethen- und Propenkonzentrationsverteilungen im Oberflächenwasser vor der omanischen Küste zu Beginn des SW-Monsuns (Abb. 5.27 und 5.33) unterscheiden sich erheblich von den entsprechenden Alkankonzentrationsverteilungen (Abb. 5.6b, 5.15 und 5.21). Es besteht im Gegensatz zu den Alkanen keine Korrelation zwischen der Wassertemperatur (Abb. 5.6a) und den Alkenkonzentrationen. Die Ursache sind die mit der Tiefe nicht ansteigenden Alkenkonzentrationen (Abb. 5.26 und 5.32). Da die Konzentrationsgradienten von Ethen und Propen in den oberen 50 m der Wassersäule gering sind, unterscheiden sich die Konzentrationsverteilungen der Alkene in dem vom Auftrieb beeinflussten Gebiet kaum von denen der Umgebung.

Bei fortschreitendem Auftrieb, der Wasser aus größeren Tiefen an die Oberfläche befördert, würden die Ethen- und Propenkonzentrationen an der Oberfläche sinken. Je größer die Ursprungstiefe des aufgetriebenen Wassers wäre, desto niedriger wären die Alkenkonzentrationen an der Oberfläche. Der Fluss in die Atmosphäre würde bei gleich bleibendem Wind sinken. Dies unterscheidet die leichtflüchtigen Alkene erheblich von den leichtflüchtigen Alkanen. Beim Methan würde z.B. eine „Auftriebstiefe“ bis ca. 200 m zu einem sehr starken Konzentrationsanstieg im Oberflächenwasser und zu einem entsprechend höheren Methanfluss in die Atmosphäre führen.

6.4.3 Emissionsraten von Ethen und Propen in verschiedenen Ozeanregionen

Die nach WANNINKHOF und MCGILLIS (1999) berechneten Ethen- und Propenflüsse in die Atmosphäre (Abb. 5.38 und 5.39) zeigen wie die Alkanemissionen (Abb. 5.35 bis 5.37) eine große Variabilität, die hauptsächlich durch die unterschiedlichen Windgeschwindigkeiten verursacht wird. Mit dem einsetzenden SW-Monsun und den damit verbundenen hohen Windgeschwindigkeiten steigen die Ethen- und Propenemissionen vor der omanischen Küste erheblich. Insgesamt sind die Ethen- und Propenemissionen um etwa eine Größenordnung höher als die Ethan- und Propanemissionen. Im Vergleich zu den Methanemissionen sind die Ethenemissionen im Mittel nur um den Faktor 2,1 niedriger. Die Propenemissionen sind im Mittel um den Faktor 7,5 niedriger als die Methanemissionen.

Der Vergleich mit den Untersuchungen anderer Autoren erfolgt wie im Kapitel 6.3.3 nach den Berechnungen der Emissionen mit dem Modell von LISS und MERLIVAT (1986). Die mittleren Ethen- und Propenemissionen sind im September/Oktobre 1995 und im März 1997 sehr ähnlich, während sie im Mai 1997 deutlich höher liegen (Tab. 6.5). Zu Beginn des SW-Monsuns sind sie im Auftriebsgebiet gegenüber den Werten aus den Intermonsunphasen aufgrund der größeren Windgeschwindigkeiten um das 1,5–4fache erhöht.

Die Abschätzungen der Ethen- und Propenemissionen von anderen Autoren (Tab. 6.6) erstrecken sich wie auch die Ethan- und Propanemissionsabschätzungen (Kap 6.3.3) über einen großen Bereich. Die auf den Daten von BONSANG *et al.* (1988) basierenden Abschätzungen ergeben

wieder die höchsten Werte. Sie sind um das 6–40fache höher als die in Tabelle 6.5 angegebenen Mittelwerte. Die Ursache dafür sind, wie in Kapitel 6.3.3 dargelegt, die höheren Windgeschwindigkeiten und Konzentrationen im Oberflächenwasser des Indischen Ozeans vor der afrikanischen Küste (BONSANG *et al.*, 1988). Im Vergleich mit den übrigen in Tabelle 6.6 aufgeführten Emissionen sind die mittleren Ethen- und Propenemissionen während der Intermonsunphasen (Tab. 6.5) niedriger, weil die Windgeschwindigkeiten zu diesen Zeiten sehr gering sind.

Tabelle 6.5: minimale, maximale und mittlere Emissionsraten von Ethen und Propen im September/Okttober 1995 (M33/1), März 1997 (SO117) und Mai 1997 (SO119) im Arabischen Meer

Substanz	Emissionsraten [$\text{pmol m}^{-2}\text{s}^{-1}$]											
	M33/1			SO117			SO119 (ohne Auftriebsgebiet)			SO119 Auftriebsgebiet		
	Min	Max	Mittel	Min	Max	Mittel	Min	Max	Mittel	Min	Max	Mittel
Ethen	0,01	7,73	1,88	0,11	9,22	1,88	1,15	7,34	4,20	0,19	10,47	6,18
Propen	0,00	1,61	0,43	0,03	3,42	0,60	0,40	2,25	1,27	0,06	3,67	1,84

Tabelle 6.6: von anderen Autoren abgeschätzte mittlere Emissionsraten von Ethen und Propen

Substanz	mittlere Emissionsraten [$\text{pmol m}^{-2}\text{s}^{-1}$]			
	RUDOLPH ⁽¹⁾ (Swinnerton)	DONAHUE ⁽²⁾ (LAMONTAGNE)	DONAHUE ⁽³⁾ (BONSANG)	PLASS-DÜLMER ⁽⁴⁾
Ethen	5,98	9,96	38,19	4,82
Propen	3,32	4,98	18,27	1,91

(1) RUDOLPH und EHHALT (1981), basierend auf den Daten von SWINNERTON und LAMONTAGNE (1974) und eigenen atmosphärischen Messungen für eine Region im Nordatlantik bei 70°N,

(2) DONAHUE und PRINN (1990), basierend auf den Daten von LAMONTAGNE *et al.* (1974) vom Pazifik,

(3) DONAHUE und PRINN (1990), basierend auf den Daten von BONSANG *et al.* (1988) vom Indischen Ozean,

(4) PLASS-DÜLMER (1992), basierend auf eigenen Daten vom Atlantik.

Eine Hochrechnung der Ethen- und Propenemissionen aus dem gesamten Ozean ist wegen der großen Variabilität sehr unsicher. Die Schwankungsbreite ist aber nicht so hoch wie bei den Ethan- und Propanemissionen (Kap. 6.3.3). Aus den mittleren Ethenemissionen in den Tabellen 6.5 und 6.6 ergibt sich für den gesamten Ozean ein Wert von 0,6–12,2 Tg a⁻¹ und für die Propenemissionen ein Wert von 0,2–8,7 Tg a⁻¹. Bezogen auf die in Kapitel 4.2 wiedergegebenen globalen Ethenquellen von 18–45 Tg a⁻¹ (SAWADA and TOTSUKA, 1986) ergibt sich ein Anteil des Ozeans von 2–68%. Ohne Berücksichtigung der auf BONSANG *et al.* (1988) basierenden Daten läge der ozeanische Anteil am Gesamtethenbudget der Atmosphäre zwischen 2 und 18% und damit nah an dem von SAWADA und TOTSUKA (1986) abgeschätzten Wert von ca. 8%.

7 Zusammenfassung

Methan ist der am höchsten konzentrierte leichtflüchtige Kohlenwasserstoff im Arabischen Meer. Bei den NMHC ist Ethen der vorherrschende Kohlenwasserstoff und kann als Leitsubstanz der Alkene angesehen werden. Ethan und Propan weisen nur sehr geringe Konzentrationen auf.

Die geringen Konzentrationen und die niedrigen Windgeschwindigkeiten während der Intermonsunphasen führen im Vergleich zu anderen Untersuchungen zu niedrigen Ethan- und Propanemissionsraten aus dem Arabischen Meer in die Atmosphäre. Sie steigen selbst zu Beginn des Auftriebs vor der omanischen Küste nur auf Werte, die etwa den bisherigen minimalen Abschätzungen von DONAHUE und PRINN (1990) vom Pazifik entsprechen. Im Auftriebsgebiet vor der omanischen Küste sind die erhöhten Alkanemissionen (inkl. Methan) allein auf den physikalischen Prozess des vertikalen Transports von erhöhten Alkankonzentrationen aus tieferen Schichten an die Oberfläche zurückzuführen.

Die Ethen- und Propenemissionen aus dem Arabischen Meer liegen ebenfalls unterhalb der bisherigen Abschätzungen. Die Einstufung des ozeanischen Beitrags zu den Gesamtemissionen der NMHC in die Atmosphäre ist nach wie vor schwierig, da die ozeanischen Emissionen sehr abhängig von den untersuchten Meeresgebieten und/oder Jahreszeiten sind.

Die Verteilungen der C_1 – C_3 -Kohlenwasserstoffkonzentrationen zeigen grundsätzliche Unterschiede zwischen den Alkanen und Alkenen in der horizontalen und vertikalen Verbreitung. Die Maximalkonzentrationen der Alkene befanden sich im obersten Wasserkörper bis maximal 50 m Wassertiefe, während die Maximalkonzentrationen der Alkane zwischen 35 und 150 m Tiefe auftraten. Die horizontale Verbreitung der Konzentrationen weist die Maxima der Alkene im zentralen und südlichen Arabischen Meer aus. Im Gegensatz dazu zeigten sich die Maximalkonzentrationen der Alkane im Gebiet erhöhter biologischer Aktivität im nördlichen Arabischen Meer. Dies lässt auf unterschiedliche Quellen und/oder Senken der Alkene und Alkane schließen.

Die Genese der Alkene ist vermutlich auf die photochemische Bildung aus dem DOC an der Wasseroberfläche zurückzuführen. Auch eine Kombination der photochemischen Bildung mit einer Alkenbildung durch das Phytoplankton kann die beobachteten Konzentrationsverteilungen der Alkene erklären. Die Bildung der Alkane scheint dagegen im Zusammenhang mit dem Zooplankton zu stehen.

In einer hoch auflösenden Darstellung der Methankonzentrationsverteilung lassen sich kleinräumige Konzentrationsunterschiede in Abhängigkeit von der Wassermasse erkennen. Erstaunlich ist die saisonal relativ konstante Konzentrationsverteilung von Methan trotz der starken saisonalen Unterschiede der Primärproduktionsraten, die aber durch eine saisonal gleichbleibend hohe Zooplanktonpopulation erklärbar ist.

Mit Hilfe der Signaturen der stabilen Kohlenstoffisotope des Methans ist es gelungen, ein Modell zur Methanbilanzierung im Arabischen Meer zu erstellen. Aus der großen Anzahl von Messungen der Konzentrationen und der Signaturen der stabilen Kohlenstoffisotope konnten repräsentative Mittelwerte für verschiedene Tiefenzonen entlang eines Nord-Süd-Schnittes gebildet werden. Dadurch ist es erstmals gelungen, die Raten der Produktion und der Oxidation von Methan im Meerwasser zu bestimmen. Die wichtigsten Ergebnisse der Methanbilanz im Arabischen Meer sind:

- Im Oberflächenwasser ist die Produktions- und Oxidationsrate deutlich höher als in der Schicht der Maximalkonzentration. Die jährliche Methanproduktion und -oxidation beträgt
 - 6,8–13,2 (Produktion) bzw. 2,6–9,5 $\mu\text{mol m}^{-3}$ (Oxidation) im Tiefenbereich von 0–80 m,
 - 0,8–5,8 bzw. 0,1–1,6 $\mu\text{mol m}^{-3}$ im Tiefenbereich von 120–150 m,
 - 0,1–1,9 bzw. 0,1–2,0 $\mu\text{mol m}^{-3}$ im Tiefenbereich von 200–800 m.
- Die Produktionsraten korrelieren gut mit der Verteilung des Zooplanktons.
- Es gibt eine gegenüber dem Wasser-Luft-Austausch relevante Oxidation im Oberflächenwasser.
- Die aus der Methanoxidation errechnete Umsatzzeit ist im Oberflächenwasser erheblich niedriger als bisher angenommen und beträgt meist deutlich weniger als ein Jahr.
- Ein hoher Fraktionierungsfaktor α bei der Methanoxidation erscheint wahrscheinlich.
- Die Korrelation der Oxidationsraten mit den Produktionsraten ist besser als mit den Konzentrationen.

Aus der besseren Korrelation der Oxidationsraten mit den Produktionsraten als mit den Konzentrationen lässt sich schließen, dass die Oxidationsraten im Oberflächenwasser auch bei einer verminderten Methanemission in die Atmosphäre steigen sollte. Ein Ausblick auf die zukünftige Rolle des Ozeans im globalen Methanhaushalt der Atmosphäre zeigt, dass der Ozean unter der Voraussetzung einer steigenden Oxidationsrate bei weiter ansteigenden atmosphärischen Methankonzentrationen zur Senke für atmosphärisches Methan werden kann. Dies ist in einer vereinfachten Berechnung allerdings erst bei einer Verdreifachung des aktuellen atmosphärischen Methangehaltes der Fall. Da dies aus heutiger Sicht wenig realistisch erscheint, muss der Ozean auch in Zukunft, trotz einer relevanten Methanoxidation im Oberflächenwasser, als geringe Quelle für Methan in der Atmosphäre gelten.

8 Literaturverzeichnis

- ABELES F. B., MORGAN P. W., and SALTVEIT M. E. (1992) Ethylene in Plant Biology. Academic Press, San Diego, pp. 414.
- ALLDREDGE A. L. and COHEN Y. (1987) Can microscale chemical patches persist in the sea? Microelectrode study of marine snow, fecal pellets. *Science* **235**, 689-691.
- ALPERIN M. J., BLAIR N. E., ALBERT D. B., HOEHLER T. M., and MARTENS C. S. (1992) Factors that control the stable carbon isotopic composition of methane produced in an anoxic marine sediment. *Global Biogeochem. Cycles* **6**, 271-291.
- ANDERSON T. F. and ARTHUR M. A. (1983) Stable isotopes of oxygen and carbon and their application to sedimentologic and paleoenvironmental problems. In *Stable Isotopes in Sedimentary Geology* (eds. M. A. ARTHUR, T. F. ANDERSON, I. R. KAPLAN, J. VEIZER, and L. S. LAND), pp. 1-1 – 1-151. Society for Economic Paleontology and Mineralogy, Tulsa, Oklahoma, USA.
- ANDREAE M. O. and WARNECK P. (1994) Global methane emissions from biomass burning and comparison with other sources. *Pure Appl. Chem.* **66**, 162-169.
- ANDRULEIT H. A., v. RAD U., BRUNS A., and ITTEKKOT V. (2000) Coccolithophore fluxes from sediment traps in the Northeastern Arabian Sea off Pakistan. *Mar. Micro. Pal.* **38**, 285-308.
- ASHER W. E. and WANNINKHOF R. (1998) The effect of bubble-mediated gas transfer on purposeful dual gaseous-tracer experiments. *J. Geophys. Res.* **103**, 10555-10560.
- ATKINSON L. P. and RICHARDS F. A. (1967) The occurrence and distribution of methane in the marine environment. *Deep-Sea Res.* **14**, 673-684.
- BAARS M. A. (1999) On the paradox of high zooplankton biomass, throughout the year in the western Arabian Sea: re-analysis of HIOE data and comparison with newer data. *Indian Journal of Marine Science* **28**, 125-137.
- BAARS M. A. and OOSTERHUIS S. S. (1998) Zooplankton biomass in the upper 200 m in and outside the seasonal upwelling areas of the western Arabian Sea. In *Pelagic Biogeography ICOBP II. Proceedings of the Second International Conference*. (eds. A. C. PIERROT-BULTS and S. VAN DER SPOEL), pp. 36-49. IOC/UNESCO Workshop Report 142, Paris.
- BÄCKER H., LANGE J. and MARCHIG V. (1985) Hydrothermal activity and sulfide formation in axial valleys of the East Pacific Rise crest between 18 and 22°S. *Earth Planet. Sci. Lett.* **72**, 9-22.
- BAKER E. T. and MASSOTH G. J. (1987) Characteristics of hydrothermal plumes from two vent fields on the Juan de Fuca Ridge, northeast Pacific Ocean. *Earth Planet. Sci. Lett.* **85**, 59-73.
- BANGE H. W., BARTELL U. H., RAPSOMANIKIS S., and 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., RAMESH R., RAPSOMANIKIS S., and ANDREAE M. O. (1998) Methane in surface waters of the Arabian Sea. *Geophys. Res. Lett.* **25**, 3547-3550.
- BANGE H. W., RAPSOMANIKIS S., and ANDREAE M. O. (1994b) The Aegean Sea as a source of atmospheric nitrous oxide and methane. *Mar. Chem.* **53**, 41-49.
- BANSE K. and MCCLAIN C. R. (1986) Winter blooms of phytoplankton in the Arabian Sea as observed by the Coastal Zone Colour Scanner. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* **34**, 210-211.

- BARBER R. T., MARRA J., BIDIGARE R. C., CODISPOTI L. A., HALPERN D., JOHNSON Z., LATASA M., GOERICKE R., and SMITH S. L. (2001) Primary productivity and its regulation in the Arabian Sea during 1995. *Deep-Sea Res.* **48**, 1127-1172.
- BARKER J. F. and FRITZ P. (1981) Carbon isotope fractionation during microbial methane oxidation. *Nature* **293**, 289-291.
- BARTLETT K. B. and HARRISS R. C. (1993) Review and assessment of methane emissions from wetlands. *Chemosphere* **26**, 261-320.
- BATES T. S., KELLY K. C., and JOHNSON 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**, 16969-16977.
- BATES T. S., KIMBERLEY K. C., JOHNSON J. E., and GAMMON R. H. (1996) A reevaluation of the open ocean source of methane to the atmosphere. *J. Geophys. Res.* **101**, 6953-6921.
- BAUER S., HITCHCOCK G. L., and OLSON D. B. (1991) Influence of monsoonally-forced Ekman dynamics upon surface layer depth and plankton biomass distribution in the Arabian Sea. *Deep-Sea Res.* **38**, 531-553.
- BELVISO S. P., JEAN-BAPTISTE P., NGUYEN B. C., MERLIVAT L., and LABEYRIE L. (1987) Deep methane maxima and ³He anomalies across the Pacific entrance to the Celebes Basin. *Geochim. Cosmochim. Acta* **51**, 2673-2680.
- BERGAMASHI P. (1997) Seasonal variations of stable hydrogen and carbon isotope ratios in methane from a Chinese rice paddy. *J. Geophys. Res.* **102**, 25383-25393.
- BERGAMASHI P. and HARRIS G. W. (1995) Measurements of stable isotope ratios (¹³CH₄/¹²CH₄; ¹²CH₃D/¹²CH₄) in landfill methane using a tunable diode laser absorption spectrometer. *Global Biogeochem. Cycles* **9**, 439-447.
- BERGAMASHI P., LOWE D. C., MANNING M. R., MOSS R., BROMLEY T., and CLARKSON T. S. (2001) Transects of atmospheric CO, CH₄, and their isotopic composition across the Pacific: Shipboard measurements and validation of inverse models. *J. Geophys. Res.* **106**, 7993-8011.
- BERGES M. and CRUTZEN P. J. (1996) Estimates of global N₂O emissions from cattle, pig and chicken manure, including a discussion of CH₄ emissions. *J. Atmos. Chem.* **24**, 241-269.
- BERNARD B. B. (1979) Methane in marine sediments. *Deep-Sea Res.* **26**, 429-443.
- BIANCHI M., MARTY D., TEYSSIE J.-L., and FOWLER S. W. (1992) Strictly aerobic and anaerobic bacteria associated with sinking particulate matter and zooplankton fecal pellets. *Marine Ecology Progress Series* **88**, 55-60.
- BINGEMER H. G. and CRUTZEN P. J. (1987) The production of methane from solid wastes. *J. Geophys. Res.* **92**, 2181-2187.
- BLAIR N. E., BOEHME S. E., and CARTER W. D. JR. (1993) The carbon isotope biogeochemistry of methane production in anoxic sediments: 1. field observations. In *Biogeochemistry of global change: radiatively active trace gases* (ed. R. S. OREMLAND), pp. 575-593. Chapman & Hall, New York.
- BLAKE D. R. and ROWLAND F. S. (1986) Global atmospheric concentrations and source strengths of ethane. *Nature* **321**, 231-233.
- BLAKE D. R. and ROWLAND F. S. (1988) Continuing worldwide increase in tropospheric methane, 1978-1987. *Science* **239**, 1129-1131.

- BOISSARD C., BONSAING B., KANAKIDOU M., and LAMBERT G. (1996) TROPOZ II: global distributions and budgets of methane and light hydrocarbons. *J. Atmos. Chem.* **25**, 115-148.
- BONSAING B., BOISSARD C., LECLOAREC M. F., RUDOLPH J., and LACAUX J. P. (1995) Methane, carbon monoxide and light non-methane hydrocarbon emissions from African savanna burnings during the FOS/DECAFE experiment. *J. Atmos. Chem.* **22**, 149-162.
- BONSAING B., KANAKIDOU M., LAMBERT G., and MONFRAY P. (1988) The marine source of C₂–C₆ aliphatic hydrocarbons. *J. Atmos. Chem.* **6**, 3-20.
- BONSAING B. and LAMBERT G. (1985) Nonmethane hydrocarbons in an oceanic atmosphere. *J. Atmos. Chem.* **2**, 257-271.
- BORN M., DÖRR H., and LEVIN I. (1990) Methane consumption in aerated soils of the temperated zone. *Tellus* **42B**, 2-8.
- BOTTINGA Y. (1969) Calculated fractionation factors for carbon and hydrogen isotope exchange in the system calcite-carbon dioxide-graphite-methane-hydrogen-water vapor. *Geochim. Cosmochim. Acta* **33**, 49-64.
- BRÄUNLICH M., ABALLAIN O., MARIK T., JÖCKEL P., BRENNINKMEIJER C. A. M., CHAPPELLAZ J., BARNOLA J.-M., MULVANEY R., and STURGES W. T. (2001) Changes in the global atmospheric methane budget over the last decades inferred from ¹³C and D isotopic analysis of Antarctic firn air. *J. Geophys. Res.* **106**, 20465-20481.
- BRICE K. A. and DERWENT R. G. (1978) Emissions inventory for hydrocarbons in the United Kingdom. *Atmos. Environ.* **12**, 2045-2054.
- BROCK J. C., MCCLAIN C. R., and HAY W. W. (1992) A southwest monsoon hydrographic climatology for the northwestern Arabian Sea. *J. Geophys. Res.* **97**, 9455-9465.
- BROCK J. C., MCCLAIN C. R., LUTHER M. E., and HAY W. W. (1991) The phytoplankton bloom in the northwestern Arabian Sea during the southwest monsoon. *J. Geophys. Res.* **97**, 733-750.
- BROECKER, W. S., LEDWELL J. R., TAKAHASHI T., WEISS L. M. R., MEMERY L., PENG T. H., JÄHNE B., and MÜNNICH K. O. (1986) Isotopic versus micrometeorological ocean CO₂ fluxes: a serious conflict. *J. Geophys. Res.* **91**, 10517-10527.
- BROECKER W. S., PENG T. H., ÖSTLUND G., and STUIVER M. (1985) The distribution of bomb radiocarbon in the ocean. *J. Geophys. Res.* **90**, 6953-6970.
- BROOK E. J., HARDER S., SEVERINGHAUS J., STEIG E. J., and SUCHER C. M. (2000) On the origin and timing of rapid changes in atmospheric methane during the last glacial period. *Global Biogeochem. Cycles* **14**, 559-572.
- BROOKS J. E., FREDERICKS A. D., SACKETT W. M., and SWINNERTON J. W. (1973) Baseline concentrations of light hydrocarbons in the Gulf of Mexico. *Environ. Sci. Technol.* **7**, 639-642.
- BROOKS J. M., REID D. F., and BERNARD B. B. (1981) Methane in the upper water column of the northwestern Gulf of Mexico. *J. Geophys. Res.* **86**, 11029-11040.
- BROOKS J. M. and SACKETT W. M. (1973) Sources, sinks, and concentrations of light hydrocarbons in the Gulf of Mexico. *J. Geophys. Res.* **78**, 5248-5258.
- BULLISTER J. L., GUINASSO N. L., and SCHINK D. R. (1982) Dissolved hydrogen, carbon monoxide, and methane at the CEPEX site. *J. Geophys. Res.* **87**, 2022-2034.
- BURKE R. A. JR., REID D. F., BROOKS J. M., and LAVOIE D. M. (1983) Upper water column methane geochemistry in the eastern tropical North Pacific. *Limnol. Oceanogr.* **28**, 19-32.

- BURKE R. A. JR. and SACKETT W. M. (1986) Stable hydrogen and carbon isotopic compositions of biogenic methanes from several shallow aquatic environments. *ACS Symposium Series* **305**: *Organic Marine Geochemistry* (ed. M. L. Sohn), pp. 297-313. ACS, Washington, D.C.
- BURKILL P. H., MANTOURA R. F. C., and OWENS N. J. P. (1993) Biogeochemical cycling in the northwestern Indian Ocean: a brief overview. *Deep-Sea Res. II*, **40**, 643-649.
- BUTLER J. H., ELKINS J. W., THOMPSON T. M., and HALL B. D. (1991) Oceanic consumption of CH_3CCl_3 : implications for tropospheric OH. *J. Geophys. Res.* **96**, 22347-22355.
- BUTLER J. H., JONES R. D., GARBER J. H., and GORDON L. I. (1987) Seasonal distribution and turnover of reduced trace gases and hydroxylamine in Yaquina Bay, Oregon. *Geochim. Cosmochim. Acta* **51**, 697-706.
- CHAMEIDES W. L., LIU S. C., and CICERONE R. J. (1977) Possible variations in atmospheric methane. *J. Geophys. Res.* **82**, 1795-1798.
- CHAPPELLAZ J., BARNOLA J. M., RAYNAUD D., KOROTKEVICH Y. S., and LORIUS C. (1990) Ice-core record of atmospheric methane over the past 160,000 years. *Nature* **345**, 127-131.
- CHARLOU J. L., BOUGAULT H., APPRIOU P., JEAN-BAPTISTE P., ETOUBLEAU J., and BIROLLEAU A. (1991a) Water column anomalies associated with hydrothermal activity between 11°40' and 13°N on the East Pacific Rise: discrepancies between tracers. *Deep-Sea Res.* **38**, 569-596.
- CHARLOU J. L., BOUGAULT H., APPRIOU P., NELSEN T., and RONA P. (1991b) Different TDM/ CH_4 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., DMITRIEV L., BOUGAULT H., and NEEDHAM H. D. (1988) Hydrothermal CH_4 between 12°N and 15°N over the Mid-Atlantic-Ridge. *Deep-Sea Res.* **35**, 121-131.
- CHUNG M. H. (1976) Isotope fractionation of organic matter. Ph.D. Thesis, Texas A&M University, College Station, Texas.
- CICERONE R. J. and OREMLAND R. S. (1988) Biogeochemical aspects of atmospheric methane. *Global Biogeochem. Cycles* **2**, 299-327.
- CLAYPOOL G. E. and KAPLAN I. R. (1974) The origin and distribution of methane in marine sediments. In *Natural gases in marine sediments* (ed. I. R. KAPLAN), pp. 99-139. Plenum Press, New York.
- CLAYPOOL G. E. and KVENVOLDEN K. A. (1983) Methane and other hydrocarbon gases in marine sediments. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* **11**, 299-327.
- COLEMAN D. D., RISATTI J. B., and SCHOELL M. (1981) Fractionation of carbon and hydrogen isotopes by methane oxidizing bacteria. *Geochim. Cosmochim. Acta* **45**, 1033-1037.
- CONRAD R. and SEILER W. (1988) Methane and hydrogen in seawater (Atlantic Ocean). *Deep-Sea Res.* **35**, 1903-1917.
- CRAIG H. (1953) The geochemistry of the stable carbon isotopes. *Geochim. Cosmochim. Acta* **3**, 53-92.
- CRAIG H. and LUPTON J. E. (1981) Helium-3 and mantle volatiles in the ocean and the oceanic crust. In *The Sea Volume 7: the oceanic lithosphere* (ed. C. EMILIANI), pp. 391-428. John Wiley & Sons.
- CRUTZEN P. J. (1995) The role of methane in atmospheric chemistry and climate. In *Ruminant physiology: digestion, metabolism, growth and reproduction*. (eds. W. VON ENGELHARDT *et al.*), pp. 291-315. Ferdinand Enke Verlag, Berlin.

- CRUTZEN P. J. and ANDREAE M. O. (1990) Biomass burning in the tropics: impact on atmospheric chemistry and biogeochemical cycles. *Science* **250**, 1169-1178.
- CRUTZEN P. J., ASELMANN I., and SEILER W. (1986) Methane production by domestic animals, wild ruminants, other herbivorous fauna, and humans. *Tellus* **38B**, 271-284.
- CUTLER A. N. and SWALLOW J. C. (1984) Surface currents of the Indian Ocean (to 25°S, 100°E): compiled from historical data archived by the Meteorological Office. (Institute of Oceanographic Sciences, Report No. 187), Bracknell, UK, 8 pp. and 36 charts.
- CYNAR F. J. and YAYANOS A. A. (1992) The distribution of methane in the upper waters of the Southern California Bight. *J. Geophys. Res.* **97**, 11269-11285.
- DAFNER E., OBZHIROV A., and VERESHZHAGINA O. (1998) Distribution of methane in waters of Okhotsk and western Bering Seas, and the area of the Kuril Islands. *Hydrobiologia* **362**, 93-101.
- DARBYSHIRE M. (1967) The surface waters off the coast of Kerala, South-west India. *Deep-Sea Res.* **14**, 295-320.
- DAVIS J. B. and SQUIRES R. M. (1954) Detection of microbially produced gaseous hydrocarbons other than methane. *Science* **119**, 381-382.
- DE ANGELIS M. A. and LILLEY M. D. (1987) Methane in surface waters of Oregon estuaries and rivers. *Limnol. Oceanogr.* **32**, 716-722.
- DE ANGELIS M. A., LILLEY M. D., OLSON E. J., and BAROSS J. A. (1993) Methane oxidation in deep-sea hydrothermal plumes of the Endeavour Segment of the Juan de Fuca Ridge. *Deep-Sea Res.* **40**, 1169-1186.
- DE ANGELIS M. A. and SCRANTON M. I. (1993) Fate of methane in the Hudson River and Estuary. *Global Biogeochem. Cycles* **7**, 509-523.
- DE ANGELIS M. A. and LEE C. (1994) Methane production during zooplankton grazing on marine phytoplankton. *Limnol. Oceanogr.* **39**, 1298-1308.
- DELLING N. (1995) Methan im Ozean; Klimarelevantes Spurengas im Oberflächenwasser und Indikator rezenter hydrothermalen Aktivität. Unveröffentlichte Diplomarbeit im Fach Geologie-Paläontologie, Fachbereich Geowissenschaften, Universität Hamburg, 122 pp.
- DELLING N., SEIFERT R., LEINWEBER A., FABER E., and MICHAELIS W. (1997) C₁-C₄ hydrocarbons in the Arabian Sea - concentration and methane carbon isotope distributions. In *Bericht über den 6. JGOFS-Workshop am 4./5.12.1997 in Bremen* (eds. M. PÄTZOLD and G. WEFER), *Berichte aus dem Fachbereich Geowissenschaften der Universität Bremen* **109**, pp.21-22. Bremen.
- DELLING N., SEIFERT R., LEINWEBER A., FABER E., and MICHAELIS W. (1999) C₁-C₃ hydrocarbons and methane carbon isotopes in the Arabian Sea. In *Meeresforschung mit FS Sonne. Statusseminar 10.-12. März 1999 in Freiberg*, p. 237. Forschungszentrum Jülich, Jülich.
- DELLING N., SEIFERT R., and MICHAELIS W. (1996a) C₁-C₄ hydrocarbons in the Gulf of Aden and the Arabian Sea. In *Östliches Mittelmeer, Rotes Meer, Arabisches Meer, Cruise No. 31* (eds. C. HEMLEBEN, W. ROETHER and P. STOFFERS), *Meteor-Berichte* **96-4**, pp. 153-158. Leitstelle Meteor, Institut für Meereskunde der Universität Hamburg, Hamburg.

- DELLING N., SEIFERT R., and MICHAELIS W. (1996b) C₁–C₄ hydrocarbons in the Arabian Sea (JGOFS). In *Biogeochemical fluxes in the deep-sea and investigations of geological structures in the Indian Ocean, Cruise No. 33* (eds. K. LOCHTE, P. HALBACH, and B. FLEMMING), *Meteor-Berichte* **96-5**, pp. 30-36. Leitstelle Meteor, Institut für Meereskunde der Universität Hamburg, Hamburg.
- DELLING N., SEIFERT R., and MICHAELIS W. (1996c) C₁–C₄ hydrocarbons in the Arabian Sea and their exchange with the atmosphere. In *Bericht über den 5. JGOFS-Workshop am 27./28.11.1996 in Bremen* (eds. M. GIESE and G. WEFER), *Berichte aus dem Fachbereich Geowissenschaften der Universität Bremen* **89**, pp.53-54. Bremen.
- DENTENER F., DERWENT R., DLUGOKENCKY E., HOLLAND E., ISAKSEN I., KATIMA J., KIRCHHOFF V., MATSON P., MIDGLEY P., and WANG M. (2001) Atmospheric chemistry and greenhouse gases. In *Climate Change 2001: The scientific basis. Contribution of working Group I to the third assessment report of the intergovernmental panel on climate change* (eds. J. T. HOUGHTON, Y. DING, D. J. GRIGGS, M. NOGUER, P. J. VAN DER LINDEN, X. DAI, K. MASKELL, and C. A. JOHNSON), Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 881 pp.
- DEUSER W. G., MÜLLER-KARGER F. E., EVANS R. H., BROWN O. B., ESAIAS W. E., and FELDMAN G. C. (1990) Surface-ocean color and deep-ocean carbon flux: how close a connection? *Deep-Sea Res.* **37**, 1331-1344.
- DEVENTER B. (1993) Der Einfluß von Aufbereitungsmethoden und Lagerungsbedingungen sowie Licht- und Nährstoffmangel auf die Pigmentzusammensetzung verschiedener Phytoplanktonarten. *Berichte aus dem Zentrum für Meeres- und Klimaforschung, Reihe E: Hydrobiologie und Fischereiwissenschaft*, Hamburg, pp. 237.
- DE WILDE H. P. J. and DUYZER J. (1996) Methane emissions off the Dutch coast: air-sea concentration differences versus atmospheric gradients. In: *Air-Water Gastransfer* (eds. B. JÄHNE and E. C. MONAHAN), pp. 763-773. AEON-Verlag, Hanau.
- DICKINSON R. E. and CICERONE R. J. (1986) Future global warming from atmospheric trace gases. *Nature* **319**, 109-115.
- DICKEY T., MARRA J., SIGURDSON D. E., WELLER R. A., KINKADE C. S., ZEDLER S. E., WIGGERT J. D., and LANGDON C. (1998) Seasonal variability of bio-optical and physical properties in the Arabian Sea: October 1994–October 1995. *Deep Sea Res.* **45**, 2001-2025.
- DING W.-H. and WANG J.-L. (1998) Spatial concentration profiles of C₂–C₆ hydrocarbons in the atmosphere of Taipei metropolitan area. *Chemosphere* **37**, 1187-1195.
- DLUGOKENCKY E. J., STEELE L. P., LANG P. M., and MASARIE K. A. (1994) The growth rate and distribution of atmospheric methane. *J. Geophys. Res.* **99**, 17021-17043.
- DONAHUE N. M. and PRINN R. G. (1990) Nonmethane hydrocarbon chemistry in the remote marine boundary layer. *J. Geophys. Res.* **95**, 18387-18411.
- DONAHUE N. M. and PRINN R. G. (1993) In situ nonmethane hydrocarbon measurements on SAGA 3. *J. Geophys. Res.* **98**, 16915-16932.
- DONNER L. and RAMANATHAN V. (1980) Methane and nitrous oxide: their effects on the terrestrial climate. *J. Atmos. Sci.* **37**, 119-124.
- DUCE R. A., MOHNEN V. A., ZIMMERMANN P. R., GROSJEAN D., CAUTREELS W., CHATFIELD R., JAENICKE R., OGREN J. A., PELLIZZARI E. D., and WALLACE G. T. (1983) Organic material in the global troposphere. *Rev. Geophys.* **21**, 921-952.

- EHHALT D. H. (1974) The atmospheric cycle of methane. *Tellus* **26**, 58-70.
- EHHALT D. H. (1999) Gas phase chemistry of the troposphere. In *Global aspects of atmospheric chemistry*. (edited by Deutsche Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie e.V., guest editor R. ZELLNER), pp. 21-109. Darmstadt Steinkopff, Springer Verlag, New York.
- EHHALT D. H., RUDOLPH J., and SCHMIDT U. (1986) On the importance of light hydrocarbons in multiphase atmospheric systems. In *Chemistry of Multiphase Atmospheric Systems, NATO ASI Ser., Ser. G, vol. 6* (ed. W. JAESCHKE), pp. 321-350. Springer Verlag, New York.
- EKMAN V. W. (1905) On the influence of the earth's rotation on ocean currents. *Ark. Math. Astron. Fys.* **2**, 1-53.
- ELLIOT A. J. and SAVIDGE G. (1990) Some features of the upwelling off Oman. *J. Mar. Res.* **48**, 319-333.
- Environmental Protection Agency (EPA) (1994) International anthropogenic methane emissions: estimates for 1990 (ed. M. J. ADLER), Washington, DC, 121 pp.
- ERICKSON III D. J. (1993) A stability-dependent theory for air-sea gas exchange. *J. Geophys. Res.* **98**, 8471-8488.
- ETHERIDGE D. M., PEARMAN G. I., and DESILVA F. (1988) Atmospheric trace-gas variations as revealed by air trapped in an ice core from Law Dome, Antarctica. *Ann. Glaciol.* **10**, 28-33.
- ETHERIDGE D. M., PEARMAN G. I., and FRASER P. J. (1992) Changes in tropospheric methane between 1841 and 1978 from a high accumulation-rate Antarctic ice core. *Tellus* **44B**, 282-294.
- EWALD S. (1999) Satellitengestützte Abschätzung der Einflüsse von kühler Haut und Schaumbedeckung des Ozeans auf den globalen CO₂-Fluss zwischen Ozean und Atmosphäre. *Examensarbeit Nr. 67*, Max-Planck-Institut für Meteorologie, Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften im Fachbereich der Geowissenschaften der Universität Hamburg, 103 pp.
- FABER E., GERLING P., BERNER U., and SOHNS E. (1994a) Methane in ocean waters: concentration and carbon isotope variability at East Pacific Rise and in the Arabian Sea. *Environ. Monit. Assess.* **31**, 139-144.
- FABER E., GERLING P., SOHNS E., and MICHAELIS W. (1994b) Hydrothermale Aktivitäten des EPR und der Methanhaushalt Geosphäre-Hydrosphäre-Atmosphäre. In *Geowissenschaften und Umwelt* (eds. J. MATSCHULLAT and G. MÜLLER), pp. 221-224. Springer Verlag, Heidelberg.
- FABER E., SOHNS E., POGGENBURG J., and GERLING P. (1993) Stable carbon isotopes on methane in nanoliter quantities. In *1st International Symposium on Applied Isotope Geochemistry (AIG-1), 29 August–3 September, Geiranger, Norway. Program and Abstracts* (eds. G. ABERG and E. B. JORGENSEN), Geiranger, Norway.
- FABIAN H. (1999) Die Verteilung des Mesozooplanktons im zentralen Arabischen Meer während unterschiedlicher Monsunphasen. Unveröffentlichte Diplomarbeit im Fach Hydrobiologie und Fischereiwissenschaft, Fachbereich Biologie, Universität Hamburg, 150 pp.
- FEHSENFELD F. C., CALVERT J., FALL R., GOLDAN P., GUENTHER A. B., HEWITT C. N., LAMB B., LIU S., TRAINER M., WESTBERG H., and ZIMMERMANN P. R. (1992) Emissions of volatile organic compounds from vegetation and the implications for atmospheric chemistry. *Global Biogeochem. Cycles* **6**, 389-430.
- FIELD R. A., GOLSTONE M. E., LESTER J. N., and PERRY R. (1992) The sources and behavior of tropospheric anthropogenic volatile hydrocarbons. *Atmos. Environ.* **26**, 389-430.

- FOLLAND C. K., KARL T. R., CHRISTY J. R., CLARKE R. A., GRUZA G. V., JOUZEL J., MANN M. E., OERLEMANS J., SALINGER M. J., and WANG S.-W. (2001) Observed climate variability and change. In *Climate Change 2001: The scientific basis. Contribution of working Group I to the third assessment report of the intergovernmental panel on climate change* (eds. J. T. HOUGHTON, Y. DING, D. J. GRIGGS, M. NOGUER, P. J. VAN DER LINDEN, X. DAI, K. MASKELL, and C. A. JOHNSON), Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 881 pp.
- FRANK D. J., SACKETT W. M., HALL R., and FREDERICKS A. D. (1970) Methane, ethane and propane concentrations in the Gulf of Mexico. *Am. Assoc. Petr. Geol. Bull.* **54**, 1933-1938.
- FRIEDMAN I. and O'NEIL J. R. (1977) Compilation of stable isotope fractionation factors of geochemical interest. In *Data of Geochemistry*, 6th ed. U.S. Geological Survey Professional Paper, KK1-KK12. U.S. Government Printing Office, Washington, D.C.
- FROST B. W. (1980) Grazing. In *The physiological ecology of phytoplankton* (ed. I. MORRIS), pp. 465-491, Blackwell, United Kingdom.
- FUEX A. N. (1980) Experimental evidence against an appreciable isotopic fractionation of methane during migration. *Phys. Chem. Earth* **12**, 725-732.
- FUGLESTVEDT J. S., BERNTSEN T. K., and ISAKSEN I. S. A. (1993) Responses in tropospheric O₃, OH and CH₄ to changed emissions of important trace gases. *Report 1993:4*, CICERO, Univ. of Oslo, Oslo, Norway.
- FYFE W. S. and LONSDALE P. (1981) Ocean floor hydrothermal activity. In *The Sea Volume 7: the oceanic lithosphere* (ed. C. EMILIANI), pp. 589-638, John Wiley & Sons, New York.
- GAMES L. M. and HAYES J. M. (1976) On the mechanisms of CO₂ and CH₄ production in natural environments. In *Environmental Biogeochemistry* (ed. J. O. NRIAGU), pp. 51-73. Science, New York.
- GAMO T., ISHIBASHI J.-I., SAKAI H., and TILBROOK B. (1987) Methane anomalies in seawater above the Loihi submarine summit area, Hawaii. *Geochim. Cosmochim. Acta* **51**, 2857-2864.
- GAMO T., ISHIBASHI J.-I., SHITSHIMA K., KINOSHITA M., WATANABE M., NAKAYAMA E., SOHRIN Y., KIM E.-S., MASUZAWA T., and FUJIOKA K. (1988) Anomalies of bottom CH₄ and trace metal concentrations associated with high heat flow at the Calyptogena community off Hatsu-shima Island, Sagami Bay, Japan: a preliminary report of Tansei Maru KT-88-1 Leg-1. *Geochem. J.* **22**, 215-230.
- GARCIA J. L. (1998) The methanogenic Archaea. *Comptes Rendus de l'Academie d'Agriculture de France* **84**, 23-33.
- GARFIELD P. C., PACKARD T. T., FRIEDRICH G. E., and CODISPOTI L. A. (1983) A subsurface particle maximum layer and enhanced microbial activity in the secondary nitrite maximum of the northeastern tropical Pacific Ocean. *J. Mar. Res.* **41**, 747-768.
- GARRAT J. R. (1977) Review of drag coefficients over oceans and continents. *Mon. Weather Rev.* **10**, 915-929.
- GODFREY J. S., ALEXIOU A., ILAHUDE A. G., LEGLER D. M., LUTHER M. E., MCCREARY J. P., MEYERS G. A. JR., MIZUMO K., RAO R. R., SHETYE S. R., TOOLE J. H., and WACONGNE S. (1995) The role of the Indian Ocean in the global climate system: recommendations regarding the Global Ocean Observing System. Report of the Ocean Observing System Development Panel, Texas A&M University, College Station, TX, USA, 89 pp.
- GOLD T. (1979) Terrestrial sources of carbon and earthquake outgassing. *J. Petrol. Geol.* **1**, 3-19.

- GOLD T. and SOTER S. (1980) The deep earth gas hypothesis. *Sci. Amer.* **24**, 154-161.
- GONFIANTINI R. (1978) Standards for stable isotope measurements in natural compounds. *Nature* **271**, 534-536.
- GORNITZ V. and FUNG I. (1994) Potential distribution of methane hydrates in the world's oceans. *Global Biogeochem. Cycles* **8**, 335-347.
- GRIFFITH R.P., CALDWELL B.A., CLINE J.D., BROICH W.A., and MORITA R.Y. (1982) Field observations of methane concentrations and oxidation rates in the Southern Bering Sea. *Appl. Environ. Microbiol.* **44**, 435-446.
- GROSJEAN E., RASMUSSEN R. A., and GROSJEAN D. (1998) Ambient levels of gas phase pollutants in Potot Allegre, Brazil. *Atmos. Environ.* **32**, 3371-3379.
- GROSSMAN E. L. (1997) Stable carbon isotopes as indicators of microbial activity in aquifers. In *Manual of Environmental Microbiology* (eds. C. J. HURST, G. R. KNUDSEN, M. J. MCINERNEY, L. D. STETZENBACH, and M. V. WALTER), pp. 565-576. American Society for Microbiology, Washington, D.C., USA.
- GUENTHER A., HEWITT C. N., ERICKSON D., FALL R., GERON C., GRAEDEL T., HARLEY P., KLINGER L., LERDAU M., MCKAY W. A., PIERCE T., SCHOLLES B., STEINBRECHER R., TALLAMRAJU R., TAYLOR J., and ZIMMERMANN P. R. (1995) A global model of natural volatile organic compound emissions. *J. Geophys. Res.* **100**, 8873-8892.
- GUPTA M. L., CICERONE R. J., BLAKE D. R., ROWLAND F. S., and ISAKSEN I. S. A. (1998) Global atmospheric distributions and source strengths of light hydrocarbons and tetrachloethene. *J. Geophys. Res.* **103**, 28219-28235.
- HAAKE B., ITTEKKOT V., RIXEN T., RAMASWAMY V., NAIR R. R., and CURRY W. B. (1993) Seasonality and interannual variability of particle fluxes to the deep Arabian Sea. *Deep-Sea Res.* **40**, 1323-1344.
- HALBACH P., HOLZBECHER E., KOSCHINSKY A., MICHAELIS W., and SEIFERT R. (2001) Deep-sea hydrothermal microplume generation - a case study from the North Fiji Basin. *Geo-Marine Letters* **21**, 94-102.
- HALBACH P., NAKAMURA K., WAHSNER M., LANGE J., SAKAI H., KÄSELITZ L., HANSEN R.-D., YAMANO M., POST J., PRAUSE B., SEIFERT R., MICHAELIS W., TEICHMANN F., KINOSHITA M., MÄRTEN A., ISHIBASHI J., CZWERWINSKI S., and BLUM N. (1989) Probable modern analogue of Kuroko-type massive sulphide deposits in the Okinawa Trough back-arc basin. *Nature* **338**, 496-499.
- HANSELMANN K. (1989) Rezente Seesedimente. *Die Geowissenschaften* **4**, 98-112.
- HANSON R. S. and HANSON T. E. (1996) Methanotrophic bacteria. *Microbiol. Rev.* **60**, 439-471.
- HAPPELL J. D., CHANTON J. P., and SHOWERS W. J. (1995) Methane transfer across the water-air interface in stagnant wooded swamps of Florida: evaluation of mass-transfer coefficients and isotopic fractionation. *Limnol. Oceanogr.* **40**, 290-298.
- HARRISS R. C., GORHAM E., SEBACHER D. I., BARTLETT K. B., and FLEBBE P. A. (1985) Methane flux from northern peatlands. *Nature* **315**, 652-654.
- HARTING P., SCHÜTZE H. und CHRISTOPH G. (1976) Der thermodynamische Kohlenstoffisotopieeffekt im System CH₄-H₂O. *Isotopenpraxis* **12**, 232-234.
- HARVEY L. D. D. and HUANG Z. (1995) Evaluation of the potential impact of methane clathrate destabilisation on future global warming. *J. Geophys. Res.* **100**, 2905-2926.

- HEIN R., CRUTZEN P. J., and HEIMANN M. (1997) An inverse modeling approach to investigate the global atmospheric methane cycle. *Global Biogeochem. Cycles* **11**, 43-76.
- HERZIG P. M., PLÜGER W. L., BECKER K., DEISSMANN G., O'KELLY A. P., SCHÖPS D., SCHOLTEN J., YELLES-CHAOUCHE A., ASHIS GHOSH T., KODAGALI V. N., MUKHOPADHYAY R., NAGENDER NATH B., RAMPRASAD T., SIVASANKARA RAO P., BAYER F., HANSEN D., LANGE J., LETTAU O., POHL W., KUNZENDORF H., MICHAELIS W., MYCKE B., SEIFERT R., WALTER P., and STOFFERS P. (1988) Exploration for hydrothermal activity near the Rodriguez Triple Junction, Indian Ocean. *Canadian Mineralogist* **26**, 721-736.
- HIMMELBLAU D. M. (1964) Diffusion of dissolved gases in liquids. *Chem. Rev.* **64**, 527-550.
- HIGHWOOD E. J., SHINE K. P., HURLEY M. D., and WALLINGTON T. J. (1999) Estimation of direct radiative forcing due to non-methane hydrocarbons. *Atmos. Env.* **33**, 759-767.
- HODGES C. F. and CAMPBELL D. A. (1998) Gaseous hydrocarbons associated with black layer induced by the interaction of cyanobacteria and *Desulfovibrio desulfuricans*. *Plant and Soil* **205**, 77-83.
- HOEFS J. (1997) Stable isotope geochemistry. 4th completely rev., updated, and enl. ed., Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, 201 pp.
- HOLMES M. E., SANSONE F. J., RUST T. M., and POPP B. N. (2000) Methane production, consumption, and air-sea exchange in the open ocean: an evaluation based on carbon isotope ratios. *Global Biogeochem. Cycles* **14**, 1-10.
- HORIBE Y., KIM K.-R., and CRAIG H. (1986) Hydrothermal methane plumes in the Mariana back-arc spreading center. *Nature* **324**, 179-182.
- HOUGH A. M. (1991) Development of a two-dimensional global tropospheric model: model chemistry. *J. Geophys. Res.* **96**, 7325-7362.
- HOV O. and SCHMIDBAUER N. (1992) Atmospheric concentrations of nonmethane hydrocarbons at a north european coastal site. *J. Atmos. Chem.* **14**, 515-526.
- HOVLAND M. and JUDD A. G. (1988) Seabed pockmarks and seapages. Graham and Trotman Limited, London, 293pp.
- HOVLAND M., JUDD A. G., and BURKE R. A. J. (1993) The global flux of methane from shallow submarine sediments. *Chemosphere* **26**, 559-578.
- HUBER R., STOFFERS P., CHEMINEE J. L., RICHNOW H.-H., and STETTER K. O. (1990) Hyperthermophilic archaeobacteria within the crater and open-sea plume of erupting Macdonald Seamount. *Nature* **345**, 179-182.
- HULSTON J. and MCCABE W. J. (1962) Mass spectrometer measurements in the thermal areas of New Zealand. *Geochim. Cosmochim. Acta* **26**, 399-410.
- HUNT J. M. (1974) Hydrocarbon geochemistry of Black Sea. In *The Black Sea-Geology, Chemistry, and Biology* (eds. E. T. DEGENS and D. A. ROSS), *Amer. Assoc. Petrol. Geol. Memoir* **20**, 499-504.
- HYNDMAN R. D. and 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**, 7025-7041.
- Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) (1992) *Climate change 1992. The supplementary report to the IPCC Scientific Assessment* (eds. J. T. HOUGHTON, B. A. CALLANDER, and S. K. VARNEY), Cambridge University Press, Cambridge, UK.

- Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) (1996) *Climate change 1995. The science of climate change* (eds. J. T. HOUGHTON, L.G. MEIRA FILHO, B.A. CALLANDER, N. HARRIS, A. KATTENBERG, and K. MASKELL), Cambridge University Press, Cambridge, UK, 572 pp.
- ISAKSEN I. S. A. and HOV O. (1987) Calculation of trends in the tropospheric concentration of O₃, OH, CO, CH₄ and NO_x. *Tellus* **39B**, 271-285.
- ISAKSEN I. S. A., HOV O., PENKETT S. A., and SEMB A. (1985) Model analysis of the measured concentration of organic trace gases in the Norwegian Arctic. *J. Atmos. Chem.* **3**, 3-27.
- ITTEKKOT V., NAIR R. R., HAAKE B., BARTSCH M. und SALGE U. (1990) Sedimentfallen-Untersuchungen im nördlichen Indischen Ozean. *Die Geowissenschaften* **7**, 192-197.
- IVANOV M. V., LEIN A. YU., and GALCHENKO V. F. (1993) The oceanic global methane cycle. In *Biogeochemistry of global change: radiatively active trace gases* (ed. R. S. OREMLAND), pp. 505-520. Chapman & Hall, New York.
- JÄHNE B., HENZ G., and DIETRICH W. (1987) Measurement of the diffusion coefficients of sparingly soluble gases in water. *J. Geophys. Res.* **92**, 10767-10776.
- JANA S. and CHOUDHURI M. A. (1982) Ethylene production and senescence in submerged aquatic angiosperms. *Aquat. Bot.* **13**, 359-365.
- JANNASCH H. W. (1983) Microbial processes at deep sea hydrothermal vents. In *Hydrothermal processes at seafloor spreading centers* (eds. P. A. RONA, K. BOSTRÖM, L. LAUBIER, and K. J. SMITH), pp. 677-709. Plenum Press, New York.
- JANNASCH H. W. (1985) Leben in der Tiefsee auf chemosynthetischer Basis. *Naturwiss.* **72**, 285-290.
- JEAN-BAPTISTE P., BELVISO S., ALAUX G., NGUYEN B. C., and MIHALOPOULOS N. (1990) ³He and methane in the Gulf of Aden. *Geochim. Cosmochim. Acta* **54**, 111-116.
- JEANTHON C., L'HARIDON S., REYSENBACH A. L., CORRE E., VERNET M., MESSNER P., SLEYTR U. B., and PRIEUR D. (1999) *Methanococcus vulcanicus* sp. nov., a novel hyperthermophilic methanogen isolated from East Pacific Rise, and identification of *Methanococcus* sp. DSM 4213T as *Methanococcus fervens* sp. nov. *International Journal of Systematic Bacteriology* **49**, 583-589.
- JENDEN P. D. and KAPLAN I. R. (1986) Comparison of microbial gases from the Middle American Trench and Scripps Submarine Canyon: implication for the origin of natural gas. *Appl. Geochem.* **1**, 631-646.
- 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. and 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**, 2353-2359.
- KANAKIDOU M. (1988) Contribution à l'étude des Sources des Hydrocarbures Légers Non Méthanique dans l'Atmosphère. Dissertation, Université de Paris VII.
- KANAKIDOU M., BONSAING B., and LAMBERT G. (1989) Light hydrocarbons vertical profiles and fluxes in a French rural area. *Atmos. Environ.* **23**, 921-927.
- KANAKIDOU M., SINGH H. B., VALENTIN K. M., and CRUTZEN P. J. (1991) A two-dimensional study of ethane and propane oxidation. *J. Geophys. Res.* **96**, 15395-15413.
- KARL D. M. and TILBROOK B. D. (1994) Production and transport of methane in oceanic particulate organic matter. *Nature* **369**, 732-734.

- KEEN T. R., KINDLE J. C., and YOUNG D. K. (1997) The interaction of southwest upwelling, advection and primary production in the northwest Arabian Sea. *J. Mar. Sys.* **13**, 61-82.
- KEVERS C., DRIESSCHE T. V., and GASPAR T. (1989) Relationship between ethylene and ethane production by whole *Acetabularia mediterranea* cells and by microsomal fractions. *Saussurea* **19**, 121-123.
- KIDWAI S. and AMJAD S. (2000) Zooplankton: pre-southwest and northeast monsoons of 1993 to 1994, from the North Arabian Sea. *Mar. Biol.* **136**, 561-571.
- KIENE R. P. (1991) Production and consumption of methane in aquatic systems. In *Microbial production and consumption of greenhouse gases: methane, nitrogen oxides, and halomethanes* (eds. J. E. ROGERS and W. B. WHITMAN), pp. 111-146. Am. Soc. Microbiol., Washington D.C.
- KNEIFEL H. (1979) Amines in algae. In *Marine algae and pharmaceutical science* (ed. H. A. HIPPE), pp. 365-401. DeGruyter, Nederland.
- KNOX M., QUAY P. D., and WILBUR D. (1992) Kinetic isotope fractionation during air-water gas transfer of O₂, N₂, CH₄, and H₂. *J. Geophys. Res.* **97**, 20335-20343.
- KNOX R. A. (1987) The Indian Ocean: interaction with the monsoon. In *Monsoons* (eds. J. S. FEIN and P. L. STEPHENS), pp. 365-397. John Wiley & Sons, New York.
- KOENE C. F. H. M. and SCHRAA G. (1998) Anaerobic reduction of ethene to ethane in an enrichment culture. *FEMS Microbiology Ecology* **25**, 251-256.
- KOPPELMANN R. and WEIKERT H. (1997) Deep Arabian Sea mesozooplankton distribution. Inter-monsoon, October 1995. *Mar. Biol.* **129**, 549-560.
- KOPPELMANN R. and WEIKERT H. (2000) Transfer of organic matter in the deep Arabian Sea zooplankton community: insights from $\delta^{15}\text{N}$ analysis. *Deep-Sea Res.* **47**, 2653-2672.
- KRESLAVSKII V. D., MARKAROV A. D., BRANDT A. B., KISELEVA M. I., MUKHIN E. N., RUZIEVA R. K., YAKUNIN A. F., and RUDENDO T. I. (1988) Effects of red light, phytohormones and dichlorophenyurea derivatives on ethylene evolution by *Chlorella*. *Sov. Plant Physiol.* **35**, 889-895.
- 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., and SCAMMAN R. L. (1986) Oregon subduction zone: venting, fauna, and carbonates. *Science* **231**, 561-566.
- KVENVOLDEN K. A. (1988a) Methane hydrates and global climate. *Global Biogeochem. Cycles* **2**, 221-229.
- KVENVOLDEN K. A. (1988b) Methane hydrates – a major reservoir of carbon in the shallow geosphere. In *Origins of methane in the earth* (ed. M. SCHOELL), *Chem. Geol.* **71**, 41-51.
- KVENVOLDEN K. A. (1993) Gas hydrates – geological perspective and global change. *Rev. Geophys.* **31**, 173-187.
- KVENVOLDEN K. A. and BARNARD L. A. (1983) Hydrates of natural gas hydrates in sediments of an active and passive continental margin. *Mar. Petr. Geol.* **2**, 65-71.
- LADAGE S., SEIFERT R., MICHAELIS W., RUPP H., HALBACH P., and MAKRIJIS J. (1991) Hydrothermal gas generation in a back-arc basin. *Naturwissenschaften* **78**, 64-66.
- LAMB B., GUENTHER A., GAY D., and WESTBERG H. (1987) A national inventory of biogenic hydrocarbon emissions. *Atmos. Environ.* **21**, 1695-1705.

- LAMBERT G. and SCHMIDT S. (1993) Reevaluation of the oceanic flux of methane: uncertainties and long term variations. *Chemosphere* **26**, 579-589.
- LAMMERS S. and SUESS E. (1994) An improved head-space analysis method for methane in seawater. *Mar. Chem.* **47**, 115-125.
- LAMMERS S., SUESS E., and 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., MANSUROV M. N., and ANIKIEV V. V. (1995b) Variations of atmospheric methane supply from the Sea of Okhotsk induced by the seasonal ice cover. *Global Biogeochem. Cycles* **9**, 351-358.
- LAMONTAGNE R. A., SWINNERTON J. W., and LINNENBOM V. J. (1974) C₁–C₄ hydrocarbons in the North and South Pacific. *Tellus* **26**, 71-77.
- LAMONTAGNE R. A., SWINNERTON J. W., LINNENBOM V. J., and SMITH W. D. (1973) Methane concentrations in various marine environments. *J. Geophys. Res.* **78**, 5317-5324.
- LAVOIE D. M., REID D. F., DEPALMA I. P., and HAYES J. D. (1982) Chemical, biological, and physical measurements from the Mediterranean Sea, summer 1980. *NORDA Technical Note* **138**, Naval Ocean Research and Development Activity, Mississippi, USA.
- LAW K. S. and PYLE J. A. (1993) Modelling the budgets of tropospheric trace gases: 2. CH₄ and CO. *J. Geophys. Res.* **98**, 18401-18412.
- LEE C., MURRAY D., BARBER R., BUESSLER K., DYMOND J., HEDGES J., HONJO S., MANGANINI S., MATRA J., MOSER C., PETERSON M., PRELL W., and WAKEHAM S. (1998) Particulate organic carbon fluxes: compilation of results from the 1995 U.S. JGOFS Arabian Sea Process Study. *Deep-Sea Res.* **45** 2489-2501.
- LEE C. and WAKEHAM S. G. (1989) Organic matter in seawater: biogeochemical processes. In *Chemical Oceanography* **9** (ed. J. P. RILEY), pp. 1-51. Academic Press, New York.
- LEDWELL J. R., WATSON A. J., and LAW C. S. (1998) Mixing of a tracer in the pycnocline. *J. Geophys. Res.* **103**, 21499-21529.
- LEINWEBER A. (1998) Untersuchung zur Ausbreitung von Methan im Arabischen Meer. Unveröffentlichte Diplomarbeit im Fach Ozeanographie, Fachbereich Geowissenschaften, Universität Hamburg, 66 pp.
- LELIEVELD J., CRUTZEN P. J., and BRÜHL C. (1993) Climate effects of atmospheric methane. *Chemosphere* **26**, 739-768.
- LELIEVELD J., CRUTZEN P. J., and DENTENER F. J. (1998) Changing concentration, lifetime and climate forcing of atmospheric methane. *Tellus* **50B**, 128-150.
- LENDT R. (2000) Reaktionen des oberflächennahen marinen Karbonatsystems im nordwestlichen Arabischen Meer auf den Südwest-Monsun. Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften am Fachbereich Geowissenschaften der Universität Hamburg, 102 pp.
- LEVY H. (1971) Normal atmosphere: large radical and formaldehyde concentrations predicted. *Science* **173**, 141-143.
- LILLEY M. D., BAROSS J. A., and GORDON L. I. (1982) Dissolved hydrogen and methane in Saanich Inlet, British Columbia. *Deep-Sea Res.* **29**, 1471-1484.
- LILLEY M. D., BUTTERFIELD D. A., OLSON E. J., LUPTON J. E., MACKO S. A., and MCDUFF R. E. (1993) Anomalous CH₄ and NH₄⁺ concentrations at an unsedimented mid-ocean-ridge hydrothermal system. *Nature* **364**, 45-47.

- LINKE P., SUESS E., TORRES M., MARTENS V., RUGH W. D., ZIEBIS W., and 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. and MERLIVAT L. (1986) Air-sea gas exchange rates: introduction and synthesis. In *The role of air-sea exchange in geochemical cycling* (ed. P. BUAT-MENARD), pp. 113-127, NATO ASI Ser. C: Mathematical and Physical Science, D. Reidel Publishing Company, Boston.
- LISS P. S. and SLATER P. G. (1974) Flux of gases across the air-sea interface. *Nature* **247**, 181-184.
- LIU S. C., MCKEAN S., and TRAINER M. (1989) Impacts of biogenic nonmethane hydrocarbons on the tropospheric chemistry. In *Our changing atmosphere* (eds. P. J. CRUTZEN, GERARD and VANDER), pp. 237-241. European Geophysical Union, Liege, Belgium.
- LOVLEY D. R. and KLUG M. J. (1983) Methanogenesis from methanol and methylamines and acetogenesis hydrogen and carbon dioxide in the sediments of an eutrophic lake. *Applied Environmental Microbiology* **45**, 1310-1315.
- LOWE D. C., BRENNINKMEIJER C. A. M., MANNING M. R., SPARKS R., and WALLACE G. (1988) Radiocarbon determination of atmospheric methane at Baring Head, New Zealand. *Nature* **332**, 522-525.
- LUTJEHARMS J. R. E., BANG N. D., and DUNCAN C. P. (1981) Characteristics of the currents east and south of Madagascar. *Deep-Sea Res.* **28**, 879-899.
- MACDONALD G. (1990) Role of methane clathrates in past and future climates. *Clim. Change* **16**, 247-281.
- MACDONALD R. W. (1976) Distribution of low-molecular-weight hydrocarbons in Southern Beaufort Sea. *Environ. Sci. Technol.* **10**, 1241-1246.
- MADHUPRATAP M., GOPALAKRISHNAN T. C., HARIDAS P., and NAIR K. K. C. (2001) Mesozooplankton biomass, composition and distribution in the Arabian Sea during Fall Intermonsoon: implications of oxygen gradients. *Deep-Sea Res.* **48**, 1345-1368.
- MADHUPRATAP M., GOPALAKRISHNAN T. C., HARIDAS P., NAIR K. K. C., ARAVINDAKSHAN P. N., PADMAVATI G., and PAUL S. (1996b) Lack of seasonal and geographical variation in mesozooplankton biomass in the Arabian Sea and its structure in the mixed layer. *Current Science* **71**, 863-868.
- MADHUPRATAP M., HARIDAS P., RAMAIAH N., and ACHUTHANKUTTY C. T. (1992) Zooplankton of the southwest coast of India: abundance, composition, temporal and spatial variability in 1987. In *Oceanography of the Indian Ocean*. (ed. B. N. DESAI), pp. 99-112. Oxford and IBH Publishing Co. Ltd., New Delhi.
- MADHUPRATAP M., KUMAR S. P., BHATTATHIRI P. M. A., KUMAR M. D., RAGHUKUMAR S., NAIR K. K. C., and RAMAIAH N. (1996a) Mechanism of the biological response to winter cooling in the northeastern Arabian Sea. *Nature* **384**, 549-551.
- MAHALOFF A., MCMURTRY G. M., WILTSHIRE J. C., and YEH H. W. (1982) Geology and chemistry of hydrothermal deposits from active submarine volcano Loihi, Hawaii. *Nature* **298**, 234-239.
- MAILLARD C. and SOLIMAN G. (1985) Hydrography of the Red Sea and exchanges with the Indian Ocean in summer. *Oceanologica Acta* **9**, 249-269.

- MALIK R. K. and TAURO P. (1986) Ethane and propane instead of methane from biogas digestors? *Tibtech* Dec. 1986, 305-307.
- MAMAYEV O. I. (1975) Temperature-salinity analysis of world ocean waters. Elsevier, New York, 174 pp.
- MANNING M. R., LOWE D. C., MELHUSH W. H., SPARKS R. J., WALLACE G., and BRENNINKMEIJER C. A. M. (1990) The use of radiocarbon measurements in atmospheric studies. *Radiocarbon* **32**, 37-58.
- MANTOURA R. F. C. and LLEWELLYN C. A. (1983) The rapid determination of algal chlorophyll and carotenoid pigments and their break-down products in natural water by reverse-phase high-performance liquid chromatography. *Anal. Chim. Acta* **151**, 297-314.
- MANTYLA A. W. and REID J. L. (1995) On the origin of deep and bottom waters of the Indian Ocean. *J. Geophys. Res.* **100**, 2417-2439.
- MARTENS C. S., BLAIR N. E., GREEN C. D., and DES MARAIS D. J. (1986) Seasonal variations in the stable carbon isotopic signature of biogenic methane in a coastal sediment. *Science* **233**, 1300-1303.
- MARTY D. J. (1993) Methanogenic bacteria in seawater. *Limnol. Oceanogr.* **38**, 452-456.
- MATTOO A. K., MEHTA R. A., and BAKER J. E. (1992) Copper-induced ethylene biosynthesis in terrestrial (*Nicotiana tabacum*) and aquatic (*Spirodela oligorrhiza*) higher plants. *Photochemistry* **31**, 405-409.
- MCKAY W. A., TURNER M. F., JONES B. M. R., and HALLIWELL C. M. (1996) Emissions of hydrocarbons from marine phytoplankton – some results from controlled laboratory experiments. *Atmos. Environ.* **30**, 2583-2593.
- MECHALAS B. J. (1974) Pathways and environmental requirements for biogenic gas production in the ocean. In *Natural gases in marine sediments* (ed. I. R. KAPLAN), pp. 11-25. Plenum Press, New York.
- MICHAELIS W., BÖNISCH G., JENISCH A., LADAGE S., RICHNOW H.-H., SEIFERT R., and STOFFERS P. (1990) Methane and ^3He anomalies related to submarine intraplate volcanic activities. *Mitt. Geol. Pal. Inst. Univ. Hamburg* **69**, 117-127.
- MICHAELIS W., SEIFERT R., NAUHAUS K., TREUDE T., THIEL V., BLUMENBERG M., KNITTEL K., GIESEKE A., PETERKNECHT K., PAPE T., BOETIUS A., AMANN R., JÖRGENSEN B. B., WIDDEL F., PECKMANN J., PIMENOV N. V., and GULIN M. B. (2002) Microbial reefs in the Black Sea fueled by anaerobic oxidation of methane. *Science* **297**, 1013-1015.
- MITCHELL J. F. B. (1989) The „greenhouse“ effect and climate change. *Rev. Geophys.* **27**, 115-139.
- MONAHAN E. C. and SPILLANE M. C. (1984) The role of oceanic white caps in air-sea gas exchange. In *Gas transfer at water surfaces* (eds. W. BRUTSAERT and G. H. JIRKA), pp. 495-503, D. Reidel Company, Boston.
- MOORE J. C. and VROLIJK P. (1992) Fluid in accretionary prisms. *Rev. Geophys.* **30**, 113-135.
- MÜLLER J.-F. (1992) Geographical distribution and seasonal variation of surface emissions and deposition velocities of atmospheric trace gases, *J. Geophys. Res.* **97**, 3787-3804.
- NAQVI S. W. A., NORONHA R. J., SOMASUNDAR K., and SEN GUPTA R. (1990) Seasonal changes in the denitrification regime of the Arabian Sea. *Deep-Sea Res.* **37**, 593-611.

- NELSON P. F., QUIGLEY S. M., and SMITH M. Y. (1983) Sources of atmospheric hydrocarbons in Sydney: a quantitative determination using a source reconciliation technique. *Atmos. Environ.* **17**, 439-449.
- NEUE H. U. and SASS R. L. (1994) Trace gas emissions from rice fields. In *Global atmospheric-biospheric chemistry*. (ed. R. G. PRINN), pp. 119-147, Plenum Press, New York.
- OLSON D. B., HITCHCOCK R., FINE R., and WARREN B. A. (1993) Maintenance of the low-oxygen layer in the central Arabian Sea. *Deep-Sea Res.* **40**, 673-685.
- O'NEIL J. R. (1986) Theoretical and experimental aspects of isotopic fractionation. In *Reviews in Mineralogy 16* (eds. J. W. VALLEY, H. P. TAYLOR, JR., and J. R. O'NEIL), pp. 1-40. Mineralogical Society of America, Chelsea, Michigan, USA.
- OREMLAND R. S. (1979) Methanogenic activity in plankton samples and fish intestines: a mechanism for in situ methanogenesis in ocean surface waters. *Limnol. Oceanogr.* **24**, 1136-1141.
- OREMLAND R. S. (1981) Microbial formation of ethane in anoxic estuarine sediments. *Appl. Environ. Microbiol.* **42**, 122-129.
- OWENS N. J. P., LAW C. S., MENTOURA R. F. C., BURKILL P. H., and LLEWELLYN C. A. (1991) Methane flux to the atmosphere from the Arabian Sea. *Nature* **354**, 293-296.
- PATRA P. K., LAL S., VENKATARAMANI S., GAUNS M., and SHARMA V. V. S. S. (1998) Seasonal variability in distribution and fluxes of methane in the Arabian Sea. *J. Geophys. Res.* **103**, 1167-1176.
- PATZERT W. C. (1974) Volume and heat transport between the Red Sea and Gulf of Aden and notes on the Red Sea heat budget. In *L'oceanographie physique de la Mer Rouge*, pp. 191-201. CNEXO, Paris.
- PAULL C. K., USSLER III W., and 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.
- PELTZER E. T. and BREWER P. G. (1993) Some practical aspects of measuring DOC-sampling artifacts and analytical problems with marine samples. *Mar. Chem.* **41**, 243-252.
- PENKETT S. A. (1982) Non-methane organics in the remote troposphere. In *Atmospheric Chemistry* (ed. E. D. GOLDBERG), pp. 329-355. Springer Verlag, New York.
- PICCOT S. D., WATSON J. J., and JONES J. W. (1992) A global inventory of volatile organic compound emissions from anthropogenic sources. *J. Geophys. Res.* **97**, 9897-9912.
- PLASS-DÜLMER C. (1992) Die Bedeutung der Ozeane als Quelle für leichte Kohlenwasserstoffe in der Atmosphäre. Inaugural-Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät zu Köln, 135 pp.
- PLASS C., KOPPMANN R., and RUDOLPH J. (1992) Light hydrocarbons in the surface water of the mid-atlantic. *J. Atm. Chem.* **15**, 235-251.
- PLASS-DÜLMER C., KHEDIM A., KOPPMANN R., JOHNEN F. J., and RUDOLPH J. (1993) Emission of light nonmethane hydrocarbons from the Atlantic into the atmosphere. *Global Biogeochem. Cycles* **7**, 221-228.
- PLASS-DÜLMER C., KOPPMANN R., RATTE M., and RUDOLPH J. (1995) Light nonmethane hydrocarbons in seawater. *Global Biogeochem. Cycles* **9**, 79-100.
- PLÜGER W. L., HERZIG P. M., BECKER K. B., DEISSMANN G., SCHÖPS D., LANGE J., JENISCH A., LADAGE S., RICHNOW H. H., SCHULZ T., and MICHAELIS W. (1990) Discovery of hydrothermal fields at the Central Indian Ridge. *Marine Mining* **9**, 73-86.

- PRINN R., CUNNOLD D. M., SIMMONDS P. G., ALYEA F. N., BOLDI R., CRAWFORD A., FRASER P. J., GUTZLER D., HARTLEY D. E., ROSEN R., and 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**, 2445-2461.
- PRINN R., WEISS R. F., MILLER B. R., HUANG J., ALYEA F. N., CUNNOLD D. M., FRASER P. J., HARTLEY D. E., and SIMMONDS P. G. (1995) Atmospheric trends and lifetime of CH_3CCl_3 and global OH concentrations. *Science* **269**, 187-192.
- QUADFASSEL D. R. and SCHOTT F. (1982) Water-mass distribution at intermediate layers off the Somali coast during the onset of the southwest monsoon. *J. Phys. Oceanogr.* **12**, 1358-1372.
- QUAY P. D., EMERSON S., WILBUR D. O., and STUMP C. (1993) The $\delta^{18}\text{O}$ of dissolved O_2 in the surface waters of the subarctic Pacific: a tracer of biological productivity. *J. Geophys. Res.* **98**, 8447-8458.
- QUAY P. D., KING S. L., STUTSMAN J., STEELE L. P., FUNG I., GAMMON R. H., BROWN T. A., FARWELL G. W., GROOTES P. M., and SMIDT F. H. (1991) Carbon isotopic composition of atmospheric CH_4 : fossil and biomass burning source strengths. *Global Biogeochem. Cycles* **5**, 25-47.
- RAMANATHAN V., CICERONE R. J., SINGH H. B., and KIEHL J. T. (1985) Trace gas trends and their potential role in climate change. *J. Geophys. Res.* **90**, 5547-5566.
- RAMASWAMY V., BOUCHER O., HAIGH J., HAUGLUSTAINE D., HAYWOOD J., MYHRE G., NAKAJIMA T., SHI G. Y., and SOLOMON S. (2001) Radiative forcing of climate change. In *Climate Change 2001: The scientific basis. Contribution of working Group I to the third assessment report of the intergovernmental panel on climate change* (eds. J. T. HOUGHTON, Y. DING, D. J. GRIGGS, M. NOGUER, P. J. VAN DER LINDEN, X. DAI, K. MASKELL, and C. A. JOHNSON), Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 881 pp.
- RAO R. R., MOLINARI R. L., and FESTA J. F. (1989) Evolution of the climatological near-surface thermal structure of the Tropical Indian Ocean. 1. Description of mean monthly mixed layer depth, and sea surface temperature, surface current, and surface meteorological fields. *J. Geophys. Res.* **94**, 10801-10815.
- RASMUSSEN R. A. and KHALIL M. A. K. (1984) Atmospheric methane in the recent and ancient atmospheres: concentrations, trends, and interhemispheric gradient. *J. Geophys. Res.* **89**, 11599-11605.
- RATTE M., BUJOK O., SPITZY A., and RUDOLPH J. (1998) Photochemical alkene formation in seawater from dissolved organic carbon: results from laboratory experiments. *J. Geophys. Res.* **103**, 5707-5717.
- RATTE M., PLASS-DÜLMER C., KOPPMANN R., and RUDOLPH J. (1995) Horizontal and vertical profiles of light hydrocarbons in sea water related to biological, chemical and physical parameters. *Tellus* **47B**, 607-623.
- REEBURGH W. S., HIRSCH A. I., SANSONE F. J., POPP B. N., and TRUST T. M. (1997) Carbon kinetic isotope effect accompanying microbial oxidation of methane in boreal forest soils. *Geochim. Cosmochim. Acta* **61**, 4761-4767.
- REEBURGH W. S., WARD B. B., WHALEN S. C., SANDBECK K. A., KILPATRICK K. A., and KERKHOF L. J. (1991) Black Sea methane geochemistry. *Deep-Sea Res.* **38**, 1189-1210.

- REINHARDT D. (1995) Stress ethylene in plants: elicitors of ethylene production and studies of ethylene biosynthesis. Inauguraldissertation zur Erlangung der Würde eines Doktors der Philosophie vorgelegt der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel, 209 pp.
- RHEDER G. (1996) Quellen und Senken marinen Methans zwischen Schelf und offenem Ozean. Regionale Variabilität und steuernde Parameter der Methanverteilung und der Austausch mit der Atmosphäre. Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, 161 pp.
- RHEDER G., KEIR R. S., SUESS E., and RHEIN M. (1999) Methane in the northern Atlantic controlled by microbial oxidation and atmospheric history. *Geophys. Res. Lett.* **26**, 587-590.
- RICE D. D. and CLAYPOOL G. E. (1981) Generation, accumulation, and resource potential of biogenetic gas. *Amer. Assoc. Petrol. Geol. Bull.* **65**, 5-25.
- RIEMER D. D., POS W. H., and ZIKA R. G. (1996) Photochemical production of nonmethane hydrocarbons (NMHCs) in seawater: a process involving dissolved organic matter (DOM). *EOS Trans. AGU* **77** (46), Fall Meet. Suppl., F256.
- RINSLAND C. P., LEVINE J. S., and MILES T. (1985) Concentration of methane in the troposphere deduced from 1951 infrared solar spectra. *Nature* **318**, 245-249.
- RITCHIE D. A., EDWARDS C., McDONALD I. R., and MURELL J. C. (1997) Detection of methanogenes and methanotrophs in natural environments. *Global Change Biology* **3**, 339-350.
- RIXEN T., HAAKE B., ITTEKKOT V., GUPTHA M. V. S., NAIR R. R., and SCHLÜSSEL (1996) Coupling between SW monsoon-related surface and deep ocean process as discerned from continuous particle flux measurements and correlated satellite data. *J. Geophys. Res.* **101**, 28569-28582.
- RIXEN T., HAAKE B., and ITTEKKOT V. (2000) Sedimentation in the western Arabian Sea: the role of coastal and open-ocean upwelling. *Deep-Sea Res.* **47**, 2155-2178.
- ROCHFORD D. J. (1964) Salinity maxima in the upper 1000 meters of the North Indian Ocean. *Austr. J. Mar. Freshw. Res.* **15**, 1-24.
- ROEMER M. G. M. and VAN DEN HOUT K. D. (1991) Emissions of NMHCs and NO_x and global ozone production. *TNO-Rep.* **P91/025**, TNO Inst. of Environ. Sci., Netherlands.
- ROMAN M., SMITH S., WISHNER K., ZHANG X., and GOWING M. (2000) Mesozooplankton production and grazing in the Arabian Sea. *Deep-Sea Res.* **47**, 1423-1450.
- RONA P. A. (1984) Hydrothermal mineralization at seafloor spreading centers. *Earth Sci. Rev.* **20**, 1-104.
- RONA P. A. (1986) Mineral deposits from sea-floor hot springs. *Sci. Amer.* **254**, 66-74.
- ROWE D. and MUEHLENBACHS A. (1999) Low-temperature thermal generation of hydrocarbon gases in shallow shales. *Nature* **398**, 61-63.
- RUDD J. W. M. and TAYLOR C. D. (1980) Methane cycling in aquatic environments. *Advances in Aquatic Microbiology* **2**, 77-150.
- RUDOLPH J. (1995) The tropospheric distribution and budget of ethane. *J. Geophys. Res.* **100**, 11369-11381.
- RUDOLPH J. and EHHAULT D. H. (1981) Measurements of C₂-C₅ hydrocarbons over the North Atlantic. *J. Geophys. Res.* **86**, 11595-11964.

- RUDOLPH J., KOPPMANN R., JOHNEN F. J., and KHEDIM A. (1989) The distribution of light nonmethane hydrocarbons in the troposphere and their potential impact on photochemical ozone formation. In *Ozone in the atmosphere* (eds. BOJKOV and FABIAN), pp. 15-25. Deepak Publishing, Hampton.
- RYTHER J. H., HALL J. R., PEASE A. K., BAKUN A., and JONES M. M. (1966) Primary organic production in relation to the chemistry and hydrography of the western Indian Ocean. *Limnol. Oceanogr.* **11**, 371-380.
- SANDSTROM M. W., MEREDITH D., and KAPLAN I. R. (1983) Hydrocarbon geochemistry in surface sediments of Alaskan outer continental shelf: part 2. Distribution of hydrocarbon gases. *Amer. Assoc. Petrol. Geol. Bull.* **67**, 2047-2052.
- SANSONE F. J., RUST T. M., and SMITH S. V. (1998) Methane distribution and cycling in Tomales Bay, California. *Estuaries* **21**, 66-77.
- SAWADA S. and TOTSUKA T. (1986) Natural and anthropogenic sources and fate of atmospheric ethylene. *Atmos. Environ.* **20**, 821-832.
- SCHMALJOHANN R. (1991) Oxidation of various potential energy sources by the methanotrophic endosymbionts of *Siboglinum poseidoni* (Pognophora). *Mar. Ecol. Prog. Ser.* **76**, 143-148.
- SCHMITT M., FABER E., BOTZ R., and STOFFERS P. (1991) Extraction of methane from seawater using ultrasonic vacuum degassing. *Anal. Chem.*, **63**, 529-532.
- SCHNEIDER B., NAGEL K., THOMAS H., and REBERS A. (1999) The Baltic Sea CO₂ budget. In *Abstract Volume, 2nd International Symposium on CO₂ in the ocean*, pp. 21-06. Stockholm, Sweden.
- SCHOELL M. (1980) The hydrogen and carbon isotopic composition of methane from natural gases of various origins. *Geochim. Cosmochim. Acta* **44**, 649-661.
- SCHOELL M. (1983) Genetic characterization of natural gases. *Amer. Assoc. Petrol. Geol. Bull.* **67**, 2225-2238.
- SCHOELL M. (1988) Multiple origins of methane in the earth. In *Origins of methane in the earth* (ed. M. SCHOELL), *Chem. Geol.* **71**, 1-10.
- SCHOELL M., TIETZE K., and SCHOBERTH S. M. (1988) Origin of methane in Lake Kivu (East-Central Africa). In *Origins of methane in the earth* (ed. M. SCHOELL), *Chem. Geol.* **71**, 257-265.
- SCOR-UNESCO WORKING GROUP (1964) Report of Scor-Unesco Working Group 17 on Determination of photosynthetic pigments. Mimeogr., Sydney, 12 pp.
- SCRANTON M. I. (1988) Temporal variations in the methane content of the Cariaco Trench. *Deep-Sea Res.* **35**, 1511-1523.
- SCRANTON M. J. and BREWER P. G. (1977) Occurrence of methane in the near-surface waters of the western subtropical North-Atlantic. *Deep-Sea Res.* **24**, 127-138.
- SCRANTON M. I., CRILL P., DE ANGELIS M., DONAGHAY P. L., and SIEBURTH J. M. (1993) The importance of episodic events in controlling the flux of methane from an anoxic basin. *Global Biogeochem. Cycles* **7**, 491-507.
- SCRANTON M. J. and FARRINGTON J. W. (1977) Methane production in the waters off Walvis Bay. *J. Geophys. Res.* **82**, 4947-4953.
- SEBACHER D. J., HARRISS R. C., BARTLETT K. B., SEBACHER S. M., and GRICE S. S. (1986) Atmospheric methane sources: Alaskan tundra bogs, an alpine fen, and a subarctic boreal marsh. *Tellus* **38B**, 1-10.

- SEIFERT R., DELLING N., and MICHAELIS W. (1999a) Umsetzungsprozesse des Methans im Arabischen Meer – Informationen aus der Kohlenstoffisotopie. JGOFS-Indik, SO 117 und SO 119. In *Meeresforschung mit FS Sonne. Statusseminar 10.–12. März 1999 in Freiberg*, pp. 85-87. Forschungszentrum Jülich, Jülich.
- SEIFERT R., DELLING N., RICHNOW H.-H., KEMPE S., HEFTER J., and MICHAELIS W. (1999b) Ethylene and methane in the upper water column of the subtropical Atlantic. *Biogeochem.* **44**, 73-91.
- SHARMA G. S. (1976) Transequatorial movement of water masses in the Indian Ocean. *J. Mar. Res.* **34**, 143-154.
- SHARP J. H. (1993) The dissolved organic controversy: an update. *Oceanography* **6**, 45-50.
- SHENOI S. S. C., SHETYE S. R., GOUVEIA A. D., and MICHAEL G. S. (1993) Salinity extrema in the Arabian Sea. *Mitt. Geol. Pal. Inst. Univ. Hamburg* **76**, 37-49.
- SHETYE S. R., GOUVEIA A. D., SHENOI S. S. C., MICHAEL G. S., SUNDAR D., ALMEIDA A. M., and SANTANAM K. (1991) The coastal current off western India during the northeast monsoon. *Deep-Sea Res.* **38**, 1517-1529.
- SHETYE S. R., GOUVEIA A. D., and SHENOI S. S. C. (1994) Circulation and water masses of the Arabian Sea. In *Biogeochemistry of the Arabian Sea* (ed. D. LAL), pp. 9-25, Indian Academy of Science, Bangalore.
- SIEBURTH J. MCN. (1987) Contrary habitats for redox-specific processes: methanogenesis in oxic waters and oxidation in anoxic waters. In *Microbes in the sea* (ed. M. A. SLEIGH), pp. 11-38. John Wiley & Sons, New York.
- SIEBURTH J. MCN. (1988) The trophic roles of bacteria in marine ecosystems are complicated by synergistic-consortia and mixotrophic-cometabolism. *Prog. Oceanogr.* **21**, 117-128.
- SILVERMAN M. P. and OYAMA V. I. (1968) Automatic apparatus for sampling and preparing gases for mass spectral studies of carbon isotope fractionation during methane metabolism. *Anal. Chem.* **40**, 1833-1877.
- SINGH H. B. and KASTING J. F. (1988) Chlorine-hydrocarbon photochemistry in the marine troposphere and lower stratosphere. *J. Atmos. Chem.* **7**, 261-285.
- SINGH H. B. and ZIMMERMANN P. R. (1992) Atmospheric distributions and sources of nonmethane hydrocarbons. *Adv. Environ. Sci. Technol.* **24**, 177-235.
- SLOAN E. D. (1990) Clathrate hydrates of natural gases. Marcel Dekker, New York, 641 pp.
- SMETHIE W. M., TAKAHASHI T. T., CHIPMAN D. W., and LEDWELL J. R. (1985) Gas exchange and CO₂ flux in the tropical Atlantic Ocean determined from ²²²Rn and pCO₂ measurements. *J. Geophys. Res.* **90**, 7005-7022.
- SMITH R. L. and BOTTERO J. S. (1977) On upwelling in the Arabian Sea. In *A voyage of Discovery* (ed. M. ANGEL), pp. 291-304. Pergamon Press, New York.
- SMITH S., ROMAN M., PRUSOVA I., WISHNER K., GOWING M., CODISPOTI L. A., BARBER R., MARRA J., and FLAGG C. (1998) Seasonal response of zooplankton to monsoonal reversal in the Arabian Sea. *Deep-Sea Res.* **45**, 2349-2403.
- SOLOVIEV A. V. and SCHLÜSSEL P. (1994) Parameterization of the cool skin of the ocean and of the air-ocean gas transfer on the basis of modeling surface renewal. *J. Phys. Oceanogr.* **24**, 1339-1346.
- SOLOVIEV A. V. and SCHLÜSSEL P. (1996) Evolution of cool skin and direct air-sea gas transfer coefficient during daytime. *Boundary-Layer Meteorology* **77**, 45-68.

- STAUFFER B., LOCHBRONNER E., OESCHGER H., and SCHWANDER J. (1988) Methane concentration in the glacial atmosphere was only half that of the preindustrial Holocene. *Nature* **332**, 812-814.
- STETTER K. O. (1985) Extrem thermophile Bakterien. *Naturwissensch.* **72**, 291-301.
- STEVENS C. M. and ENGELKEMEIR A. (1988) Stable carbon isotopic composition of methane from some natural and anthropogenic sources. *J. Geophys. Res.* **93**, 725-733.
- STEVENS C., M. ENGELKEMEIR A., and RASMUSSEN R. (1985) Causes of increasing methane fluxes based on carbon isotopic studies. In *WMO Technical Conference on Observations and Measurement of Atmospheric Contaminants, Spec. Environ. Rep. 16, WMO 647*, pp. 123-124. World Meteorol. Organ., Geneva, Switzerland.
- STRAMMA L. (1992) The South Indian Current. *J. Phys. Oceanogr.* **22**, 421-430.
- STRAND A. and HOV O. (1994) A two-dimensional study of tropospheric ozone production. *J. Geophys. Res.* **99**, 22877-22895.
- STÜBEN D., STOFFERS P., HARTMANN M., MCMURTRY G., RICHNOW H. H., JENISCH A., and MICHAELIS W. (1992) Manganese, methane, iron, zinc and nickel anomalies in hydrothermal plumes from Teahitia and Macdonald volcanos. *Geochim. Cosmochim. Acta* **56**, 3693-3740.
- SVERDRUP H. U., JOHNSEN M. W., and FLEMING R. H. (1942) The oceans: their physics, chemistry and general biology. Prentice Hall Inc., Englewood Cliffs, N. Y., 1087 pp.
- SWALLOW J. C. (1984) Some aspects of the physical oceanography of the Indian Ocean. *Deep-Sea Res.* **31**, 639-650.
- SWALLOW J. C. FIEUX M., and SCHOTT F. (1988) The boundary currents east and north of Madagascar: geostrophic currents and transports. *J. Geophys. Res.* **93**, 4951-4962.
- SWINNERTON J. W. and LAMONTAGNE R. A. (1974) Oceanic distribution of low-molecular-weight hydrocarbons. Baseline measurements. *Environ. Sci. Technol.* **8**, 657-663.
- SWINNERTON J. W. and LINNENBOM V. J. (1967) Determination of the C₁ to C₄ hydrocarbons in sea water by gas chromatography. *J. Gas Chromato.* **5**, 570-573.
- SWINNERTON J. W., LINNENBOM V. J., and CHEEK C. H. (1969) Distribution of methane and carbon monoxide between the atmosphere and natural waters. *Environ. Sci. Technol.* **3**, 836-836.
- TANS P. P., FUNG I. Y., and TAKAHASHI T. (1990) Observational constraints on the global atmospheric CO₂ budget. *Science* **247**, 1431-1438.
- THIEL V., PECKMANN J., REITNER J., SEIFERT R., WEHRUNG P., and MICHAELIS W. (1999) Highly isotopically depleted isoprenoids: Molecular markers for ancient methane venting. *Geochim. Cosmochim. Acta* **63**, 3959-3966.
- THIEL V., PECKMANN J., RICHNOW H. H., LUTH U., REITNER J., and MICHAELIS W. (2001) Molecular signals for anaerobic methane oxidation in Black Sea seep carbonates and a microbial mat. *Mar. Chem.* **73**, 97-112.
- THOMAS G. E., OLIVERO J. J., JENSEN E. J., SCHROEDER W., and TOON O. B. (1989) Relation between increasing methane and the presence of ice clouds at the mesopause. *Nature* **338**, 490-492.
- TIBBLES B. J. and RAWLINGS D. E. (1994) Characterization of nitrogen-fixing bacteria from a temperate saltmarsh lagoon, including isolates that produce ethane from acetylene. *Microb. Ecol.* **27**, 65-80.

- TILLE K. J. W., SAVELSBERG M., and BÄCHMANN K. (1985) Airborne measurements of nonmethane hydrocarbons over Western Europe: vertical distributions, seasonal cycles of mixing ratios and source strengths. *Atmos. Environ.* **19**, 1751-1760.
- TISSOT B. P. and WELTE D. H. (1984) Petroleum formation and occurrence. 2. Edition, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 699 pp.
- TOMCZAK M. and GODFREY J. S. (1994) Regional oceanography: an introduction. Pergamon Press, London, 422 pp.
- TRAGANZA E. D., SWINNERTON J. W., and CHEEK C. H. (1979) Methane supersaturation and ATP-zooplanktonblooms in near-surface waters of the Western Mediterranean and the subtropical North Atlantic Ocean. *Deep-Sea Res.* **26**, 1237-1245.
- TYLER S. C. (1986) Stable carbon isotopic ratios in atmospheric methane and some of its sources. *J. Geophys. Res.* **91**, 13232-13238.
- TYLER S. C., BRAILSFORD G. W., YAGI K., MINAMI K., and CICERONE R. J. (1994) Seasonal variations in methane flux and $\delta^{13}\text{CH}_4$ values for rice paddies in Japan and their implications. *Global Biogeochem. Cycles* **8**, 1-12.
- UPSTILL-GODDARD R. C., BARNES J., and OWENS N. J. P. (1999) Nitrous oxide and methane during the 1994 Sw monsoon in the Arabian Sea/northwestern Indian Ocean. *J. Geophys. Res.* **104**, 30067-30084.
- VAGHIANI G. L. and RAVISHANKARA A. R. (1991) New measurement of the rate coefficient for the reaction of OH with methane. *Nature* **350**, 406-409.
- VALENTINE D. L., BLANTON D. C., REEBURGH W. S., and KASTNER M. (2001) Water column methane oxidation adjacent to an area of active hydrate dissociation, Eel River Basin. *Geochim. Cosmochim. Acta* **65**, 2633-2640.
- VALENTINE D. L. and REEBURGH W. S. (2000) New perspectives on anaerobic methane oxidation. *Environ. Microbiol.* **2**, 477-484.
- VAN COUWELAAR M. (1997) Zooplankton and micronekton biomass off Somalia and in southern Red Sea during the SW monsoon of 1992 and NE monsoon of 1993. *Deep-Sea Res.* **44**, 1213-1234.
- VOGEL T. M., OREMLAND R. S., and KVENVOLDEN K. A. (1982) Low temperature formation of hydrocarbon gases in San Francisco Bay sediment (California, U.S.A.). *Chem. Geol.* **37**, 289-298.
- VOLLENWEIDER R. A. (1969) A manual on methods for measuring primary production in aquatic environments. IBP Handbook No. 12, Blackwell, Oxford, Edinburgh, 93 pp.
- WANNINKHOF R. (1992) Relationship between gas exchange and wind speed over the ocean. *J. Geophys. Res.* **97**, 7373-7381.
- WANNINKHOF R. and MCGILLIS W. R. (1999) A cubic relationship between air-sea CO_2 exchange and wind speed. *Geophys. Res. Lett.* **26**, 1889-1892.
- WARD B. B. (1992) The subsurface methane maximum in the Southern California Bight. *Continental Shelf Res.* **12**, 735-752.
- WARD B. B., KILPATRICK K. A., NOVELLI P. C., and SCRANTON M. J. (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., and LIDSTROM M. E. (1989) Methane oxidation in Saanich Inlet during summer stratification. *Continental Shelf Res.* **9**, 65-75.

- WATANABE S., HIGASHITAMI N., TSURUSHIMA N., and TSUNOGAI S. (1995) Methane in the Western North Pacific. *J. Oceanogr.* **51**, 39-60.
- WEDLER G. (1987) Lehrbuch der Physikalischen Chemie, pp. 294-299. Weinheim, Heidelberg.
- WEISS P. S. (1970) The solubility of nitrogen, oxygen and argon in water and seawater. *Deep-Sea Res.* **17**, 721-735.
- WELHAN J. A. (1981) Carbon and hydrogen gases in hydrothermal systems: the search for a mantle source. Ph. D. Thesis, University of California, San Diego, California.
- WELHAN J. A. (1988) Origins of methane in hydrothermal systems. In *Origins of methane in the earth* (ed. M. SCHOELL), *Chem. Geol.* **71**, 183-198.
- WELHAN J. A. and CRAIG H. (1983) Methane, hydrogen, and helium in hydrothermal fluids at 21°N on the East Pacific Rise. In *Hydrothermal processes at seafloor spreading centers* (eds. P. A. RONA, K. BOSTRÖM, L. LAUBIER, and K. J. SMITH), pp. 391-409, Plenum Press, New York.
- WELHAN J. A. and LUPTON J. E. (1987) Light hydrocarbon gases in Guaymas Basin hydrothermal fluids: thermogenic versus abiogenic origin. *Amer. Assoc. Petrol. Geol. Bull.* **71**, 215-223.
- WELLER R. A., BAUMGARTNER M. F., JOSEY S. A., FISCHER A. S., and KINDLE J. C. (1998) Atmospheric forcing in the Arabian Sea during 1994–1995: observation and comparisons with climatology and models. *Deep-Sea Res.* **45**, 1961-1999.
- WHALEN S. C. and REEBURGH W. S. (1990) Consumption of atmospheric methane by tundra soils. *Nature* **346**, 160-162.
- WHALEN S. C. and REEBURGH W. S. (1992) Interannual variations in tundra methane emissions: a four-year time series at fixed sites. *Global Biogeochem. Cycles* **6**, 139-159.
- WHALEN S. C., TANAKA N., HENRY R., DECK B., ZEGLEN J., VOGEL J., SOUTHON J., SHEMES A., FAIRBANKS R., and BROECKER W. (1989) Carbon-14 in methane sources and in atmospheric methane: the contribution from fossil fuel carbon. *Science* **245**, 286-290.
- WHITICAR M. J. (1989) A geochemical perspective of natural gas and atmospheric methane. *Org. Geochem.* **16**, 531-547.
- WHITICAR M. J., FABER E., and SCHOELL M. (1986) Biogenetic methane formation in marine and freshwater environments, CO₂ reduction vs. acetate fermentation – isotope evidence. *Geochim. Cosmochim. Acta* **50**, 693-709.
- WIESENBURG D. A. and GUINASSO N. L. J. (1979) Equilibrium solubilities of methane, carbon monoxide, and hydrogen in water and seawater. *J. Chem. Eng. Data* **24**, 356-360.
- WILKE C. R. and CHANG R. (1955) Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions. *A. I. Ch. E. Journal* **1**, 264-270.
- WILLIAMS R. T. and BAINBRIDGE A. E. (1973) Dissolved CO, CH₄, and H₂ in the Southern Ocean. *J. Geoph. Res.* **78**, 2691-2696.
- WILLIAMS P. M., BAUER J. E., ROBERTSON K. J., WOLGAST D. M., and OCCELLI M. L. (1993) Report on DOC and DON measurements made at Scripps Institution of Oceanography, 1988–1991. *Mar. Chem.* **41**, 271-281.
- WILSON D. F., SWINNERTON J. W., and LAMONTAGNE R. A. (1970) Production of carbon monoxide and gaseous hydrocarbons in seawater: relation to dissolved organic carbon. *Science* **168**, 1577-1579.

- WISHNER K. F., GOWING M. M., and GELFMAN C. (1998) Mesozooplankton biomass in the upper 1000 m in the Arabian Sea: overall seasonal and geographic patterns, and relationship to oxygen gradients. *Deep-Sea Res.* **45**, 2405-2432.
- WOLIN M. J. and MILLER T. L. (1987) Bioconversion of organic carbon to CH₄ and CO₂. *Geomicrobiology J.* **5**, 239-259.
- WOOLF D. K. (1997) Bubbles and their role in gas exchange. In *The sea surface and global change*. (eds. P. S. LISS and R. A. DUCE), pp. 173-206, Cambridge University Press, Cambridge.
- WYRTKI K. (1971) *Oceanographic Atlas of the International Indian Ocean Expedition*. Nat. Sci. Found., Washington D. C., pp. 115.
- WYRTKI K. (1973) An equatorial jet in the Indian Ocean. *Science* **181**, 262-264.
- YAMAMOTO S., ALCAUSKAS J. B., and CROZIER T. E. (1976) Solubility of methane in distilled water and seawater. *J. Chem. Eng. Data* **21**, 78-80.
- YOU Y. (1997) Seasonal variations of thermocline circulation and ventilation in the Indian Ocean. *J. Geophys. Res.* **102**, 10391-10422.
- YOU Y. and TOMCZAK M. (1993) Thermocline circulation and ventilation in the Indian Ocean derived from water mass analysis. *Deep-Sea Res.* **40**, 13-56.
- ZANDER R., DEMOULIN P., EHHALT D. H., and SCHMIDT U. (1989) Secular increase of the vertical column abundance of methane derived from IR solar spectra recorded at the Jungfraujoch station. *J. Geophys. Res.* **94**, 11029-11039.
- ZENGLER K., RICHNOW H. H., ROSSELL-MORA R., MICHAELIS W., and WIDDEL F. (1999) Methane formation from long-chain alkanes by anaerobic microorganisms. *Nature* **401**, 266-269.
- ZIMMERMANN P. R., GREENBERG J. P., WANDIGA S. O., and CRUTZEN P. J. (1982) Termites: a potentially large source of atmospheric methane, carbon dioxide and molecular hydrogen. *Science* **218**, 563-565.
- ZUO Y. and JONES R. D. (1995) Formation of carbon monoxide by photolysis of dissolved marine organic material and its significance in the carbon cycling of the oceans. *Naturwiss.* **82**, 472-474.
- ZYAKUN A. M., BONDAR V. A., and NAMSARAEV B. B. (1981) Fractionation of methane carbon isotopes by methane oxidizing bacteria. *Freib. Forsch.* **360**, 19-27.

Tabelle A1: Stationsliste und Messergebnisse

Reise	Station	Datum	Zeit	Lat N	Lon E	Tiefe	Temp	Salinität	Methan	$\delta^{13}\text{CH}_4$	Ethan	Ethen	Propan	Propen	DOC	POC	Chl.a
			UTC	[°dez]	[°dez]	[m]	[°C]		[nM]	[‰]	[pM]	[pM]	[pM]	[pM]	[µM]	[µM]	[ng L ⁻¹]
M33/1	590	27.09.95	15:00	19.97	65.69	2	29.69	36.80	2.19		10.3	154.4	9.0	50.6			
M33/1	590	27.09.95	15:00	19.97	65.69	35	29.53	36.78	1.92		15.2	140.1	7.0	43.3			
M33/1	590	27.09.95	15:00	19.97	65.69	50	25.27	36.51	3.88		28.4	205.4	18.4	9.1			
M33/1	590	27.09.95	15:00	19.97	65.69	80	24.15	36.40	5.04		26.5	136.7	14.7	20.0			
M33/1	590	27.09.95	15:00	19.97	65.69	120	20.88	36.04	8.28		23.3	92.7	12.4	12.3			
M33/1	590	27.09.95	15:00	19.97	65.69	300		35.97	3.19		12.6	20.6	7.7	6.0			
M33/1	590	27.09.95	15:00	19.97	65.69	500		35.70	2.56		5.0	27.2	3.0	2.3			
M33/1	590	27.09.95	15:00	19.97	65.69	700		35.56	0.82		9.1	14.5	3.0	4.6			
M33/1	590	27.09.95	15:00	19.97	65.69	1200		35.23	0.75		5.4	38.2	u.N.	5.5			
M33/1	590	27.09.95	15:00	19.97	65.69	1500		35.01	0.55		10.5	33.4	u.N.	6.9			
M33/1	601	30.09.95	18:30	16.16	60.49	7		35.79	2.43		13.3	106.8	16.4	23.6			
M33/1	601	30.09.95	18:30	16.16	60.49	35		35.79	1.98		15.8	111.2	8.5	22.5			
M33/1	601	30.09.95	18:30	16.16	60.49	50		35.72	2.51					15.3			
M33/1	601	30.09.95	18:30	16.16	60.49	80		35.79	3.07		19.9	73.4	11.9	12.3			
M33/1	601	30.09.95	18:30	16.16	60.49	120		35.81	2.91		12.2	23.1	10.6	4.0			
M33/1	601	30.09.95	18:30	16.16	60.49	300		35.81	2.83		16.2	22.8	6.7	6.7			
M33/1	601	30.09.95	18:30	16.16	60.49	500		35.63	1.60		7.2	16.4	5.3	4.0			
M33/1	601	30.09.95	18:30	16.16	60.49	700		35.55	1.10		10.6	16.0	2.4	5.2			
M33/1	601	30.09.95	18:30	16.16	60.49	1200		35.28	0.64		u.N.	7.4	2.3	2.2			
M33/1	601	30.09.95	18:30	16.16	60.49	1500		35.03	0.68			12.3	13.8	7.0			
M33/1	633	08.10.95	09:00	14.42	64.57	5	28.76	36.30	2.44		10.8	185.1	14.8	71.7			
M33/1	633	08.10.95	09:00	14.42	64.57	35	27.08	36.11	2.28		21.6	126.1	10.2	22.2			
M33/1	633	08.10.95	09:00	14.42	64.57	80	25.80	36.06	2.50		18.0	112.0	14.4	17.4			
M33/1	633	08.10.95	09:00	14.42	64.57	120	21.93	35.91	4.50		26.8	87.1	14.6	13.0			
M33/1	633	08.10.95	09:00	14.42	64.57	300	14.42	35.84	3.07		13.6	21.0	11.3	3.3			
M33/1	633	08.10.95	09:00	14.42	64.57	500	11.75	35.55	1.61		u.N.	14.1	9.3	6.4			
M33/1	633	08.10.95	09:00	14.42	64.57	1000	8.25	35.31	0.86		u.N.	19.5	3.0	u.N.			
M33/1	633	08.10.95	09:00	14.42	64.57	1500	5.04	35.02	0.71		u.N.	9.1	u.N.	u.N.			
M33/1	633	08.10.95	09:00	14.42	64.57	2000	2.89	34.83	0.66				u.N.	u.N.			
M33/1	655	15.10.95	01:15	15.60	68.57	5		36.56	2.29		7.9	96.6	8.4	31.2			
M33/1	655	15.10.95	01:15	15.60	68.57	35		36.56	2.04		6.5	147.2	4.1	19.2			
M33/1	655	15.10.95	01:15	15.60	68.57	50		36.61	2.24		7.4	91.6	6.2	26.1			
M33/1	655	15.10.95	01:15	15.60	68.57	80		36.46	3.12		21.1	206.5	13.3	14.4			
M33/1	655	15.10.95	01:15	15.60	68.57	120		35.83	5.28		28.0	61.5	10.8	u.N.			
M33/1	655	15.10.95	01:15	15.60	68.57	200		35.76	3.45		14.6	68.7	4.6	u.N.			
M33/1	655	15.10.95	01:15	15.60	68.57	300		35.64	2.55		11.7	14.7	u.N.	u.N.			
M33/1	655	15.10.95	01:15	15.60	68.57	350		35.58	2.15		6.0	123.0	u.N.	u.N.			
M33/1	655	15.10.95	01:15	15.60	68.57	450		35.52	1.79		u.N.	27.3	u.N.	u.N.			
M33/1	655	15.10.95	01:15	15.60	68.57	600		35.47	1.16		6.4	76.1	u.N.	u.N.			
M33/1	655	15.10.95	01:15	15.60	68.57	800		35.41	1.11		12.3	17.9	u.N.	u.N.			
M33/1	657	15.10.95	08:15	15.59	68.57	5	27.71	36.46	2.13		6.0	180.5	5.4	27.8			
M33/1	657	15.10.95	08:15	15.59	68.57	35			2.08		6.0	137.5	4.0	17.5			
M33/1	657	15.10.95	08:15	15.59	68.57	50		36.52	2.27		9.6	97.5	6.1	24.2			
M33/1	657	15.10.95	08:15	15.59	68.57	80		36.47	3.17		18.8	187.7	13.5	14.5			
M33/1	657	15.10.95	08:15	15.59	68.57	120			5.42		21.9	64.7	8.8	u.N.			
M33/1	657	15.10.95	08:15	15.59	68.57	200			3.66		12.8	91.3	6.7	u.N.			
M33/1	657	15.10.95	08:15	15.59	68.57	300			2.81		13.8	22.0	3.9	u.N.			
M33/1	657	15.10.95	08:15	15.59	68.57	350			2.27		8.1	60.5	u.N.	u.N.			
M33/1	657	15.10.95	08:15	15.59	68.57	450			1.75		9.6	20.2	u.N.	u.N.			
M33/1	657	15.10.95	08:15	15.59	68.57	600			1.09		u.N.	56.1	u.N.	u.N.			
M33/1	657	15.10.95	08:15	15.59	68.57	800			0.98		u.N.	18.2	u.N.	4.7			
M33/1	657	15.10.95	13:30	15.57	68.59	7	27.80	36.56	2.01		6.5	120.5	4.6	25.8			
M33/1	657	15.10.95	13:30	15.57	68.59	35	27.64	36.56	2.15		10.7	99.6	4.8	29.2			
M33/1	657	15.10.95	13:30	15.57	68.59	50	27.65	36.61	2.05		7.3	110.7	4.3	23.1			
M33/1	657	15.10.95	13:30	15.57	68.59	80	24.24	36.46	3.13		25.7	160.6	16.7	17.4			
M33/1	657	15.10.95	13:30	15.57	68.59	120	20.18	35.83	5.29		20.1	80.3	8.2	6.5			
M33/1	657	15.10.95	13:30	15.57	68.59	200	15.86	35.76	3.65		16.7	12.3	6.8	u.N.			
M33/1	657	15.10.95	13:30	15.57	68.59	300	13.35	35.64	2.70		8.6	35.4	2.2	u.N.			
M33/1	657	15.10.95	13:30	15.57	68.59	350	12.49	35.58	2.24		7.5	10.6	u.N.	u.N.			
M33/1	657	15.10.95	13:30	15.57	68.59	450		35.52	1.82		8.9	58.2	u.N.	6.4			
M33/1	657	15.10.95	13:30	15.57	68.59	600	10.75	35.47	1.38		12.1	33.5	4.3	6.9			
M33/1	657	15.10.95	13:30	15.57	68.59	1200	6.94	35.41	0.79		6.3	12.1	u.N.	u.N.			

Fortsetzung Tabelle A1

Reise	Station	Datum	Zeit UTC	Lat N [°dez]	Lon E [°dez]	Tiefe [m]	Temp [°C]	Salinität	Methan [nM]	$\delta^{13}\text{CH}_4$ [‰]	Ethan [pM]	Ethen [pM]	Propan [pM]	Propen [pM]	DOC [µM]	POC [µM]	Chl.a [ng L ⁻¹]
M33/1	661	16.10.95	20:20	15.64	68.57	5	27.84	36.41	2.11		9.4	86.4	5.7	24.1			
M33/1	661	16.10.95	20:20	15.64	68.57	35	27.79	36.52	2.12		8.8	79.2	8.6	22.1			
M33/1	661	16.10.95	20:20	15.64	68.57	50	27.79	36.59	2.13		7.1	86.0	7.6	25.8			
M33/1	661	16.10.95	20:20	15.64	68.57	80	24.12	36.27	3.84		23.4	127.6	15.3	22.7			
M33/1	661	16.10.95	20:20	15.64	68.57	120	20.06	35.91	6.36		24.0	56.6	13.2	u.N.			
M33/1	661	16.10.95	20:20	15.64	68.57	200		35.76	4.05		17.4	15.2	9.7	u.N.			
M33/1	661	16.10.95	20:20	15.64	68.57	300		35.74	2.76		11.2	23.4	4.2	u.N.			
M33/1	661	16.10.95	20:20	15.64	68.57	350		35.57	2.29		10.2	13.2	u.N.	u.N.			
M33/1	661	16.10.95	20:20	15.64	68.57	450		35.54	1.65		9.3	29.9	u.N.	u.N.			
M33/1	661	16.10.95	20:20	15.64	68.57	600	10.57	35.48	1.28		8.5	14.9	u.N.	u.N.			
M33/1	661	16.10.95	20:20	15.64	68.57	800	9.26	35.37	0.98		u.N.	22.3	u.N.	u.N.			
M33/1	666	19.10.95	15:30	10.00	64.99	35		36.50	1.99		6.6	224.3	5.6	39.8			
M33/1	666	19.10.95	15:30	10.00	64.99	50		36.50	2.10		8.3	102.1	8.3	18.8			
M33/1	666	19.10.95	15:30	10.00	64.99	80		36.51	1.96		7.2	165.9	11.1	19.0			
M33/1	666	19.10.95	15:30	10.00	64.99	120		35.75	4.30		14.2	57.0	14.5	u.N.			
M33/1	666	19.10.95	15:30	10.00	64.99	200		35.37	2.42		9.1	95.5	u.N.	u.N.			
M33/1	666	19.10.95	15:30	10.00	64.99	300		35.34	2.04		11.7	19.7	u.N.	u.N.			
M33/1	666	19.10.95	15:30	10.00	64.99	500		35.35	1.26		u.N.		u.N.	u.N.			
M33/1	666	19.10.95	15:30	10.00	64.99	700		35.29	1.01		u.N.	11.0	u.N.	u.N.			
M33/1	666	19.10.95	15:30	10.00	64.99	1000		35.19	0.74		u.N.		u.N.	u.N.			
M33/1	666	19.10.95	15:30	10.00	64.99	2000		35.08	0.83		u.N.	11.8	u.N.	u.N.			
M33/1	678	23.10.95	06:30	4.39	63.17	7	28.38	36.44	2.13		5.0	156.8	5.3	61.0			
M33/1	678	23.10.95	06:30	4.39	63.17	35	28.33	36.46	2.19		6.3	166.3	5.8	63.3			
M33/1	678	23.10.95	06:30	4.39	63.17	50	28.01	36.44	2.20		6.2	140.7	4.8	43.1			
M33/1	678	23.10.95	06:30	4.39	63.17	80	26.27	36.28	2.36		10.5	105.7	7.3	27.6			
M33/1	678	23.10.95	06:30	4.39	63.17	120	16.43	35.45	2.73		9.2	51.7	5.2	6.7			
M33/1	678	23.10.95	06:30	4.39	63.17	200	12.30	35.20	2.27		7.6	29.8	4.8	7.4			
M33/1	678	23.10.95	06:30	4.39	63.17	300	11.10	35.12	1.82		6.1	30.0	u.N.	u.N.			
M33/1	678	23.10.95	06:30	4.39	63.17	500	9.75	35.15	1.61		9.1	18.0	u.N.	u.N.			
M33/1	678	23.10.95	06:30	4.39	63.17	800	7.92	35.15	0.97		u.N.	22.7	u.N.	u.N.			
M33/1	678	23.10.95	06:30	4.39	63.17	1200	5.15	34.97	0.69		u.N.	13.2	u.N.	u.N.			
M33/1	678	23.10.95	06:30	4.39	63.17	2000	2.32	34.80	0.57		u.N.	10.9	u.N.	u.N.			
M33/1	679	24.10.95	13:50	0.00	62.08	7	28.22	35.47	2.16		5.9	176.8	7.3	63.5			
M33/1	679	24.10.95	13:50	0.00	62.08	35	27.53	35.65	2.26		11.9	184.2	11.6	58.0			
M33/1	679	24.10.95	13:50	0.00	62.08	50	26.98	35.39	2.41		17.6	133.9	9.4	19.8			
M33/1	679	24.10.95	13:50	0.00	62.08	80	22.53	35.28	2.33		11.1	81.7	19.3	15.7			
M33/1	679	24.10.95	13:50	0.00	62.08	120	19.00	35.26	2.52		7.7	75.3	15.5	32.6			
M33/1	679	24.10.95	13:50	0.00	62.08	200	13.37	35.16	1.98		u.N.	24.5	4.7	8.2			
M33/1	679	24.10.95	13:50	0.00	62.08	300	11.26	35.05	1.77		u.N.	26.0	2.4	u.N.			
M33/1	679	24.10.95	13:50	0.00	62.08	500	9.67	35.08	1.76		u.N.	41.5	3.1	10.8			
M33/1	679	24.10.95	13:50	0.00	62.08	800	7.40	35.02	0.76		u.N.	19.5	u.N.	u.N.			
M33/1	679	24.10.95	13:50	0.00	62.08	1200	5.14	34.93	0.67		u.N.	10.0	u.N.	u.N.			
M33/1	679	24.10.95	13:50	0.00	62.08	2000	2.23	34.79	0.34		u.N.	12.7	u.N.	u.N.			
M33/1	680	25.10.95	05:50	-2.11	61.60	7			2.06		7.6	123.6	4.1	56.9			
M33/1	680	25.10.95	05:50	-2.11	61.60	35			2.41		7.3	152.3	12.4	35.0			
M33/1	680	25.10.95	05:50	-2.11	61.60	50			2.51		13.0	141.8	10.9	32.2			
M33/1	680	25.10.95	05:50	-2.11	61.60	80			2.56		9.9	82.1	8.8	3.8			
M33/1	680	25.10.95	05:50	-2.11	61.60	120			2.45		9.6	51.4	6.3	6.4			
M33/1	680	25.10.95	05:50	-2.11	61.60	160			2.37		5.7	41.0	4.1	5.9			
M33/1	680	25.10.95	05:50	-2.11	61.60	200			2.21		9.3	30.1	2.9	2.9			
M33/1	680	25.10.95	05:50	-2.11	61.60	270			1.97		u.N.	26.4	5.5	3.8			
M33/1	680	25.10.95	05:50	-2.11	61.60	370			1.57		u.N.	19.2	5.0	7.1			
M33/1	680	25.10.95	05:50	-2.11	61.60	600			1.10		u.N.	18.9	u.N.	u.N.			
M33/1	680	25.10.95	05:50	-2.11	61.60	800			0.90		u.N.	12.7	u.N.	u.N.			
M33/1	681	26.10.95	06:30	-5.57	60.82	7	27.42	34.88	2.11		3.3	111.6	3.3	49.2			
M33/1	681	26.10.95	06:30	-5.57	60.82	35	27.40	34.88	2.11		5.7	101.4	2.1	48.4			
M33/1	681	26.10.95	06:30	-5.57	60.82	50	27.35	34.98	2.22		4.4	102.4	4.6	42.9			
M33/1	681	26.10.95	06:30	-5.57	60.82	80	23.14	34.97	2.35		9.0	102.5	9.1	20.1			
M33/1	681	26.10.95	06:30	-5.57	60.82	120	15.15	34.95	2.32		6.4	50.0	5.4	6.4			
M33/1	681	26.10.95	06:30	-5.57	60.82	200	12.19	34.93	1.91		5.5	21.0	u.N.	u.N.			
M33/1	681	26.10.95	06:30	-5.57	60.82	300	10.62	34.93	1.38		3.4	29.9	u.N.	u.N.			
M33/1	681	26.10.95	06:30	-5.57	60.82	500	8.49	34.86	1.19		3.6	13.2	u.N.	u.N.			
M33/1	681	26.10.95	06:30	-5.57	60.82	800	6.55	34.86	0.77		u.N.	22.5	u.N.	u.N.			

Fortsetzung Tabelle A1

Reise	Station	Datum	Zeit UTC	Lat N [°dez]	Lon E [°dez]	Tiefe [m]	Temp [°C]	Salinität	Methan [nM]	$\delta^{13}\text{C}_4$ [‰]	Ethan [pM]	Ethen [pM]	Propan [pM]	Propen [pM]	DOC [µM]	POC [µM]	Chl.a [ng L ⁻¹]
M33/1	681	26.10.95	06:30	-5.57	60.82	1200	4.21	34.79	0.59		u.N.	12.0	u.N.	u.N.			
M33/1	681	26.10.95	06:30	-5.57	60.82	2000	1.81	34.77	0.28		u.N.	13.8	u.N.	u.N.			
SO117	3	03.03.97	18:52	5.96	64.87	2	28.32	35.51	2.43		10.9		12.1	74.5		4.2	69.8
SO117	3	03.03.97	18:52	5.96	64.87	35	27.86	35.54	2.29		12.6		8.6	54.9		3.4	200.0
SO117	3	03.03.97	18:52	5.96	64.87	50	27.75	35.53	1.33		4.6		2.1	7.4		2.9	228.8
SO117	3	03.03.97	18:52	5.96	64.87	65											325.4
SO117	3	03.03.97	18:52	5.96	64.87	80	27.43	35.59	2.27		11.3	197.9	12.2	32.9		4.5	314.0
SO117	3	03.03.97	18:52	5.96	64.87	90	26.52	35.57	2.63		14.7	213.3	12.5	21.8		4.3	261.7
SO117	3	03.03.97	18:52	5.96	64.87	100										3.4	288.5
SO117	3	03.03.97	18:52	5.96	64.87	120	25.41	35.51	2.29		9.7	158.3	10.3	23.7		2.9	133.5
SO117	3	03.03.97	18:52	5.96	64.87	150	19.02	35.44			7.2	92.2	3.4	17.2		1.8	26.2
SO117	3	03.03.97	18:52	5.96	64.87	200	15.27	35.24	2.66		10.8	177.4	5.1	7.9			
SO117	3	03.03.97	18:52	5.96	64.87	300	13.05	35.17	2.14		7.3	127.1	3.8	6.7			
SO117	3	03.03.97	18:52	5.96	64.87	450	10.93	35.16	1.86		5.3	84.9	3.9	8.0		1.8	
SO117	3	03.03.97	18:52	5.96	64.87	600	10.36	35.24			7.1	212.5	6.7	49.5		1.5	
SO117	3	03.03.97	18:52	5.96	64.87	800	8.21	35.07	1.25		18.1	156.6	15.1	9.3		2.1	
SO117	3	03.03.97	20:50	5.96	64.87	70											129.8
SO117	3	03.03.97	20:50	5.96	64.87	80											49.8
SO117	3	03.03.97	20:50	5.96	64.87	85											265.8
SO117	3	03.03.97	20:50	5.96	64.87	90											388.2
SO117	3	03.03.97	20:50	5.96	64.87	95											439.5
SO117	3	03.03.97	20:50	5.96	64.87	100											483.7
SO117	3	03.03.97	20:50	5.96	64.87	120											249.0
SO117	4	05.03.97	19:18	7.00	65.00	2	28.38	34.76	2.04	-45.5	3.6	142.7	4.9	63.2	80.0	1.8	89.9
SO117	4	05.03.97	19:18	7.00	65.00	35	27.89	35.53	2.53	-47.8	7.3	167.0	7.5	45.1	76.6	4.0	123.9
SO117	4	05.03.97	19:18	7.00	65.00	50	27.65	35.60	2.08	-46.4	5.4	162.2	6.6	38.6	69.8	3.9	157.9
SO117	4	05.03.97	19:18	7.00	65.00	80	27.12	35.65	2.47	-44.6	7.9	170.7	8.5	26.0	94.1	3.6	371.3
SO117	4	05.03.97	19:18	7.00	65.00	90	27.05	35.66	2.18	-45.7	9.5	152.6	9.4	24.9	69.2	3.8	331.0
SO117	4	05.03.97	19:18	7.00	65.00	100	25.83	35.60	2.59	-45.2	9.6	147.6	10.1	21.3	68.3	3.8	223.7
SO117	4	05.03.97	19:18	7.00	65.00	120	22.08	35.55	2.62	-44.6	12.7	90.9	9.9	11.8	57.6	2.4	84.1
SO117	4	05.03.97	19:18	7.00	65.00	150	17.46	35.39	2.82	-43.6	12.4	51.3	4.3	4.4	63.8	2.1	62.9
SO117	4	05.03.97	19:18	7.00	65.00	200	15.07	35.26	2.62	-43.4	5.1	48.6	4.2	3.4	56.3	2.4	
SO117	4	05.03.97	19:18	7.00	65.00	300	12.30	35.15	2.06	-39.5	13.8	29.9	3.6	3.1	57.3	2.4	
SO117	4	05.03.97	19:18	7.00	65.00	450	11.04	35.17	1.68	-36.5	u.N.	37.3	u.N.	3.8	45.9	2.1	
SO117	4	05.03.97	19:18	7.00	65.00	600	10.28	35.23	1.16	-31.0	u.N.	15.0	u.N.	u.N.	134.5	3.3	
SO117	4	05.03.97	19:18	7.00	65.00	800	8.38	35.08	1.52	-36.0	u.N.	25.3	u.N.	u.N.	47.4	3.0	
SO117	4	05.03.97	19:18	7.00	65.00	1000	7.10	35.02							54.7	2.0	
SO117	4	05.03.97	19:18	7.00	65.00	1500	4.46	34.89	1.33	-28.0	u.N.	15.3	u.N.	u.N.		2.3	
SO117	5	06.03.97	06:50	8.00	65.00	2	28.28	34.98	1.74	-46.5	5.9	128.8	4.9	55.6	85.9	4.4	47.9
SO117	5	06.03.97	06:50	8.00	65.00	35	27.06	35.73	2.22	-46.5	6.2	172.3	6.7	40.7	77.0	3.9	185.7
SO117	5	06.03.97	06:50	8.00	65.00	50	26.81	35.76	2.44		8.2	166.2	8.6	33.2	91.1	3.5	456.3
SO117	5	06.03.97	06:50	8.00	65.00	70	26.64	35.80	2.41	-47.3	6.8	134.6	6.4	28.3	79.5		
SO117	5	06.03.97	06:50	8.00	65.00	80	26.73	36.14	2.27		6.2	124.8	7.3	28.2	90.8	3.1	322.8
SO117	5	06.03.97	06:50	8.00	65.00	90										2.8	375.8
SO117	5	06.03.97	06:50	8.00	65.00	100	22.69	35.76	2.91		11.0	94.3	11.2	13.5	137.8	2.5	46.5
SO117	5	06.03.97	06:50	8.00	65.00	120	20.61	35.58	2.38	-44.3	14.3	158.9	9.9	16.1	82.0	2.1	32.2
SO117	5	06.03.97	06:50	8.00	65.00	150	18.27	35.46	1.20	-44.7	19.4	126.7	9.5	11.3	65.8	1.8	30.2
SO117	5	06.03.97	06:50	8.00	65.00	200	14.57	35.25	2.55		9.8	81.4	2.3	10.5	74.3	2.1	
SO117	5	06.03.97	06:50	8.00	65.00	300	12.09	35.17	2.03						56.8	2.4	
SO117	5	06.03.97	06:50	8.00	65.00	450	10.87	35.14	0.47	-35.3	8.6	58.0	2.5	4.7	74.9	2.2	
SO117	5	06.03.97	06:50	8.00	65.00	600	10.35	35.23	0.87		3.6	45.8	4.1	15.4	60.3	2.3	
SO117	5	06.03.97	06:50	8.00	65.00	800	8.94	35.15	1.19	-24.8	u.N.	39.4	u.N.	u.N.	60.7	2.2	
SO117	5	06.03.97	06:50	8.00	65.00	1500	4.70	34.91	1.78	-22.3	u.N.		u.N.	u.N.	56.7	2.6	
SO117	7-02	07.03.97	01:55	10.01	64.99	2	27.53	35.90	2.40		5.2	144.1	5.2	53.6	79.6		
SO117	7-02	07.03.97	01:55	10.01	64.99	35	26.90	36.18	2.27	-44.3	8.2	153.0	6.7	38.2	86.3		
SO117	7-02	07.03.97	01:55	10.01	64.99	50	25.63	36.16	2.14	-44.6	13.9	120.8	11.7	16.5	92.9		
SO117	7-02	07.03.97	01:55	10.01	64.99	65	24.01	35.93	3.02		18.0	130.8	11.8	16.8	65.3		
SO117	7-02	07.03.97	01:55	10.01	64.99	80	21.84	35.80	3.23		17.4	85.8	10.0	8.3	114.8		
SO117	7-02	07.03.97	01:55	10.01	64.99	100	19.28	35.65	3.89		11.0	46.9	6.3	6.1	80.4		
SO117	7-02	07.03.97	01:55	10.01	64.99	120	17.20	35.40							62.6		
SO117	7-02	07.03.97	01:55	10.01	64.99	150	15.20	35.30		-39.8					68.5		
SO117	7-02	07.03.97	01:55	10.01	64.99	200	13.47	35.23	2.35	-39.2	6.3	24.0	2.0	3.6	60.3		
SO117	7-02	07.03.97	01:55	10.01	64.99	300	12.24	35.22	2.08	-36.2	6.0	23.5	u.N.	u.N.	36.7		

Fortsetzung Tabelle A1

Reise	Station	Datum	Zeit UTC	Lat N [°dez]	Lon E [°dez]	Tiefe [m]	Temp [°C]	Salinität	Methan [nM]	$\delta^{13}\text{CH}_4$ [‰]	Ethan [pM]	Ethen [pM]	Propan [pM]	Propen [pM]	DOC [µM]	POC [µM]	Chl.a [ng L ⁻¹]
SO117	7-02	07.03.97	01:55	10.01	64.99	450	11.12	35.23	2.07	-33.5	9.9	38.1	3.5	6.1	62.4		
SO117	7-02	07.03.97	01:55	10.01	64.99	600	10.26	35.25	1.13		3.9	21.4	u.N.	4.2	55.0		
SO117	7-02	07.03.97	01:55	10.01	64.99	800	9.02	35.22	0.95	-33.0	u.N.	12.6	u.N.	u.N.	52.0		
SO117	7-02	07.03.97	01:55	10.01	64.99	1500	5.05	34.95	0.64		u.N.	24.3	u.N.	u.N.	105.9		
SO117	7-16	07.03.97	14:00	10.07	65.01	10	27.73	35.94	2.32		7.5	164.7	5.8	62.3		5.0	128.2
SO117	7-16	07.03.97	14:00	10.07	65.01	35	26.86	36.08	2.39		9.3	179.0	8.9	37.1		6.1	352.3
SO117	7-16	07.03.97	14:00	10.07	65.01	50	26.29	36.17	1.78		12.3	167.7	10.7	27.0		5.3	456.3
SO117	7-19	07.03.97		10.08	64.98	50										0.7	389.2
SO117	7-19	07.03.97		10.08	64.98	55										5.9	380.2
SO117	7-12	07.03.97		10.07	65.00	60										3.8	357.9
SO117	7-19	07.03.97		10.08	64.98	60										4.2	219.2
SO117	7-19	07.03.97		10.08	64.98	65										3.4	313.1
SO117	7-19	07.03.97		10.08	64.98	70										3.0	250.5
SO117	7-19	07.03.97		10.08	64.98	75										3.6	232.6
SO117	7-16	07.03.97	14:00	10.07	65.01	80	22.01	35.81	2.69		17.8	93.1	11.0	7.3		2.8	178.9
SO117	7-16	07.03.97		10.07	65.00	100										2.2	52.3
SO117	7-16	07.03.97	14:00	10.07	65.01	120	17.20	35.39	3.04		13.3	50.6	5.9	7.8		3.9	13.9
SO117	7-16	07.03.97	14:00	10.07	65.01	135	16.29	35.37	2.89		12.6	41.1	5.6	6.2			
SO117	7-16	07.03.97	14:00	10.07	65.01	150	15.39	35.32	2.85		15.4	39.6	2.3	5.6		2.2	0.0
SO117	7-16	07.03.97	14:00	10.07	65.01	200	13.64	35.24	2.36		10.2	26.5	0.0	u.N.			
SO117	7-16	07.03.97	14:00	10.07	65.01	350	11.86	35.24	1.79		12.8	25.9	2.4	3.4			
SO117	7-16	07.03.97	14:00	10.07	65.01	400	11.49	35.24	1.63		5.2	18.7	u.N.	u.N.			
SO117	7-16	07.03.97	14:00	10.07	65.01	600	10.22	35.24	1.14		u.N.	11.8	u.N.	u.N.		2.1	
SO117	7-16	07.03.97	14:00	10.07	65.01	800	9.16	35.25	0.73		u.N.	12.5	u.N.	u.N.		1.4	
SO117	7-18	07.03.97	20:39	10.08	64.98	2	27.53	35.92	2.05		6.2	133.6	5.8	52.4			
SO117	7-18	07.03.97	20:39	10.08	64.98	35	27.08	36.09	2.12		10.0	159.8	9.4	40.9			
SO117	7-18	07.03.97	20:39	10.08	64.98	55	24.86	36.04	2.27		15.6	122.6	14.5	14.6			
SO117	7-18	07.03.97	20:39	10.08	64.98	80	21.57	35.78	3.43		21.1	91.5	11.6	9.9			
SO117	7-18	07.03.97	20:39	10.08	64.98	120	17.39	35.44	2.81		11.9	39.7	5.8	6.6			
SO117	7-18	07.03.97	20:39	10.08	64.98	135	16.54	35.36	2.65		12.5	36.7	5.1	5.6			
SO117	7-18	07.03.97	20:39	10.08	64.98	150	15.53	35.34	2.86		12.3	34.9	7.2	3.4			
SO117	7-18	07.03.97	20:39	10.08	64.98	200	13.64	35.23	2.18		13.7	38.9	3.6	2.6			
SO117	7-18	07.03.97	20:39	10.08	64.98	300	12.19	35.24	1.96		10.3	28.9	2.2	4.3			
SO117	7-18	07.03.97	20:39	10.08	64.98	450	10.92	35.22	1.50		6.3	32.7	3.6	4.2			
SO117	7-18	07.03.97	20:39	10.08	64.98	600	10.22	35.27	1.13		5.6	23.8	2.8	4.9			
SO117	7-18	07.03.97	20:39	10.08	64.98	800	9.15	35.25	0.83		u.N.	21.0	u.N.	3.3			
SO117	7-26	08.03.97	07:09	10.12	65.00	35	27.20	36.09	2.42		7.5	185.9	8.1	46.7			
SO117	7-26	08.03.97	07:09	10.12	65.00	50	25.96	36.11	2.60		16.8	161.4	13.3	19.0			
SO117	7-26	08.03.97	07:09	10.12	65.00	80	19.96	35.64	2.95		14.8	74.3	9.1	7.8			
SO117	7-26	08.03.97	07:09	10.12	65.00	120	16.59	35.36	2.83		11.4	38.1	4.8	6.4			
SO117	7-26	08.03.97	07:09	10.12	65.00	150	15.26	35.32	2.21		8.8	30.6	3.7	6.2			
SO117	7-26	08.03.97	07:09	10.12	65.00	200	13.55	35.23	2.08		10.6	28.4	4.0	3.8			
SO117	7-26	08.03.97	07:09	10.12	65.00	300	12.41	35.26	1.90		7.3	26.8	1.1	2.8			
SO117	7-26	08.03.97	07:09	10.12	65.00	370	11.59	35.24	1.69		10.4	26.2	0.0	2.3			
SO117	7-26	08.03.97	07:09	10.12	65.00	450	10.97	35.23	1.72		13.3	30.0	2.4	3.6			
SO117	7-26	08.03.97	07:09	10.12	65.00	600	10.04	35.22	1.14		u.N.	24.7	u.N.	9.0			
SO117	8	09.03.97	17:03	11.00	65.00	2											127.9
SO117	8	09.03.97	17:03	11.00	65.00	35	27.49	36.38	2.41	-47.1	6.1	192.0	6.3	48.4	82.3		209.4
SO117	8	09.03.97	17:03	11.00	65.00	50	27.23	36.45	2.47	-44.3	10.0	157.3	9.3	33.1	94.8		362.4
SO117	8	09.03.97	17:03	11.00	65.00	60	24.07	36.04	2.54	-44.9	14.0	123.1	11.9	15.8	84.8		557.0
SO117	8	09.03.97	17:03	11.00	65.00	80	21.83	35.80	2.86	-43.8	20.8	83.8	12.0	8.3	75.3		228.1
SO117	8	09.03.97	17:03	11.00	65.00	100											85.0
SO117	8	09.03.97	17:03	11.00	65.00	120	17.90	35.45	2.63	-42.2	12.5	39.5	6.2	6.3	68.6		133.7
SO117	8	09.03.97	17:03	11.00	65.00	150	16.63	35.55	3.10	-41.8	12.5	12.9	6.2	2.7	69.1		0.0
SO117	8	09.03.97	17:03	11.00	65.00	200	14.10	35.39	2.51	-39.9	17.4	29.7	1.8	2.6	54.4		
SO117	8	09.03.97	17:03	11.00	65.00	300	12.23	35.28	1.90	-34.7	6.5	19.2	u.N.	3.6	53.3		
SO117	8	09.03.97	17:03	11.00	65.00	450	10.85	35.24	1.26		7.6	20.5	u.N.	2.5	45.8		
SO117	8	09.03.97	17:03	11.00	65.00	600	10.33	35.30	1.08		5.3	12.6	u.N.	2.4	51.2		
SO117	8	09.03.97	17:03	11.00	65.00	800	9.56	35.31	0.95	-36.7	4.3	14.1	u.N.	3.5	53.0		
SO117	8	09.03.97	17:03	11.00	65.00	1500	5.23	34.97	0.57	-27.8	6.0	16.1	u.N.	3.0	54.3		
SO117	8	09.03.97	17:03	11.00	65.00	4000	1.69	34.73	0.32		5.7	16.9	u.N.	2.3	46.9		
SO117	9	10.03.97	04:27	12.01	65.00	2	27.76	36.26	1.42		6.8	169.0	5.3	69.1	100.4	4.7	167.8
SO117	9	10.03.97	04:27	12.01	65.00	35	27.46	36.41	2.25		8.1	172.4	6.1	51.4	138.1		

Fortsetzung Tabelle A1

Reise	Station	Datum	Zeit	Lat N	Lon E	Tiefe	Temp	Salinität	Methan	$\delta^{13}\text{CH}_4$	Ethan	Ethen	Propan	Propen	DOC	POC	Chl.a
			UTC	[°dez]	[°dez]	[m]	[°C]		[nM]	[‰]	[pM]	[pM]	[pM]	[pM]	[µM]	[µM]	[ng L ⁻¹]
SO117	9	10.03.97	04:27	12.01	65.00	55	27.23	36.44	2.46		8.5	165.3	6.9	41.8	106.5	4.4	278.5
SO117	9	10.03.97	04:27	12.01	65.00	60										4.0	483.1
SO117	9	10.03.97	04:27	12.01	65.00	65										4.5	513.3
SO117	9	10.03.97	04:27	12.01	65.00	75	24.56	36.09	2.32		19.1	113.6	12.2	9.1	135.1	3.4	332.2
SO117	9	10.03.97	04:27	12.01	65.00	100	20.99	35.80	3.26		19.7	67.5	9.2	6.9	99.4	2.2	73.8
SO117	9	10.03.97	04:27	12.01	65.00	120	18.59	35.54	3.10		15.0	37.3	5.8	7.8	76.5	1.4	17.4
SO117	9	10.03.97	04:27	12.01	65.00	135	17.83	35.51	3.33		15.5	38.1	6.0	5.8	68.3		
SO117	9	10.03.97	04:27	12.01	65.00	150	17.40	35.52	3.72		15.9	21.2	5.7	3.3	72.4	1.9	3.4
SO117	9	10.03.97	04:27	12.01	65.00	160	16.99	35.53	3.74		15.6	14.6	6.2	u.N.	60.0		
SO117	9	10.03.97	04:27	12.01	65.00	200	15.82	35.64	3.29		12.6	11.0	4.1	u.N.	61.4	2.7	
SO117	9	10.03.97	04:27	12.01	65.00	300	12.89	35.43	2.07		8.1	22.3	u.N.	u.N.	53.2	1.8	
SO117	9	10.03.97	04:27	12.01	65.00	450	11.68	35.43	1.86		9.5	20.6	u.N.	u.N.	54.3	1.6	
SO117	9	10.03.97	04:27	12.01	65.00	600	10.93	35.43	1.33		6.1	20.4	u.N.	u.N.	57.6	1.6	
SO117	10	11.03.97	01:30	12.99	65.00	2	27.72	36.38	2.33		6.5	179.3	5.5	61.8			137.6
SO117	10	11.03.97	01:30	12.99	65.00	35	27.43	36.42	2.00		6.6	176.8	6.2	50.4			217.4
SO117	10	11.03.97	01:30	12.99	65.00	50	27.08	36.42	1.84		8.8	159.2	9.5	24.9			393.7
SO117	10	11.03.97	01:30	12.99	65.00	70	24.51	36.03	1.57		14.1	98.3	9.4	8.2			478.7
SO117	10	11.03.97	01:30	12.99	65.00	80	22.11	35.59	1.94		12.4	89.0	9.0	8.6			237.1
SO117	10	11.03.97	01:30	12.99	65.00	100											97.1
SO117	10	11.03.97	01:30	12.99	65.00	120	19.48	35.68	3.00		17.1	51.0	7.3	6.5			14.8
SO117	10	11.03.97	01:30	12.99	65.00	150	17.55	35.62	3.92		14.8	36.3	6.4	7.3			4.5
SO117	10	11.03.97	01:30	12.99	65.00	170	16.48	35.59	3.95		16.9	20.4	6.2	2.3			
SO117	10	11.03.97	01:30	12.99	65.00	200	15.09	35.51	3.41		13.5	14.7	4.3	u.N.			
SO117	10	11.03.97	01:30	12.99	65.00	300	13.24	35.50	2.12		10.1	26.0	u.N.	u.N.			
SO117	10	11.03.97	01:30	12.99	65.00	450	11.85	35.48	1.59		6.9	18.9	u.N.	u.N.			
SO117	10	11.03.97	01:30	12.99	65.00	600	10.95	35.45	1.14		5.2	16.2	u.N.	u.N.			
SO117	10	11.03.97	01:30	12.99	65.00	800	9.84	35.41	0.98		u.N.	25.5	2.0	u.N.			
SO117	12-04	11.03.97	20:00	14.54	64.82	2	26.80	36.48	2.33	-45.5	7.5	166.8	6.6	62.3	82.4		
SO117	12-04	11.03.97	20:00	14.54	64.82	35	26.40	36.60	2.56	-46.4	8.7	158.2	9.4	47.3	90.9		
SO117	12-04	11.03.97	20:00	14.54	64.82	50	25.80	36.56	2.09		9.7	147.4	9.2	25.6	102.6		
SO117	12-04	11.03.97	20:00	14.54	64.82	60	25.69	36.54	2.14		9.6	142.2	8.8	27.7	74.9		
SO117	12-04	11.03.97	20:00	14.54	64.82	80	22.74	36.27	5.05	-50.7	23.1	94.2	11.3	8.8	149.9		
SO117	12-04	11.03.97	20:00	14.54	64.82	100	20.59	36.01		-50.1	11.7	31.8	5.5	5.3	64.9		
SO117	12-04	11.03.97	20:00	14.54	64.82	120	18.83	35.78	5.63	-48.3	16.2	8.7	10.0	3.5	74.1		
SO117	12-04	11.03.97	20:00	14.54	64.82	150	17.11	35.69	4.31	-43.4	16.9	14.3	7.9	3.6			
SO117	12-04	11.03.97	20:00	14.54	64.82	200	15.84	35.79	3.52	-43.6	15.8	12.0	4.6	3.2	69.9		
SO117	12-04	11.03.97	20:00	14.54	64.82	300	13.49	35.61	2.82	-38.8	9.7	14.4	3.1	u.N.	59.9		
SO117	12-04	11.03.97	20:00	14.54	64.82	450	12.06	35.52	1.77		7.9	16.7	u.N.	u.N.	56.6		
SO117	12-04	11.03.97	20:00	14.54	64.82	600	11.36	35.52	1.24	-38.6	u.N.	13.5	u.N.	u.N.	70.8		
SO117	12-04	11.03.97	20:00	14.54	64.82	800	10.22	35.48	1.01	-38.0	u.N.	15.3	u.N.	u.N.	56.6		
SO117	12-08	12.03.97	01:54	14.55	64.82	2	26.75	36.49	2.29		8.0	161.5	4.6	53.9			
SO117	12-08	12.03.97	01:54	14.55	64.82	35	26.37	36.60	2.60		10.3	156.2	8.5	41.8			
SO117	12-08	12.03.97	01:54	14.55	64.82	50	25.86	36.56	2.25		11.0	149.4	9.1	24.9			
SO117	12-08	12.03.97	01:54	14.55	64.82	60	25.72	36.54	2.48		11.1	146.1	7.6	26.5			
SO117	12-08	12.03.97	01:54	14.55	64.82	80	25.24	36.51	2.36		12.6	120.8	9.9	19.4			
SO117	12-08	12.03.97	01:54	14.55	64.82	100	21.71	36.16	6.11		18.6	78.4	10.7	11.4			
SO117	12-08	12.03.97	01:54	14.55	64.82	120	19.56	35.86	4.46		8.7	29.7	9.3	7.7			
SO117	12-08	12.03.97	01:54	14.55	64.82	150	17.47	35.70	4.12		20.6	14.7	7.7	4.6			
SO117	12-08	12.03.97	01:54	14.55	64.82	200	15.96	35.74	3.54		17.2	10.8	7.8	4.9			
SO117	12-08	12.03.97	01:54	14.55	64.82	300	13.39	35.56	2.18		12.5	22.7	2.4	u.N.			
SO117	12-08	12.03.97	01:54	14.55	64.82	450	12.14	35.52	1.86		9.0	15.2	u.N.	u.N.			
SO117	12-08	12.03.97	01:54	14.55	64.82	600	11.37	35.52	1.27		u.N.	12.5	u.N.	u.N.			
SO117	12-08	12.03.97	01:54	14.55	64.82	800	10.16	35.48	1.12		u.N.	12.3	u.N.	u.N.			
SO117	12-15	12.03.97	10:33	14.60	64.80	2	27.29	36.50	2.28	-45.3	5.0	183.5	5.9	67.3		5.4	172.5
SO117	12-15	12.03.97	10:33	14.60	64.80	35	26.33	36.59	1.89	-45.4	10.6	163.9	9.0	37.7		5.4	320.7
SO117	12-31	12.03.97		14.65	64.76	40										4.6	577.1
SO117	12-31	12.03.97		14.65	64.76	45										4.7	557.0
SO117	12-15	12.03.97	10:33	14.60	64.80	50	25.82	36.57	2.00	-44.3	9.5	163.7	9.3	29.2		5.5	630.8
SO117	12-31	12.03.97		14.65	64.76	50										4.6	563.7
SO117	12-31	12.03.97		14.65	64.76	55										3.9	550.2
SO117	12-15	12.03.97	10:33	14.60	64.80	60	25.44	36.53	2.60	-44.9	8.7	142.6	9.3	25.7			433.9
SO117	12-31	12.03.97		14.65	64.76	60										3.8	530.1
SO117	12-31	12.03.97		14.65	64.76	65										3.1	442.9

Fortsetzung Tabelle A1

Reise	Station	Datum	Zeit UTC	Lat N [°dez]	Lon E [°dez]	Tiefe [m]	Temp [°C]	Salinität	Methan [nM]	$\delta^{13}\text{CH}_4$ [‰]	Ethan [pM]	Ethen [pM]	Propan [pM]	Propen [pM]	DOC [µM]	POC [µM]	Chl.a [ng L ⁻¹]
SO117	12-15	12.03.97	10:33	14.60	64.80	80	22.93	36.28	2.38	-40.3	19.0	101.5	10.5	9.6		4.6	137.3
SO117	12-31	12.03.97		14.54	64.82	90										2.8	
SO117	12-31	12.03.97		14.65	64.76	90										2.5	169.1
SO117	12-15	12.03.97	10:33	14.60	64.80	100	21.75	36.17	5.25	-47.8	25.0	78.4	13.8	13.2		2.3	40.7
SO117	12-15	12.03.97	10:33	14.60	64.80	120	19.80	35.90	5.36	-47.6	20.1	40.5	8.7	6.0		2.3	8.1
SO117	12-31	12.03.97		14.65	64.76	120										4.0	7.4
SO117	12-15	12.03.97	10:33	14.60	64.80	150	17.72	35.72	4.69	-37.7	17.8	14.4	8.5	3.4		2.6	8.9
SO117	12-15	12.03.97	10:33	14.60	64.80	200	15.93	35.79	3.28	-37.8	19.8	19.9	10.9	8.1			
SO117	12-15	12.03.97	10:33	14.60	64.80	300	13.37	35.55	2.30	-35.3	9.0	15.6	2.6	3.8			
SO117	12-15	12.03.97	10:33	14.60	64.80	350	12.70	35.49	2.03	-34.8	7.3	20.7	1.7	6.5			
SO117	12-15	12.03.97	10:33	14.60	64.80	450	12.05	35.51	1.66	-22.8	5.6	16.8	1.9	4.0			
SO117	12-15	12.03.97	10:33	14.60	64.80	600	11.35	35.52	1.19	-31.0	5.7	19.8	u.N.	2.8			
SO117	12-15	12.03.97	10:33	14.60	64.80	800	10.21	35.49	1.08	-30.8	8.4	15.7	4.4	4.5			
SO117	12-10	11.03.97	20:00	14.54	64.82	1200	7.41	35.21	1.27		u.N.	12.7	u.N.	u.N.	64.1		
SO117	12-10	12.03.97	04:56	14.57	64.81	2000	3.14	34.83	0.38		u.N.	13.2	u.N.	u.N.	48.6		
SO117	12-10	12.03.97	04:56	14.57	64.81	3500	1.72	34.73	0.32		u.N.	17.1	u.N.	u.N.	50.7		
SO117	12-19	12.03.97	14:25	14.60	64.79	2	27.57	36.53	1.75		6.7	169.8	6.5	58.6			
SO117	12-19	12.03.97	14:25	14.60	64.79	35	26.51	36.56	2.40		11.9	163.7	8.9	49.6			
SO117	12-19	12.03.97	14:25	14.60	64.79	50	26.00	36.58	2.50		14.2	162.8	12.0	27.8			
SO117	12-19	12.03.97	14:25	14.60	64.79	60	25.84	36.57	2.44		12.2	151.0	9.4	25.8			
SO117	12-19	12.03.97	14:25	14.60	64.79	80	25.34	36.51	2.15		34.0	130.3	28.8	23.3			
SO117	12-19	12.03.97	14:25	14.60	64.79	100	22.62	36.28	4.14								
SO117	12-19	12.03.97	14:25	14.60	64.79	120	20.69	36.02	3.63		16.4	44.7	7.7	8.2			
SO117	12-19	12.03.97	14:25	14.60	64.79	150	18.14	35.74	3.30		15.1	9.8	12.0	2.1			
SO117	12-19	12.03.97	14:25	14.60	64.79	200	16.18	35.75	3.25								
SO117	12-19	12.03.97	14:25	14.60	64.79	300	13.42	35.56	2.26		28.3	22.2	14.6	3.9			
SO117	12-19	12.03.97	14:25	14.60	64.79	350	12.74	35.50	1.60		8.2	17.4	0.0	2.8			
SO117	12-19	12.03.97	14:25	14.60	64.79	450	12.06	35.52	1.95		7.2	16.7	2.1	4.0			
SO117	12-19	12.03.97	14:25	14.60	64.79	600	11.29	35.53	1.13		8.9	19.0	0.8	6.2			
SO117	12-19	12.03.97	14:25	14.60	64.79	800	10.26	35.49	0.91		u.N.	18.6	u.N.	u.N.			
SO117	14	15.03.97	05:31	16.00	65.00	2	27.17	36.53	1.85		7.0	174.1	6.8	63.1	88.3		289.9
SO117	14	15.03.97	05:31	16.00	65.00	35	26.41	36.52	2.42		13.1	157.0	10.9	34.2	87.4		697.9
SO117	14	15.03.97	05:31	16.00	65.00	40	26.40	36.53	1.41		11.9	156.3	11.3	30.5	91.6		590.5
SO117	14	15.03.97	05:31	16.00	65.00	50	26.18	36.48	1.99		12.2	149.5	10.6	30.4	70.8		290.8
SO117	14	15.03.97	05:31	16.00	65.00	60			2.47		11.6	206.0	10.8	48.0			
SO117	14	15.03.97	05:31	16.00	65.00	80	23.05	36.23	3.98		11.6	97.9	11.8	6.7	64.1		44.3
SO117	14	15.03.97	05:31	16.00	65.00	100	21.61	36.10	5.41		24.1	72.4	10.2	6.9	55.0		20.6
SO117	14	15.03.97	05:31	16.00	65.00	120	19.81	35.86	4.82		17.1	37.6	9.8	0.0	54.1		18.3
SO117	14	15.03.97	05:31	16.00	65.00	150	17.98	35.73	4.34		17.7	8.7	7.3	0.8	48.3		5.8
SO117	14	15.03.97	05:31	16.00	65.00	200	15.53	35.52	2.87						54.1		
SO117	14	15.03.97	05:31	16.00	65.00	300	14.09	35.68	2.32		8.9	8.2	3.2	1.6	39.1		
SO117	14	15.03.97	05:31	16.00	65.00	450	12.29	35.54	1.50		4.7	13.2	u.N.	u.N.	37.5		
SO117	14	15.03.97	05:31	16.00	65.00	600	11.43	35.53	1.19		3.4	10.7	u.N.	u.N.	37.5		
SO117	14	15.03.97	05:31	16.00	65.00	800	10.22	35.47	0.86		u.N.	12.2	u.N.	u.N.			
SO117	15	15.03.97	23:03	16.99	64.99	2	26.57	36.33	1.96		18.9	222.5	19.1	75.4		9.2	211.4
SO117	15	15.03.97		17.00	65.00	30										9.7	536.8
SO117	15	15.03.97	23:03	16.99	64.99	35	25.19	36.53	2.21		14.7	216.2	13.6	28.3		7.2	838.8
SO117	15	15.03.97	23:03	16.99	64.99	40	24.95	36.52	0.97		20.0	194.4	13.2	26.5		5.8	630.8
SO117	15	15.03.97	23:03	16.99	64.99	50	24.62	36.52	2.19		19.2	172.7	17.1	30.2		4.5	194.6
SO117	15	15.03.97	23:03	16.99	64.99	80	24.08	36.57	2.08		15.2	141.5	11.6	30.0			
SO117	15	15.03.97	23:03	16.99	64.99	100	23.34	36.35	3.19		18.3	104.4	11.5	18.0		2.7	7.2
SO117	15	15.03.97	23:03	16.99	64.99	120	20.01	35.58	5.11		22.7	65.9	8.4	10.6		4.5	2.1
SO117	15	15.03.97	23:03	16.99	64.99	135	20.15	35.86	4.91		18.5	48.2	8.4	7.3			
SO117	15	15.03.97	23:03	16.99	64.99	150	19.22	35.74	6.07		23.0	42.6	8.9	8.8		2.5	3.1
SO117	15	15.03.97	23:03	16.99	64.99	170	18.79	35.88	5.66		20.5	26.6	9.5	4.9			
SO117	15	15.03.97	23:03	16.99	64.99	200	17.65	35.99	4.20		19.0	21.6	10.1	4.5		2.8	
SO117	15	15.03.97	23:03	16.99	64.99	300	13.87	35.68	2.95		19.6	11.9	7.9	2.3		3.1	
SO117	15	15.03.97	23:03	16.99	64.99	450	12.46	35.64	1.34		6.0	10.1	2.3	2.8		2.9	
SO117	15	15.03.97	23:03	16.99	64.99	600	11.47	35.58	1.45		u.N.	8.9	u.N.	2.1		2.7	
SO117	15	15.03.97	23:03	16.99	64.99	800	10.22	35.52	0.81		u.N.	11.1	u.N.	u.N.		2.5	
SO117	16-06	16.03.97	10:21	18.04	65.04	2	26.92	36.08	2.39	-46.1	23.6			89.8	83.3		302.4
SO117	16-06	16.03.97	10:21	18.04	65.04	20	25.70	36.06	3.49	-44.8	25.1			46.2	85.8	14.2	920.0
SO117	16-06	16.03.97	10:21	18.04	65.04	35	24.62	35.97	3.18	-42.2	20.7	195.1	21.2	29.3	119.5	5.4	510.0

Fortsetzung Tabelle A1

Reise	Station	Datum	Zeit UTC	Lat N [°dez]	Lon E [°dez]	Tiefe [m]	Temp [°C]	Salinität	Methan [nM]	$\delta^{13}\text{CH}_4$ [‰]	Ethan [pM]	Ethen [pM]	Propan [pM]	Propen [pM]	DOC [µM]	POC [µM]	Chl.a [ng L ⁻¹]
SO117	16-01	16.03.97		17.95	65.02	35										5.5	398.1
SO117	16-01	16.03.97		17.95	65.02	40										2.9	190.1
SO117	16-06	16.03.97	10:21	18.04	65.04	50	23.31	35.73	4.78	-42.6	24.5	123.1	15.9	15.5	96.0	3.9	60.4
SO117	16-01	16.03.97		17.95	65.02	50										3.9	59.9
SO117	16-06	16.03.97	10:21	18.04	65.04	80	21.44	35.34		-42.5					81.8	3.0	17.4
SO117	16-06	16.03.97	10:21	18.04	65.04	100	20.86	35.26	3.67	-43.0	27.1	82.1	16.8	10.4	110.2	2.5	6.3
SO117	16-06	16.03.97	10:21	18.04	65.04	120	20.46	35.26	4.43		23.4	82.4	14.1	10.2	93.7	2.3	
SO117	16-17	16.03.97		18.00	65.00	135											3.4
SO117	16-06	16.03.97	10:21	18.04	65.04	150	20.17	35.32	5.13		29.5	77.2	14.1	8.9	110.7	2.7	3.3
SO117	16-06	16.03.97	10:21	18.04	65.04	170	19.87	35.56	4.58	-45.5	29.7	72.3	10.4	8.0	76.3		
SO117	16-06	16.03.97	10:21	18.04	65.04	200	18.62	35.72		-46.5					72.7		
SO117	16-06	16.03.97	10:21	18.04	65.04	300	14.67	35.63		-39.0					73.8		
SO117	16-06	16.03.97	10:21	18.04	65.04	450	12.89	35.67		-35.5	7.5	11.9	3.5	u.N.	101.7		
SO117	16-06	16.03.97	10:21	18.04	65.04	600	11.88	35.64	1.34	-29.6	13.6	14.6	7.1	u.N.	84.1		
SO117	16-06	16.03.97	10:21	18.04	65.04	800	10.66	35.58	1.53	-28.8	8.4	39.4	u.N.	u.N.	60.6		
SO117	16-13	16.03.97	18:19	17.95	65.02	2	26.52	36.10	1.75		16.0	262.4	24.1	71.6			
SO117	16-13	16.03.97	18:19	17.95	65.02	35	24.54	35.95	2.87								
SO117	16-13	16.03.97	18:19	17.95	65.02	50	22.45	35.56	6.66		29.9	133.9	20.7	19.8			
SO117	16-13	16.03.97	18:19	17.95	65.02	80	20.99	35.25	8.04		24.9	98.8	20.2	10.0			
SO117	16-13	16.03.97	18:19	17.95	65.02	100	20.79	35.26									
SO117	16-13	16.03.97	18:19	17.95	65.02	120	20.45	35.26	4.64		23.9	82.6	13.9	7.0			
SO117	16-13	16.03.97	18:19	17.95	65.02	150	20.01	35.35	5.16		25.5	83.2	10.8	9.6			
SO117	16-13	16.03.97	18:19	17.95	65.02	170	18.95	35.45									
SO117	16-13	16.03.97	18:19	17.95	65.02	200	16.88	35.56	4.67		25.6	23.6	7.2	4.7			
SO117	16-13	16.03.97	18:19	17.95	65.02	300	14.15	35.67	3.42		16.8	32.1	7.5	9.7			
SO117	16-13	16.03.97	18:19	17.95	65.02	450	12.51	35.63	2.19								
SO117	16-13	16.03.97	18:19	17.95	65.02	600	11.81	35.65									
SO117	16-13	16.03.97	18:19	17.95	65.02	800	10.62	35.58	1.01		13.1	27.1	4.7	3.9			
SO117	17	18.03.97	16:57	19.00	65.00	2	26.10	36.35	2.71	-46.6	14.7	238.9	14.9	65.5	121.4	9.6	280.9
SO117	17	18.03.97		19.00	65.00	15										12.9	912.6
SO117	17	18.03.97	16:57	19.00	65.00	20	25.64	36.35	1.45		18.6	231.6	15.9	39.1	120.5	12.1	926.0
SO117	17	18.03.97	16:57	19.00	65.00	35	24.10	36.40	2.81	-45.9	21.7	163.5	16.6	26.5	149.7	5.3	398.1
SO117	17	18.03.97	16:57	19.00	65.00	50	23.43	36.37	3.52	-46.4	19.1	143.7	16.0	28.8	110.8	4.3	219.4
SO117	17	18.03.97	16:57	19.00	65.00	80	22.41	36.29	5.82	-52.1	16.6	102.8	11.5	23.5	96.9		
SO117	17	18.03.97	16:57	19.00	65.00	81	22.42	36.29	6.57		19.7	113.8	11.6	19.8			
SO117	17	18.03.97	16:57	19.00	65.00	100	21.91	36.21	6.30	-51.6	19.9	90.8	11.7	16.3	93.4	4.0	10.7
SO117	17	18.03.97	16:57	19.00	65.00	120	20.52	35.91	7.03	-50.5	19.7	66.5	10.9	11.7	114.3	3.5	9.4
SO117	17	18.03.97	16:57	19.00	65.00	150	19.46	35.91	8.05	-50.7	24.8	48.2	9.9	9.2	81.4	1.2	11.6
SO117	17	18.03.97	16:57	19.00	65.00	200	17.41	35.90	4.45	-42.6	18.5	18.2	7.2	u.N.	132.1	3.9	
SO117	17	18.03.97	16:57	19.00	65.00	300	15.40	36.01	3.49	-37.1	11.9	10.6	6.9	u.N.	62.5	5.5	
SO117	17	18.03.97	16:57	19.00	65.00	450	13.14	35.80	2.23		9.7	10.3	2.6	u.N.	57.9	3.5	
SO117	17	18.03.97	16:57	19.00	65.00	600	11.76	35.65	0.86	-38.7	u.N.	8.7	u.N.	u.N.	57.2	3.5	
SO117	17	18.03.97	16:57	19.00	65.00	800	10.29	35.54	0.85	-33.7	7.3	14.0	u.N.	2.5	96.4	3.3	
SO117	18-03	19.03.97	20:12	15.67	68.68	2	28.56	34.75	1.97	-43.5	5.3	135.9	5.4	57.1	117.6		130.2
SO117	18-03	19.03.97	20:12	15.67	68.68	35	27.90	36.17	1.77	-46.7	8.2	177.0	8.0	56.3	97.0		269.8
SO117	18-03	19.03.97		15.67	68.68	40											
SO117	18-03	19.03.97	20:12	15.67	68.68	50	26.89	36.17	3.40	-45.2	12.0	139.2	10.0	28.8	96.0		268.4
SO117	18-03	19.03.97		15.67	68.68	60											473.7
SO117	18-03	19.03.97	20:12	15.67	68.68	80	26.81	36.42	3.05	-42.3	11.4	123.3	9.2	22.7	90.2		436.2
SO117	18-03	19.03.97	20:12	15.67	68.68	100	25.20	36.25	2.96	-43.2	19.4	109.6	12.7	11.3	85.4	2.8	110.5
SO117	18-03	19.03.97	20:12	15.67	68.68	120	22.57	36.08	3.52	-44.8	20.4	87.2	9.4	6.8	78.8	5.3	37.6
SO117	18-03	19.03.97	20:12	15.67	68.68	150	19.67	35.75	4.36	-44.4	18.8	27.3	6.5	4.8		2.9	
SO117	18-03	19.03.97	20:12	15.67	68.68	200	16.28	35.49	3.90	-42.6	15.7	16.8	4.2	0.0	76.5	1.9	
SO117	18-03	19.03.97	20:12	15.67	68.68	300	13.99	35.58	3.05	-38.3	9.7	11.8	3.9	2.1	94.9	3.7	
SO117	18-03	19.03.97	20:12	15.67	68.68	350	13.36	35.58	2.92	-32.4	14.1	13.3	3.6	3.3	82.4	2.4	
SO117	18-03	19.03.97	20:12	15.67	68.68	450	12.36	35.52	2.50	-31.9	10.2	18.4	0.8	10.5	66.6	5.7	
SO117	18-03	19.03.97	20:12	15.67	68.68	600	11.49	35.52	1.69	-38.6	6.7	14.8	u.N.	u.N.	55.9	2.3	
SO117	18-03	19.03.97	20:12	15.67	68.68	800	10.39	35.50	0.82	-37.6	5.5	13.2	u.N.	u.N.	77.4	2.2	
SO117	18-03	19.03.97	20:12	15.67	68.68	1200	7.18	35.19	0.72		u.N.	12.9	u.N.	u.N.		2.7	
SO117	18-10	20.03.97	06:35	15.73	68.71	2000									99.9		
SO117	18-10	20.03.97	06:35	15.73	68.71	3000									84.1		
SO117	18-10	20.03.97	06:35	15.73	68.71	3500			0.41		u.N.	u.N.	u.N.	u.N.	86.6		
SO117	18-11	20.03.97	08:41	15.76	68.74	2	28.72	34.81	2.61	-45.9							

Fortsetzung Tabelle A1

Reise	Station	Datum	Zeit UTC	Lat N [°dez]	Lon E [°dez]	Tiefe [m]	Temp [°C]	Salinität	Methan [nM]	$\delta^{13}\text{CH}_4$ [‰]	Ethan [pM]	Ethen [pM]	Propan [pM]	Propen [pM]	DOC [µM]	POC [µM]	Chl.a [ng L ⁻¹]
SO117	18-11	20.03.97	08:41	15.76	68.74	35	27.67	36.44		-44.4							
SO117	18-11	20.03.97	08:41	15.76	68.74	50	27.22	36.44	2.61	-45.4		136.1		28.7			
SO117	18-11	20.03.97	08:41	15.76	68.74	80	26.35	36.37	2.36		10.3	120.8	9.4	18.3			
SO117	18-11	20.03.97	08:41	15.76	68.74	100	23.97	36.10	2.23	-45.5	20.6	97.9	10.6	7.7			
SO117	18-11	20.03.97	08:41	15.76	68.74	120	21.96	36.01	2.88	-46.6	24.0	81.9	11.0	6.1			
SO117	18-11	20.03.97	08:41	15.76	68.74	150	19.17	35.69	2.99	-46.0	13.1	14.9	4.1	3.3			
SO117	18-11	20.03.97	08:41	15.76	68.74	200	16.46	35.51	3.33	-43.4	14.3	13.9	4.3	3.5			
SO117	18-11	20.03.97	08:41	15.76	68.74	300	14.38	35.64	2.70	-41.5	10.5	7.2	3.0	u.N.			
SO117	18-11	20.03.97	08:41	15.76	68.74	350	13.37	35.55	2.28	-42.6	9.5	13.8	2.8	3.1			
SO117	18-11	20.03.97	08:41	15.76	68.74	450	12.30	35.50	1.99	-39.4	11.1	19.3	u.N.	u.N.			
SO117	18-11	20.03.97	08:41	15.76	68.74	600	11.51	35.52	1.58	-39.5		12.9					
SO117	18-11	20.03.97	08:41	15.76	68.74	800	10.41	35.50	0.99	-38.1	u.N.	9.5	u.N.	u.N.			
SO117	18-31	21.03.97		15.78	68.74	2			2.34		39.2	137.2	27.0	55.6			
SO117	18-31	21.03.97		15.78	68.74	40			2.13		8.8	179.0	7.7	56.6			
SO117	18-31	21.03.97		15.78	68.74	50			2.11		9.0	178.2	5.9	49.3			
SO117	18-31	21.03.97		15.78	68.74	60			2.06		7.5	157.0	7.1	35.0			
SO117	18-31	21.03.97		15.78	68.74	80			2.36		24.5	124.4	18.7	18.2			
SO117	18-31	21.03.97		15.78	68.74	81			2.56		12.6	136.0	9.2	24.6			
SO117	21	23.03.97	07:26	15.50	63.00	2	27.67	36.63	2.37		15.4	219.6	13.5	84.4	140.7		210.0
SO117	21	23.03.97	07:26	15.50	63.00	35	26.43	36.64	2.18		12.1	157.2	11.0	30.3	126.6		563.7
SO117	21	23.03.97	07:26	15.50	63.00	50	26.01	36.57	2.04		13.8	153.6	10.2	21.8	109.9		624.1
SO117	21	23.03.97	07:26	15.50	63.00	80	22.20	36.09	4.42		22.8	86.6	11.5	9.4	71.6		136.2
SO117	21	23.03.97	07:26	15.50	63.00	100	20.92	35.94	4.46		19.0	61.8	8.6	8.0	78.3		29.5
SO117	21	23.03.97	07:26	15.50	63.00	120	19.92	35.93	6.03		19.8	36.6	10.1	8.1	66.6		
SO117	21	23.03.97	07:26	15.50	63.00	150	18.20	35.82	4.40		15.2	7.7	8.6	9.4	60.8		
SO117	21	23.03.97	07:26	15.50	63.00	200	16.86	35.83	3.14		15.2	11.6	7.0	0.8	74.1		
SO117	21	23.03.97	07:26	15.50	63.00	300	14.16	35.72	2.37		9.6	9.7	4.4	3.7	53.3		
SO117	21	23.03.97	07:26	15.50	63.00	450	12.52	35.64	1.45		6.3	13.2	u.N.	u.N.	50.0		
SO117	21	23.03.97	07:26	15.50	63.00	600	11.23	35.50	0.97		u.N.	14.2	u.N.	u.N.	53.9		
SO117	21	23.03.97	07:26	15.50	63.00	800	10.12	35.47	0.96		6.8	14.4	4.7	7.7	50.2		
SO117	22	23.03.97	23:29	16.00	62.00	2	27.41	36.60	2.41	-44.3	8.3	229.9	8.5	91.8	92.2		185.2
SO117	22	23.03.97	23:29	16.00	62.00	35	25.63	36.31	2.14		11.3	151.7	10.0	25.9	89.9		432.8
SO117	22	23.03.97	23:29	16.00	62.00	50	25.55	36.46	2.06	-45.5	11.0	161.5	9.9	23.6	88.2		603.9
SO117	22	23.03.97	23:29	16.00	62.00	70	25.21	36.54	2.10	-45.7	12.1	140.0	8.2	24.1	88.7		272.9
SO117	22	23.03.97	23:29	16.00	62.00	90	22.76	36.02	2.87	-44.4	12.5	95.1	9.8	13.0	69.2		88.1
SO117	22	23.03.97	23:29	16.00	62.00	120	19.38	35.65	3.58	-42.9	14.4	50.7	8.7	10.0	90.7		
SO117	22	23.03.97	23:29	16.00	62.00	150	17.75	35.70	4.60	-41.1	19.4	15.4	9.1	6.0	58.0		
SO117	22	23.03.97	23:29	16.00	62.00	200	15.58	35.64	3.35	-35.4	16.5	20.4	3.9	5.7	59.3		
SO117	22	23.03.97	23:29	16.00	62.00	300	14.11	35.68	2.87	-35.8	14.6	19.6	3.4	0.0	51.8		
SO117	22	23.03.97	23:29	16.00	62.00	450	12.59	35.63	1.98	-34.4	8.8	14.4	2.0	2.4	58.9		
SO117	22	23.03.97	23:29	16.00	62.00	600	11.57	35.57	1.45	-29.2	6.5	11.3	u.N.	u.N.	52.9		
SO117	22	23.03.97	23:29	16.00	62.00	800	10.12	35.45	1.14	-30.4	8.2	12.1	u.N.	3.5	52.7		
SO117	23	24.03.97		16.27	60.28	2										6.9	206.7
SO117	23	24.03.97		16.27	60.28	40										7.6	697.9
SO117	23	24.03.97	19:53	16.27	60.29	50	24.64	36.21	2.04	-42.4	13.9	158.5	11.3	26.2	88.3	6.7	590.5
SO117	23	24.03.97		16.27	60.28	60										5.0	408.7
SO117	23	24.03.97		16.27	60.28	80										2.2	171.8
SO117	23	24.03.97		16.27	60.28	100										2.8	89.2
SO117	23	24.03.97		16.27	60.28	120										2.8	19.4
SO117	23	24.03.97		16.27	60.28	150										3.2	10.5
SO117	23	24.03.97	19:53	16.27	60.29	2	27.07	36.42	2.33	-42.8	10.5	221.5	8.8	82.1	91.8		206.7
SO117	23	24.03.97	19:53	16.27	60.29	35	25.45	36.36	1.99	-41.9	16.6	186.3	13.9	30.3	92.8		697.9
SO117	23	24.03.97		16.27	60.29	40											590.5
SO117	23	24.03.97	19:53	16.27	60.29	65	24.52	36.23	2.84	-42.2	11.2	145.1	10.3	27.4	79.5		408.7
SO117	23	24.03.97	19:53	16.27	60.29	80	24.26	36.21		-42.5	6.6	125.5	9.7	24.5	93.2		171.8
SO117	23	24.03.97	19:53	16.27	60.29	100	23.71	36.26	4.97	-42.5	14.9	135.9	11.4	21.6	89.6		89.2
SO117	23	24.03.97	19:53	16.27	60.29	120	22.28	35.97	3.76	-41.7	14.2	93.5	9.6	15.3	94.9		19.4
SO117	23	24.03.97	19:53	16.27	60.29	150	19.93	35.68	4.82	-44.9	17.8	61.0	9.1	9.4	73.1		10.5
SO117	23	24.03.97	19:53	16.27	60.29	200	16.69	35.61	6.08	-42.7	18.2	30.9	5.6	u.N.	68.9		
SO117	23	24.03.97	19:53	16.27	60.29	300	14.14	35.64		-39.1	11.9	19.3	0.0	u.N.	67.6		
SO117	23	24.03.97	19:53	16.27	60.29	350	13.58	35.66	3.60	-35.2	13.2	22.8	2.8	u.N.	77.0		
SO117	23	24.03.97	19:53	16.27	60.29	450	13.37	35.78	2.39	-36.2	9.8	13.4	2.4	u.N.	81.1		
SO117	23	24.03.97	19:53	16.27	60.29	600	12.14	35.68	1.42	-32.9	7.8	11.0	u.N.	u.N.	79.0		

Fortsetzung Tabelle A1

Reise	Station	Datum	Zeit UTC	Lat N [°dez]	Lon E [°dez]	Tiefe [m]	Temp [°C]	Salinität	Methan [nM]	$\delta^{13}\text{CH}_4$ [‰]	Ethan [pM]	Ethen [pM]	Propan [pM]	Propen [pM]	DOC [µM]	POC [µM]	Chl.a [ng L ⁻¹]
SO117	23	24.03.97	19:53	16.27	60.29	800	10.75	35.59	0.80		u.N.	10.4	u.N.	u.N.	85.1		
SO117	23	24.03.97	19:53	16.27	60.29	1200	7.70	35.29	0.76		u.N.	15.2	u.N.	u.N.	65.6		
SO117	23	25.03.97	12:32	16.27	60.28	2000	3.00	34.83	0.53		u.N.	5.3	u.N.	u.N.	61.7		
SO117	23	25.03.97	12:32	16.27	60.28	3000	1.82	34.74	0.24		u.N.	5.2	u.N.	u.N.	78.8		
SO117	23	25.03.97	12:32	16.27	60.28	3890	1.70	34.73	0.40		u.N.	5.0	u.N.	u.N.	79.6		
SO119	1	14.05.97	19:18	24.74	65.81	2	27.61	36.54	2.70	-47.0	12.1	185.0	11.0	57.3	85	6.0	78.5
SO119	1	14.05.97	19:18	24.74	65.81	35	24.32	36.42	5.98	-51.0	26.5	171.4	19.5	19.7	145	6.1	283.6
SO119	1	14.05.97	19:18	24.74	65.81	50	23.70	36.46	3.62	-49.3	19.6	153.0	15.8	24.9	74.3	4.6	134.6
SO119	1	14.05.97	19:18	24.74	65.81	80	22.84	36.41	10.57	-57.4	20.2	133.8	13.7	22.7	69.5	4.4	22.4
SO119	1	14.05.97	19:18	24.74	65.81	120	22.46	36.46	12.55	-57.3	24.6	131.6	15.9	30.0	97.6	4.3	9.2
SO119	1	14.05.97	19:18	24.74	65.81	150	21.71	36.36	13.49	-56.2	33.2	116.7	13.6	23.8	55.9	3.9	23.9
SO119	1	14.05.97	19:18	24.74	65.81	200	18.77	36.15	7.94	-44.8	25.8	41.4	13.8	8.0	51.4		
SO119	1	14.05.97	19:18	24.74	65.81	300	15.20	36.14	4.27	-40.4	16.9	17.7	9.8	4.1	40.4		
SO119	1	14.05.97	19:18	24.74	65.81	450	13.48	35.88	6.54	-50.9	14.2	28.5	7.2	u.N.			
SO119	1	14.05.97	19:18	24.74	65.81	600	11.92	35.69	11.65	-56.6	13.7	31.7	5.2	u.N.			
SO119	1	14.05.97	19:18	24.74	65.81	800	10.14	35.53	2.46	-41.0	u.N.	12.2	4.2	3.7	33.2		
SO119	1	14.05.97	17:00	24.74	65.81	1000	8.84	35.40	1.20	-38.9	7.0	19.2	4.7	4.7	42.7		
SO119	1	14.05.97	17:00	24.74	65.81	1224	7.64	35.27	1.57		u.N.	6.7	3.7	4.1			
SO119	1	14.05.97	17:00	24.74	65.81	1229	7.59	35.27	1.75		u.N.		4.8	3.9			
SO119	3	16.05.97	11:00	19.95	65.83	5	29.22	36.42	2.52	-45.4	11.1	244.2	8.5	85.4	66.8	5.4	43.4
SO119	3	16.05.97	11:00	19.95	65.83	35	26.76	36.37	2.52	-42.6	21.4	229.2	19.6	46.6		9.4	117.6
SO119	3	16.05.97	11:00	19.95	65.83	50	24.87	36.38	3.24	-43.9	25.6	188.6	20.2	23.7		8.0	375.9
SO119	3	16.05.97	11:00	19.95	65.83	80	23.61	36.40	2.80	-44.7	20.9	125.0	13.1	25.3	59.9	3.8	37.1
SO119	3	16.05.97	11:00	19.95	65.83	120	20.83	36.00	6.80	-50.5	72.1	25.7	11.9	13.6	47.5	5.3	8.2
SO119	3	16.05.97	11:00	19.95	65.83	150	19.27	35.86	6.99	-48.6	30.6	57.2	11.9	8.9	30.5	2.6	3.6
SO119	3	16.05.97	11:00	19.95	65.83	200	17.57	36.10	3.97	-39.4	21.0	25.3	9.9	6.5	53.5		
SO119	3	16.05.97	11:00	19.95	65.83	350	14.15	35.95	3.65	-42.4	8.6	12.9	5.5	5.0	46.8		
SO119	3	16.05.97	11:00	19.95	65.83	450	12.89	35.78	2.19	-40.6	8.7	15.3	4.8	3.6	27.4		
SO119	3	16.05.97	11:00	19.95	65.83	600	11.37	35.62	2.29	-42.8	6.6	25.2	4.9	5.1	26.7		
SO119	3	16.05.97	16:09	19.95	65.82	800	10.16	35.52	0.64	-38.8	u.N.	10.2	u.N.	3.6	30.7		
SO119	3	16.05.97	16:09	19.95	65.82	1250	6.85	35.19	0.46	-35.1	u.N.	11.2	u.N.	3.6	46.2		
SO119	3	16.05.97	16:09	19.95	65.82	2000	3.18	34.85	0.25		u.N.	9.8	u.N.	u.N.	30.6		
SO119	3	16.05.97	16:09	19.95	65.82	3000	1.76	34.74									
SO119	3	16.05.97	16:09	19.95	65.82	3142	1.72	34.74	0.28		u.N.	18.9	u.N.	u.N.	27.6		
SO119	4	18.05.97	11:00	15.56	68.59	5	30.04	35.62	2.40	-45.0	9.8	233.3	8.3	80.8	111	4.9	30.1
SO119	4	18.05.97	11:00	15.56	68.59	35	28.94	36.07		-43.0						6.2	47.9
SO119	4	18.05.97	15:45	15.56	68.58	69	26.69	36.15	2.79	-44.3	19.0	195.4	13.5	21.2	111	4.9	172.4
SO119	4	18.05.97	11:00	15.56	68.59	80	26.19	36.49	2.49	-43.0	18.2	176.8	14.5	23.6	105	5.0	137.0
SO119	4	18.05.97	11:00	15.56	68.59	120	21.87	36.00	4.12	-46.6	25.4	99.3	12.7	10.9	88.9	4.8	24.5
SO119	4	18.05.97	11:00	15.56	68.59	150	18.74	35.61	4.50	-45.0	23.4	31.6	8.1	6.6	87.3	4.1	41.8
SO119	4	18.05.97	11:00	15.56	68.59	200	17.04	35.82	3.96	-40.9	17.3	19.3	9.0	3.7	89.8		
SO119	4	18.05.97	11:00	15.56	68.59	300	14.13	35.65	2.74		14.9	15.1	5.2	5.4	103		
SO119	4	18.05.97	11:00	15.56	68.59	450	12.18	35.52		-38.8					88.7		
SO119	4	18.05.97	11:00	15.56	68.59	600	11.23	35.49	1.41	-35.8	4.0	31.9	2.3	5.0	79.5		
SO119	4	18.05.97	15:45	15.56	68.58	800	9.94	35.43	1.05	-32.2	7.8	15.4	u.N.	u.N.			
SO119	4	18.05.97	15:45	15.56	68.58	1250	6.47	35.11	0.72		5.6	10.9	u.N.	u.N.	74.5		
SO119	4	18.05.97	15:45	15.56	68.58	2000	2.90	34.81	0.39		u.N.	10.1	u.N.	u.N.	78.6		
SO119	4	18.05.97	15:45	15.56	68.58	3000	1.78	34.74	0.30		u.N.	15.3	u.N.	u.N.	81.4		
SO119	5	19.05.97	15:05	14.46	64.59	5	30.07	35.52	2.57	-43.3	8.1	239.3	9.3	82.6	114	5.6	51.4
SO119	5	19.05.97	15:05	14.46	64.59	35	29.71	35.63	2.66	-44.1	15.8	331.2	15.2	76.5	108	7.1	42.0
SO119	5	19.05.97	15:05	14.46	64.59	50	28.74	36.05	2.48	-44.0	17.0	262.2	14.7	40.5	125	4.5	59.2
SO119	5	19.05.97	17:16	14.46	64.59	71			2.56	-44.2	16.7	169.9	14.4	18.2		7.0	185.6
SO119	5	19.05.97	15:05	14.46	64.59	80	26.60	36.23	1.50	-44.0	19.1	156.8	13.4	17.8	102	6.2	157.8
SO119	5	19.05.97	15:05	14.46	64.59	120	22.00	35.75	3.63	-44.4	22.8	90.8	12.0	9.9	94.6	4.8	21.9
SO119	5	19.05.97	15:05	14.46	64.59	150	19.28	35.57	4.19	-45.1	24.9	48.2	8.0	7.4	95.3	4.0	12.0
SO119	5	19.05.97	15:05	14.46	64.59	200	16.97	35.59	3.19	-45.3	20.8	12.5	8.2	4.0	94.9		
SO119	5	19.05.97	15:05	14.46	64.59	300	14.36	35.67	2.90		14.4	10.3	4.6	3.0	72.3		
SO119	5	19.05.97	15:05	14.46	64.59	450	12.25	35.53	1.95	-36.1	9.8	8.8	u.N.	2.7	48.6		
SO119	5	19.05.97	15:05	14.46	64.59	600	11.38	35.53	1.35	-37.1	8.0	14.7	u.N.	3.7	54.3		
SO119	5	19.05.97	20:20	14.46	64.59	800	10.14	35.45	0.84	-34.6	4.8	13.7	u.N.	3.9			
SO119	5	19.05.97	20:20	14.46	64.59	1250	6.77	35.14	0.64	-35.5	u.N.	11.2	u.N.	2.8	51.6		
SO119	5	19.05.97	20:20	14.46	64.59	2000	2.99	34.82	0.41		u.N.	10.6	u.N.	u.N.	52		
SO119	5	19.05.97	20:20	14.46	64.59	3000	1.80	34.74	0.30		u.N.	u.N.	u.N.	u.N.			

Fortsetzung Tabelle A1

Reise	Station	Datum	Zeit UTC	Lat N [°dez]	Lon E [°dez]	Tiefe [m]	Temp [°C]	Salinität	Methan [nM]	$\delta^{13}\text{CH}_4$ [‰]	Ethan [pM]	Ethen [pM]	Propan [pM]	Propen [pM]	DOC [µM]	POC [µM]	Chl.a [ng L ⁻¹]
SO119	5	19.05.97	20:20	14.46	64.59	3939	1.72	34.73	0.32		u.N.	u.N.	u.N.	u.N.	43.5		
SO119	6	21.05.97	14:45	10.01	65.00	5	30.26	34.94	1.91	-44.5	5.2	163.2	5.2	64.0	84.6	5.2	26.5
SO119	6	21.05.97	14:45	10.01	65.00	35	29.24	35.61	1.93	-43.8	9.8	200.7	6.8	41.9	88.3	6.1	45.7
SO119	6	21.05.97	14:45	10.01	65.00	50	28.43	35.63	1.92	-43.7	9.3	196.5	7.9	33.7	83	5.4	64.9
SO119	6	21.05.97	14:45	10.01	65.00	80	26.88	35.72	2.01	-43.9	41.9	144.5	10.1	20.8	84	5.0	163.6
SO119	6	21.05.97	15:45	10.01	65.00	88	26.85	35.71			10.7	120.6	9.0	16.4	68.9	5.2	162.9
SO119	6	21.05.97	14:45	10.01	65.00	120	24.90	35.98	2.00	-43.6	10.8	112.3	10.2	16.5	70.7	4.9	43.1
SO119	6	21.05.97	14:45	10.01	65.00	150	21.08	35.57	2.27	-42.0	15.1	66.8	7.4	8.6	79.6	4.9	17.1
SO119	6	21.05.97	14:45	10.01	65.00	200	16.42	35.29	2.31	-40.0	13.7	32.3	3.3	u.N.		3.6	6.4
SO119	6	21.05.97	14:45	10.01	65.00	300	13.20	35.22	1.79	-39.9	11.9	24.1	2.2	3.7	60.6		
SO119	6	21.05.97	14:45	10.01	65.00	450	11.44	35.23	1.42	-33.8	10.2	15.5	2.4	u.N.	55.5		
SO119	6	21.05.97	14:45	10.01	65.00	600	10.46	35.24	1.14	-33.7	8.5	16.4	1.7	3.2	45		
SO119	6	21.05.97	19:55	10.01	65.00	800	9.57	35.30	1.71	-37.0	u.N.	11.4	1.9	3.4	77		
SO119	6	21.05.97	19:55	10.01	65.00	1250	6.42	35.07	0.69	-35.8	5.3	10.1	1.7	4.2	45		
SO119	6	21.05.97	19:55	10.01	65.00	2000	2.78	34.80	0.38		u.N.	6.3	u.N.	4.0	52.4		
SO119	6	21.05.97	19:55	10.01	65.00	3000	1.79	34.74	0.27		u.N.	5.4	u.N.	u.N.	51		
SO119	6	21.05.97	19:55	10.01	65.00	4000	1.69	34.73	0.24		u.N.	7.9	u.N.	u.N.	54.4		
SO119	7	23.05.97	23:40	16.20	60.33	5	29.71	36.56	1.80	-44.5	10.7	225.4	8.3	73.8	87.6	5.2	42.8
SO119	7	23.05.97	23:40	16.20	60.33	35	26.76	36.32	2.58	-42.3	25.4	278.6	21.2	37.7	89.2	9.9	104.3
SO119	7	23.05.97	23:40	16.20	60.33	50	25.25	36.11	2.83	-42.4	28.7	204.9	22.4	18.2	91.3	11.9	394.9
SO119	7	24.05.97	10:35	16.20	60.31	59	24.93	36.15									513.1
SO119	7	23.05.97	23:40	16.20	60.33	80	23.64	36.06	3.75		23.8	138.8	16.2	20.9	80.8	5.3	108.1
SO119	7	23.05.97	23:40	16.20	60.33	100	23.41	36.23	3.17	-44.6	18.6	123.6	12.3	27.2	59		
SO119	7	23.05.97	23:40	16.20	60.33	120	22.38	36.02	4.17	-45.5	30.7	104.0	13.7	18.5	80.3	4.9	4.8
SO119	7	23.05.97	23:40	16.20	60.33	150	20.43	35.72	4.07	-45.1	21.7	60.6	8.4	8.8	58.5	7.2	3.1
SO119	7	23.05.97	23:40	16.20	60.33	200	17.50	35.71	3.37	-42.7	20.4	14.4	8.8	2.2	54.9		
SO119	7	24.05.97	10:35	16.20	60.33	230	16.14	35.70									16.1
SO119	7	23.05.97	23:40	16.20	60.33	300	14.33	35.63	2.15	-38.6	16.4	19.0	3.7	3.1	46.9		
SO119	7	23.05.97	23:40	16.20	60.33	450	12.75	35.64	1.66	-34.6	7.3	8.5	2.1	3.1	46.6		
SO119	7	23.05.97	23:40	16.20	60.33	600	11.52	35.55	1.08		4.6	10.9	2.4	3.3	32.7		
SO119	7	24.05.97	16:44	16.20	60.31	800	10.68	35.58	1.17		26.5	15.4	10.3	6.1	48.6		
SO119	7	24.05.97	16:44	16.20	60.31	1000	9.06	35.42	0.88		6.7	9.3	2.1	2.8	39		
SO119	7	24.05.97	16:44	16.20	60.31	2000	3.22	34.85	0.41			5.3	4.1	2.0			
SO119	7	24.05.97	16:44	16.20	60.31	3000	1.84	34.75	0.38			10.4	16.2	5.8			
SO119	7	24.05.97	16:44	16.20	60.31	4000	1.60	34.73	0.47			12.3	5.7	5.1	39.1		
SO119	10	25.05.97	16:04	16.72	59.42	5	29.58	36.54	1.86	-44.9	7.8	184.2	3.9	65.3	67.9	5.9	32.2
SO119	10	25.05.97	16:04	16.72	59.42	35	29.47	36.52							70.3	8.4	43.2
SO119	10	25.05.97	16:04	16.72	59.42	50	27.46	36.39	2.50	-44.3	19.7	292.7	14.2	50.1	71.1	8.5	68.1
SO119	10	25.05.97	17:10	16.71	59.42	60	26.07	36.32									128.5
SO119	10	25.05.97	16:04	16.72	59.42	80	24.96	36.31	2.23	-44.3	17.3	161.6	12.3	18.9	83.6	4.5	130.9
SO119	10	25.05.97	16:04	16.72	59.42	120	22.37	36.00	3.22	-46.2	20.1	100.9	10.1	16.9	73.6	3.5	23.0
SO119	10	25.05.97	16:04	16.72	59.42	150	20.37	35.88	4.46	-47.1	23.1	57.5	8.1	7.3	66.7	3.9	5.6
SO119	10	25.05.97	16:04	16.72	59.42	200	17.66	35.79	4.03	-41.9	21.8	16.0	8.6	5.4	54.3		
SO119	10	25.05.97	16:04	16.72	59.42	300	15.45	35.82	3.15	-39.9	17.2	10.9	5.9	3.7	68		
SO119	10	25.05.97	16:04	16.72	59.42	450	13.61	35.80							49.3		
SO119	10	25.05.97	16:04	16.72	59.42	600	12.39	35.72	1.59	-36.4	7.6	7.3	2.0	2.5	51.9		
SO119	10	25.05.97	16:04	16.72	59.42	800	10.76	35.59	0.43		9.7	11.1	2.5	u.N.	40		
SO119	11	25.05.97	22:58	16.98	58.97	70	25.23	36.32									200.6
SO119	12	26.05.97	08:20	17.24	58.52	5	29.18	36.50	2.03	-42.9	9.2	147.2	5.3	55.2		4.4	42.8
SO119	12	26.05.97	08:20	17.24	58.52	35	28.61	36.46	2.28	-42.5	13.9	164.0	8.6	49.9		5.1	78.5
SO119	12	26.05.97	08:20	17.24	58.52	50	26.71	36.32	2.54	-42.7	23.3	275.3	18.0	39.1		6.9	145.4
SO119	12	26.05.97	11:18	17.24	58.52	73	24.99	36.31									225.8
SO119	12	26.05.97	08:20	17.24	58.52	80	24.40	36.28	2.70	-42.7	25.4	165.9	14.8	14.8		5.4	152.2
SO119	12	26.05.97	08:20	17.24	58.52	120	21.86	36.15	5.02	-47.6	24.6	101.1	12.3	16.2		4.6	29.7
SO119	12	26.05.97	08:20	17.24	58.52	150	20.20	36.01	6.51	-49.6	26.0	65.3	11.2	10.3		4.5	9.3
SO119	12	26.05.97	08:20	17.24	58.52	200	17.90	35.87	4.77	-42.0	21.9	25.3	7.6	u.N.			
SO119	12	26.05.97	08:20	17.24	58.52	300	15.65	35.88	3.23	-38.9	16.1	21.6	5.2	u.N.			
SO119	12	26.05.97	08:20	17.24	58.52	450	13.38	35.76	2.45	-37.1	12.3	15.3	3.4	2.7			
SO119	12	26.05.97	08:20	17.24	58.52	600	11.73	35.55	1.34	-36.9	7.8	12.5	u.N.	u.N.			
SO119	12	26.05.97	08:20	17.24	58.52	800	10.57	35.51	0.95		7.2	12.5	u.N.	u.N.			
SO119	16	27.05.97	07:25	17.83	57.50	1	28.08	36.39	2.17	-43.8	12.6	201.5	10.4	51.9	77.1	7.6	134.6
SO119	16	27.05.97	07:25	17.83	57.50	5	28.02	36.39	2.21	-43.8	11.8	189.2	10.8	54.0	83.3	8.1	137.4
SO119	16	27.05.97	07:25	17.83	57.50	25	26.80	36.29	2.41	-44.0	17.3	198.7	14.7	46.0	80.4	11.0	388.6

Fortsetzung Tabelle A1

Reise	Station	Datum	Zeit UTC	Lat N [°dez]	Lon E [°dez]	Tiefe [m]	Temp [°C]	Salinität	Methan [nM]	$\delta^{13}\text{CH}_4$ [‰]	Ethan [pM]	Ethen [pM]	Propan [pM]	Propen [pM]	DOC [µM]	POC [µM]	Chl.a [ng L ⁻¹]
SO119	16	27.05.97	07:25	17.83	57.50	40	26.11	36.25	2.38	-46.5	16.7	185.6	14.8	36.0	108	9.9	582.8
SO119	16	27.05.97	07:25	17.83	57.50	50	25.57	36.22	2.53	-45.3	20.3	191.8	16.1	40.9	88.9	11.9	834.4
SO119	16	27.05.97	07:25	17.83	57.50	75	23.34	36.25	3.37	-45.2	23.4	138.5	15.9	21.7	97.6	9.6	365.8
SO119	16	27.05.97	07:25	17.83	57.50	120	19.64	35.80							90.5	3.5	37.0
SO119	16	27.05.97	07:25	17.83	57.50	150	17.88	35.70	4.30	-43.6	21.2	32.0	9.8	8.3	87	3.3	26.0
SO119	16	27.05.97	07:25	17.83	57.50	200	16.81	35.79	3.75	-40.8	21.6	25.5	8.1	3.5	74.4		
SO119	16	27.05.97	07:25	17.83	57.50	300	15.50	36.08	4.00	-41.0	19.2	36.4	8.5	9.3	71.5		
SO119	16	27.05.97	07:25	17.83	57.50	420	13.28	35.74	2.29	-39.5	11.7	15.1	4.5	5.2	65.7		
SO119	16	27.05.97	07:25	17.83	57.50	600	11.81	35.67	1.40	-38.4	8.0	14.5	2.2	u.N.	63		
SO119	16	27.05.97	07:25	17.83	57.50	750	10.97	35.61	1.04	-36.8	10.9	13.0	2.1	u.N.	49.9		
SO119	21	28.05.97	06:36	15.83	57.70	5	30.12	36.56	1.95	-44.5	8.1	237.2	8.1	81.1	74.8	3.6	50.5
SO119	21	28.05.97	06:36	15.83	57.70	35	28.31	36.33	2.67	-42.5	20.0	398.6	20.1	81.7	84.5	4.7	75.0
SO119	21	28.05.97	06:36	15.83	57.70	50	26.73	36.25	2.50	-43.9	22.4	291.8	21.5	40.8	69.3	4.5	103.0
SO119	21	28.05.97	06:36	15.83	57.70	73	24.76	36.20	2.35	-44.2	19.6	176.9	16.5	15.5	62.2	6.5	182.0
SO119	21	28.05.97	06:36	15.83	57.70	120	22.48	36.01	3.07		16.9	105.8	11.2	15.9	56	4.3	48.7
SO119	21	28.05.97	06:36	15.83	57.70	150	20.13	35.77	3.62	-45.3	21.3	66.7	9.1	10.2	48.2	3.1	13.1
SO119	21	28.05.97	06:36	15.83	57.70	200	17.64	35.72	4.10	-44.8	25.0	34.7	8.9	5.6	65.1		
SO119	21	28.05.97	06:36	15.83	57.70	300	14.57	35.72	3.09	-41.1	18.6	14.6	6.1	u.N.	56		
SO119	21	28.05.97	06:36	15.83	57.70	450	12.91	35.69	2.01	-40.0	17.5	21.8	2.4	4.8	58.4		
SO119	21	28.05.97	06:36	15.83	57.70	600	12.06	35.68	1.66	-32.7	8.9	15.5	u.N.	u.N.	47.5		
SO119	21	28.05.97	06:36	15.83	57.70	800	11.08	35.65	1.21	-32.8	10.2	14.6	u.N.	u.N.	54.2		
SO119	23	28.05.97	20:36	14.42	57.83	5	30.17	36.39	2.20	-45.1	9.3	238.7	5.2	86.7	98.6	4.8	27.0
SO119	23	28.05.97	20:36	14.42	57.83	35	27.68	36.00	2.44	-43.6	18.4	287.6	14.4	57.4	95.5	3.7	41.3
SO119	23	28.05.97	20:36	14.42	57.83	60	25.19	35.99	2.63	-44.1	17.5	180.5	12.5	19.7	78.2	5.1	81.6
SO119	23	28.05.97	20:36	14.42	57.83	80	24.09	36.03	2.59	-44.8	20.7	168.4	13.1	17.4	86.6	4.2	159.1
SO119	23	28.05.97	20:36	14.42	57.83	120	20.89	35.70	2.92	-43.6	19.3	87.1	9.0	15.1	60.1	3.4	37.4
SO119	23	28.05.97	20:36	14.42	57.83	150	18.85	35.62	2.95	-40.1	17.2	30.9	6.1	5.2	60.3	3.4	9.3
SO119	23	28.05.97	20:36	14.42	57.83	200	16.53	35.55	3.45	-39.7	16.8	50.2	7.9	8.6	74.8		
SO119	23	28.05.97	20:36	14.42	57.83	250	14.53	35.44	2.76	-36.7	11.8	25.9	3.8	5.9	62.5		
SO119	23	28.05.97	20:36	14.42	57.83	300	13.86	35.51	2.18	-36.4	11.2	19.9	3.0	2.5	56.9		
SO119	23	28.05.97	20:36	14.42	57.83	450	12.62	35.60	2.12	-39.7	10.3	17.8	2.2	3.8	44.8		
SO119	23	28.05.97	20:36	14.42	57.83	600	12.49	35.78	1.39	-35.5	7.0	15.1	2.0	2.7	42.3		
SO119	23	28.05.97	20:36	14.42	57.83	800	11.00	35.63	1.10		5.2	7.7	1.9	3.4	51.8		
SO119	24	29.05.97	10:13	15.25	56.25	5	30.36	36.56	2.17		13.7	227.9	10.0	70.4		6.0	57.2
SO119	24	29.05.97	10:13	15.25	56.25	35	28.40	36.32		-45.2	21.3	291.0	17.4	56.4		5.8	101.4
SO119	24	29.05.97	10:13	15.25	56.25	60	24.87	36.20	2.99	-44.4	29.6	193.0	17.7	12.5		5.8	215.8
SO119	24	29.05.97	10:13	15.25	56.25	80	23.74	36.26	3.35		25.9	151.9	14.5	12.0		3.6	118.6
SO119	24	29.05.97	10:13	15.25	56.25	120	19.84	35.80	4.51		22.1	68.3	9.0	8.0		2.9	16.6
SO119	24	29.05.97	10:13	15.25	56.25	150	17.66	35.74	3.88	-45.6	17.0	35.2	7.9	6.6		2.3	7.2
SO119	24	29.05.97	10:13	15.25	56.25	200	16.38	35.74	3.21		16.7	28.9	6.2	3.8			
SO119	24	29.05.97	10:13	15.25	56.25	300	14.51	35.73	2.61		13.3	22.1	5.4	5.5			
SO119	24	29.05.97	10:13	15.25	56.25	450	12.84	35.67	2.23		14.0	26.1	4.2	3.2			
SO119	24	29.05.97	10:13	15.25	56.25	600	11.60	35.58	1.13	-38.1	6.6	16.9	2.3	4.1			
SO119	24	29.05.97	10:13	15.25	56.25	800	10.44	35.55	1.03		8.0	17.8	3.2	5.3			
SO119	25	30.05.97	00:11	16.08	54.67	5	30.06	36.55	2.30		13.8	220.2	8.0	83.5	83.8	4.8	51.4
SO119	25	30.05.97	00:11	16.08	54.67	35	26.75	36.23	2.65		22.6	212.1	15.4	31.1	76.4	5.5	87.1
SO119	25	30.05.97	00:11	16.08	54.67	50	25.62	36.12	2.68		27.7	175.6	16.2	16.1	82.1	6.1	206.1
SO119	25	30.05.97	00:11	16.08	54.67	80	23.34	36.14	3.33		23.7	127.3	13.3	20.3	66.6	3.9	110.1
SO119	25	30.05.97	00:11	16.08	54.67	120	20.38	35.96	5.86		27.5	70.4	12.1	13.7	66.3	3.0	13.3
SO119	25	30.05.97	00:11	16.08	54.67	150	18.61	35.84	4.87		19.0	34.6	8.3	7.0	50.8	4.0	9.1
SO119	25	30.05.97	00:11	16.08	54.67	200	16.02	35.70	3.07		16.3	67.0	8.5	14.4	77		
SO119	25	30.05.97	00:11	16.08	54.67	300	14.52	35.83	2.66		9.5	21.3	5.2	4.8	76.3		
SO119	25	30.05.97	00:11	16.08	54.67	450	12.59	35.69	1.60		7.4	15.7	3.0	5.0	51.6		
SO119	25	30.05.97	00:11	16.08	54.67	600	11.94	35.72	1.31		6.9	14.2	2.1	4.4	52.2		
SO119	25	30.05.97	00:11	16.08	54.67	800	10.96	35.71	1.08		5.7	10.1	2.0	3.9	41.9		
SO119	26	30.05.97	20:50	17.83	57.50	5	27.13	36.33	2.69	-43.8	20.4	165.4	12.7	38.9	74.2	7.6	303.3
SO119	26	30.05.97	20:50	17.83	57.50	20	26.85	36.30	2.55	-45.1	21.6	165.5	13.3	40.1	74	9.5	366.1
SO119	26	30.05.97	20:50	17.83	57.50	35	25.71	36.24	2.81	-45.7	24.3	161.4	16.0	35.7	74.1	13.2	537.7
SO119	26	30.05.97	20:50	17.83	57.50	50	24.92	36.19	3.05	-45.6	27.2	173.6	16.7	16.0	58.7	6.2	241.8
SO119	26	30.05.97	20:50	17.83	57.50	80	23.01	36.25	4.23	-47.4	26.6	114.8	15.7	18.1	63.9	6.0	245.1
SO119	26	30.05.97	20:50	17.83	57.50	120	19.74	35.95	6.33	-46.6	25.2	48.9	10.9	10.7	54	5.6	90.1
SO119	26	30.05.97	20:50	17.83	57.50	150	18.67	35.90	5.35	-41.5	20.7	37.8	10.0	8.2	55	3.7	71.5
SO119	26	30.05.97	20:50	17.83	57.50	200	17.05	35.93	4.00	-39.9	16.9	22.5	7.7	6.5	52.2		

Fortsetzung Tabelle A1

Reise	Station	Datum	Zeit UTC	Lat N [°dez]	Lon E [°dez]	Tiefe [m]	Temp [°C]	Salinität	Methan [nM]	$\delta^{13}\text{CH}_4$ [‰]	Ethan [pM]	Ethen [pM]	Propan [pM]	Propen [pM]	DOC [µM]	POC [µM]	Chl.a [ng L ⁻¹]
SO119	26	30.05.97	20:50	17.83	57.50	300	15.71	36.08	3.58	-39.1	14.7	17.5	7.0	4.0	48.5		
SO119	26	30.05.97	20:50	17.83	57.50	450	13.21	35.83	1.83	-39.4	6.3	11.8	3.6	4.0	70.2		
SO119	26	30.05.97	20:50	17.83	57.50	600	11.82	35.67	1.33	-37.0	u.N.	7.6	2.5	2.7			
SO119	26	30.05.97	20:50	17.83	57.50	700	11.13	35.63	0.89		u.N.	8.4	2.5	3.8	46.1		
SO119	28	31.05.97	11:45	17.31	58.44	5	30.00	36.55	2.00		8.9	157.5	5.3	58.2	88.7	4.7	39.0
SO119	28	31.05.97	11:45	17.31	58.44	35	29.11	36.45	2.35	-44.9	16.3	216.9	10.4	51.4	73	6.4	83.2
SO119	28	31.05.97	11:45	17.31	58.44	60	25.10	36.27	2.45	-44.5	21.6	166.2	14.2	18.8	71.2	6.6	196.3
SO119	28	31.05.97	11:45	17.31	58.44	80	24.61	36.40	2.49	-44.4	19.0	138.4	11.8	24.3	71.2	4.0	117.9
SO119	28	31.05.97	11:45	17.31	58.44	120	22.85	36.20	3.25	-47.1	16.4	99.1	10.3	15.0	75.3	3.5	17.2
SO119	28	31.05.97	11:45	17.31	58.44	150	19.62	35.66		-48.7	17.4	52.6	8.5	10.2	62.3	3.7	10.1
SO119	28	31.05.97	11:45	17.31	58.44	200	17.28	35.66	3.45	-42.5	21.2	36.9	8.6	5.9	73		
SO119	28	31.05.97	11:45	17.31	58.44	300	14.97	35.76	3.03	-36.9	15.6	32.8	4.4	5.2	65		
SO119	28	31.05.97	11:45	17.31	58.44	450	13.01	35.67	2.03	-37.1	9.9	21.4	2.3	6.4	46		
SO119	28	31.05.97	11:45	17.31	58.44	600	12.11	35.66	1.66	-37.4	7.1	21.0	2.4	5.0	50.4		
SO119	28	31.05.97	11:45	17.31	58.44	800	10.57	35.51	0.99	-30.6	6.7	15.6	1.0	3.9	55.3		
SO119	31	01.06.97	16:30	18.26	58.96	150	21.24	36.19	6.92		29.0	96.4	12.3	18.9			
SO119	36	02.06.97	18:15	19.05	58.82	5	28.32	36.38	1.99	-44.1	12.7	199.1	9.7	45.3	83	9.9	68.9
SO119	36	02.06.97	18:15	19.05	58.82	35	26.19	36.23	2.74	-44.0	24.5	264.0	19.7	26.2	90.7	8.5	109.2
SO119	36	02.06.97	18:15	19.05	58.82	50	25.06	36.18	2.22		19.1	165.9	15.4	14.5	91	6.2	182.0
SO119	36	02.06.97	18:15	19.05	58.82	80	23.26	36.18	2.79		18.4	126.5	11.8	17.6	68.9	5.5	84.8
SO119	36	02.06.97	18:15	19.05	58.82	120	21.00	35.97	4.20		19.3	75.0	10.9	9.6	65	5.2	23.8
SO119	36	02.06.97	18:15	19.05	58.82	150	19.25	35.90	5.85	-47.6	28.0	57.2	9.7	6.7	58.9	5.3	11.7
SO119	36	02.06.97	18:15	19.05	58.82	200	17.62	36.01	4.49		21.5	14.7	8.3	2.7	38.5		
SO119	36	02.06.97	18:15	19.05	58.82	300	14.92	35.87	3.07		23.4	33.8	4.1	4.8	49.9		
SO119	36	02.06.97	18:15	19.05	58.82	450	13.36	35.84	2.57		8.1	9.8	4.0	4.5	46.2		
SO119	36	02.06.97	18:15	19.05	58.82	600	11.99	35.69	1.79		6.9	11.5	2.4	2.6	43.9		
SO119	36	02.06.97	18:15	19.05	58.82	800	10.54	35.57	0.43						53.7		
SO119	37	03.06.97	08:10	20.57	60.05	5	26.87	36.31	2.47	-44.8	19.4	180.6	13.1	44.1	78.6	12.4	442.0
SO119	37	03.06.97	08:10	20.57	60.05	25	25.96	36.27	2.74	-44.0	29.6	183.9	20.7	53.3	94.3	14.9	809.9
SO119	37	03.06.97	08:10	20.57	60.05	65	24.32	36.34	2.62	-46.2	17.2	142.0	11.2	17.5	69.9	6.4	253.1
SO119	37	03.06.97	08:10	20.57	60.05	80	23.55	36.30	3.27	-47.0	19.7	140.5	13.3	15.7	64.4	4.8	169.7
SO119	37	03.06.97	08:10	20.57	60.05	120	21.03	36.02	5.23	-49.6	20.6	80.8	10.3	12.7	62.4	4.9	32.9
SO119	37	03.06.97	08:10	20.57	60.05	150	19.78	35.96	6.98	-49.1	29.9	66.6	10.3	8.9	64.3	6.1	23.8
SO119	37	03.06.97	08:10	20.57	60.05	200	17.76	35.87	4.59	-43.6	22.1	31.4	8.3	5.4	62		
SO119	37	03.06.97	08:10	20.57	60.05	294	15.66	36.07	3.88	-39.5	16.6	15.5	7.5	4.1	40.1		
SO119	37	03.06.97	08:10	20.57	60.05	450	13.47	35.86	2.73	-39.5	8.5	15.5	2.9	2.1	30.4		
SO119	37	03.06.97	08:10	20.57	60.05	600	11.96	35.67	1.39	-36.8	6.9	15.5	1.2	2.5	57.6		
SO119	37	03.06.97	08:10	20.57	60.05	800	10.51	35.57	0.53		9.0	22.2	1.8	2.4	55.5		
SO119	37	03.06.97	08:10	20.57	60.05	1250	6.90	35.20							40.4		
SO119	40	04.06.97	20:46	20.57	60.05	5	28.41	36.39	2.11		9.6	147.7	7.1	46.4		7.1	74.5
SO119	40	04.06.97	20:46	20.57	60.05	35	27.68	36.37	2.27		14.9	188.0	11.8	35.3		8.9	85.4
SO119	40	04.06.97	20:46	20.57	60.05	50	25.66	36.28	2.60		23.1	199.5	15.7	20.6		5.8	183.3
SO119	40	04.06.97	20:46	20.57	60.05	80	23.96	36.22	2.42		16.9	129.0	11.4	18.6		4.4	90.5
SO119	40	04.06.97	20:46	20.57	60.05	120	21.57	36.08	4.68		22.9	91.7	11.1	16.3		5.2	8.9
SO119	40	04.06.97	20:46	20.57	60.05	150	20.26	36.00	6.51		26.0	64.7	11.1	12.1		5.7	16.0
SO119	40	04.06.97	20:46	20.57	60.05	200	18.03	35.89	4.64		20.7	49.0	8.4	8.6			
SO119	40	04.06.97	20:46	20.57	60.05	400	13.86	35.88	2.69		12.4	17.3	5.2	3.3			
SO119	40	04.06.97	20:46	20.57	60.05	600	12.07	35.69	1.45		4.5	10.8	2.4	3.4			
SO119	40	04.06.97	20:46	20.57	60.05	800	10.47	35.56	0.66		7.4	8.9	u.N.	3.5			
SO119	UW01	27.05.97	20:30	16.83	57.60	6	30.07	36.70	2.09		13.3	178.9	8.2	79.8			
SO119	UW02	27.05.97	21:38	16.33	57.65	6	30.06	36.72	2.18		14.0	199.8	9.8	87.2			
SO119	UW03	30.05.97	00:30	16.08	54.67	6	30.01	36.68	2.21		13.3	189.2	9.8	88.8			
SO119	UW04	30.05.97	00:30	16.08	54.67	6	30.01	36.68	1.87		8.8	153.3	6.8	55.2			
SO119	UW05	31.05.97	02:07	17.39	58.25	6	29.92	36.70	1.94		7.8	116.1	4.9	48.2			
SO119	UW06	31.05.97	17:23	16.78	59.29	6	29.38	36.66	2.10		8.0	99.6	7.1	42.6			
SO119	UW07	31.05.97	23:30	17.15	59.21	6	29.25	36.64			5.7	94.0	4.9	36.5			
SO119	UW08	01.06.97	01:27	17.27	59.18	6	29.10	36.62	2.16		11.0	79.6	4.5	26.6			
SO119	UW09	01.06.97	03:32	17.42	59.15	6	29.26	36.65	2.03		5.7	85.6	4.8	31.9			
SO119	UW10	01.06.97	05:22	17.74	59.07	6	29.36	36.66	1.76		5.4	80.6	4.9	27.5			
SO119	UW11	01.06.97	21:04	18.47	58.91	6	29.66	36.66	1.75		5.7	93.4	5.0	38.6			
SO119	UW12	01.06.97	18:30	18.16	58.98	6	29.63	36.66	1.91		10.9	99.5	5.6	38.2			
SO119	UW12	02.06.97	10:08	19.06	58.82	6	28.43	36.48	1.87		9.3	129.0	9.0	40.0			
SO119	UW13	03.06.97	12:16	20.68	60.14	6	26.96	36.42	2.75		28.7	215.3	19.5	71.8			

Fortsetzung Tabelle A1

Reise	Station	Datum	Zeit	Lat N	Lon E	Tiefe	Temp	Salinität	Methan	$\delta^{13}\text{CH}_4$	Ethan	Ethen	Propan	Propen	DOC	POC	Chl.a
			UTC	[°dez]	[°dez]	[m]	[°C]		[nM]	[‰]	[pM]	[pM]	[pM]	[pM]	[µM]	[µM]	[ng L ⁻¹]
SO119	UW14	03.06.97	14:19	20.81	60.42	6	28.85	36.59	1.76		7.8	106.9	6.1	37.7			
SO119	UW15	03.06.97	18:11	20.28	60.01	6	29.51	36.68	1.87		8.9	112.0	4.9	38.6			
SO119	UW16	03.06.97	19:56	20.43	60.33	6	27.42	36.49	2.14		9.5	118.7	6.8	31.5			
SO119	UW17	03.06.97	20:08	20.47	60.35	6	26.57	36.41	2.49		17.0	144.6	11.6	38.5			
SO119	UW18	03.06.97	22:05	20.80	60.61	6	29.10	36.80	1.70		5.0	83.1	4.6	30.9			
SO119	UW19	04.06.97	00:30	20.63	60.67	6	29.11	36.79	1.99		6.8	90.0	3.2	33.1			
SO119	UW20	04.06.97	02:25	20.37	60.49	6	26.33	36.42	2.49		19.6	137.1	13.0	44.9			
SO119	UW21	04.06.97	03:57	20.26	60.60	6	26.59	36.43	2.57		20.4	145.0	12.8	43.1			
SO119	UW22	04.06.97	04:10	20.27	60.64	6	27.17	36.46	2.16		13.4	130.0	11.1	37.0			
SO119	UW23	04.06.97	06:24	20.66	60.91	6	29.09	36.79	2.05		7.2	91.3	3.1	31.3			
SO119	UW24	04.06.97	10:35	20.56	60.47	6	27.23	36.43	2.06		14.8	156.9	13.5	52.3			
SO119	UW25	05.06.97	07:17	21.07	61.26	6	28.91	36.72	1.91		5.3	98.0	5.9	43.0			
SO119	UW26	05.06.97	10:40	21.53	61.79	6	29.41	36.76	2.15		8.8	132.0	4.9	50.2			
SO119	UW27	05.06.97	11:20	21.60	61.88	6	28.98	36.64	2.05		8.4	152.4	7.0	57.1			
SO119	UW28	05.06.97	13:37	21.66	61.85	6	28.93	36.57	1.82		8.7	162.8	7.5	58.0			
SO119	UW29	05.06.97	14:58	21.89	61.65	6	28.82	36.64	2.08		10.9	149.8	7.9	60.6			

u.N.: unterhalb der Nachweisgrenze

Die POC- und Chlorophyll a-Daten der Reise SO117 wurden vom Institut für Ostseeforschung erhoben und dankenswerterweise zur Verfügung gestellt.

Tabelle A2: Stationsliste und Wetterdaten

Reise	Station	Datum	Uhrzeit	Lat N	Lon E	Tiefe	Lufttemp.	Windgeschwindigkeit		Luftdruck	Wasserdampfdruck
			UTC	[°dez]	[°dez]	[m]	[°C]	in 10m	Höhe [m s ⁻¹]	[hPa]	[hPa]
M33/1	590	27.09.95	15:00	19.97	65.69	2	27.7		1.9	1009.4	27.5
M33/1	601	30.09.95	18:30	16.16	60.49	7	26.6		0.9	1010.2	28.5
M33/1	633	08.10.95	09:00	14.42	64.57	5	28.3		1.9	1011.1	30.2
M33/1	655	15.10.95	01:15	15.60	68.57	5	27.6		10.3	1005.7	30.3
M33/1	657	15.10.95	08:15	15.59	68.57	5	27.9		8.4	1007.1	27.8
M33/1	657	15.10.95	13:30	15.57	68.59	7	27.7		6.6	1006.7	29.0
M33/1	661	16.10.95	20:20	15.64	68.57	5	27.6		1.9	1009.2	29.5
M33/1	666	19.10.95	15:30	10.00	64.99	35	28.3		0.1	1010.9	27.9
M33/1	678	23.10.95	06:30	4.39	63.17	7	28.3		4.7	1011.5	27.5
M33/1	679	24.10.95	13:50	0.00	62.08	7	27.0		5.6	1008.4	29.3
M33/1	680	25.10.95	05:50	-2.11	61.60	7	27.5		2.8	1011.5	29.4
M33/1	681	26.10.95	06:30	-5.57	60.82	7	27.1		0.1	1011.6	25.1
SO117	3	03.03.97	18:52	5.96	64.87	2	25.9		3.6	1014.7	23.3
SO117	4	05.03.97	19:18	7.00	65.00	2	26.0		3.2	1013.0	25.7
SO117	5	06.03.97	06:50	8.00	65.00	2	26.3		3.1	1013.7	26.8
SO117	7-02	07.03.97	01:55	10.01	64.99	2	25.4		4.9	1012.4	24.5
SO117	7-16	07.03.97	14:00	10.07	65.01	10	26.2		5.3	1012.4	25.1
SO117	7-18	07.03.97	20:39	10.08	64.98	2	25.5		3.9	1014.2	24.3
SO117	7-26	08.03.97	07:09	10.12	65.00	35	25.9		1.5	1015.6	21.7
SO117	8	09.03.97	17:03	11.00	65.00	35	25.3		4.2	1011.2	22.2
SO117	9	10.03.97	04:27	12.01	65.00	2	19.9		2.7	1014.2	15.6
SO117	10	11.03.97	01:30	13.00	65.00	2	24.9		5.0	1013.5	23.1
SO117	12-04	11.03.97	20:00	14.54	64.82	2	24.8		6.7	1015.2	25.1
SO117	12-08	12.03.97	01:54	14.55	64.82	2	24.4		4.8	1013.7	24.4
SO117	12-15	12.03.97	10:33	14.60	64.80	2	27.1		1.2	1013.7	24.4
SO117	12-19	12.03.97	14:25	14.60	64.79	2	25.0		4.7	1013.9	24.3
SO117	14	15.03.97	05:31	16.00	65.00	2	25.7		1.2	1014.4	23.0
SO117	15	15.03.97	23:03	16.99	64.99	2	23.7		3.9	1012.5	23.1
SO117	16-06	16.03.97	10:21	18.04	65.04	2	25.2		2.7	1014.6	23.5
SO117	16-13	16.03.97	18:19	17.95	65.02	2	24.5		6.5	1014.7	23.7
SO117	17	18.03.97	16:57	19.00	65.00	2	24.2		2.8	1014.2	23.0
SO117	18-03	19.03.97	20:12	15.67	68.68	2	26.0		11.2	1012.0	25.1
SO117	18-11	20.03.97	08:41	15.76	68.74	2	27.0		2.6	1011.8	25.0
SO117	18-31	21.03.97		15.78	68.74	2	25.8		9.0	1013.2	23.5
SO117	21	23.03.97	07:26	15.50	63.00	2	25.1		2.1	1011.2	21.5
SO117	22	23.03.97	23:29	16.00	62.00	2	24.3		2.3	1009.6	19.1
SO117	23	24.03.97	19:53	16.27	60.29	2	24.6		4.2	1011.0	22.1
SO119	1	14.05.97	19:18	24.74	65.81	6	25.8		5.4	1008.5	25.6
SO119	3	16.05.97	11:00	19.95	65.83	7	27.2		5.1	1007.4	27.2

Fortsetzung Tabelle A2

Reise	Station	Datum	Uhrzeit UTC	Lat N [°dez]	Lon E [°dez]	Tiefe [m]	Lufttemp. [°C]	Windgeschwindigkeit in 10m Höhe [m s ⁻¹]	Luftdruck [hPa]	Wasserdampfdruck [hPa]
SO119	4	18.05.97	11:00	15.56	68.59	7	27.8	6.9	1006.3	28.3
SO119	5	19.05.97	15:05	14.46	64.59	7	28.1	5.9	1009.0	27.6
SO119	6	21.05.97	14:45	10.01	65.00	8	28.4	4.2	1009.1	27.7
SO119	7	23.05.97	23:40	16.20	60.33	6	27.5	5.6	1009.3	26.6
SO119	10	25.05.97	16:04	16.72	59.42	4	26.8	6.6	1010.2	25.9
SO119	12	26.05.97	08:20	17.24	58.52	6	26.7	6.4	1009.8	26.4
SO119	16	27.05.97	07:25	17.83	57.50	2	26.6	7.0	1010.0	26.9
SO119	21	28.05.97	06:36	15.83	57.70	8	26.7	7.0	1011.7	26.4
SO119	23	28.05.97	20:36	14.42	57.83	5	26.4	6.6	1011.2	26.4
SO119	24	29.05.97	10:13	15.25	56.25	5	27.1	6.3	1009.0	27.0
SO119	25	29.05.97	00:11	16.08	54.67	4	27.9	8.4	1007.8	28.6
SO119	26	30.05.97	20:50	17.83	57.50	5	27.6	10.5	1005.1	29.2
SO119	28	31.05.97	11:45	17.31	58.44	5	28.6	8.7	1006.3	30.8
SO119	36	02.06.97	18:15	19.05	58.82	5	26.9	8.9	1006.1	29.7
SO119	37	03.06.97	08:10	20.57	60.05	5	27.3	8.2	1006.6	29.9
SO119	40	04.06.97	20:46	20.57	60.05	4	27.4	8.6	1007.4	29.8
SO119	UW01	27.05.97	20:30	16.83	57.60	6	26.4	6.9	1009.8	25.4
SO119	UW02	27.05.97	21:38	16.33	57.65	6	26.1	7.3	1009.1	25.5
SO119	UW04	30.05.97	00:30	16.08	54.67	6	28.1	7.6	1007.8	28.6
SO119	UW05	31.05.97	02:07	17.39	58.25	6	28.4	13.0	1005.2	29.8
SO119	UW06	31.05.97	17:23	16.78	59.29	6	28.2	10.2	1008.1	30.9
SO119	UW07	31.05.97	23:30	17.15	59.21	6	27.9	8.7	1006.9	29.3
SO119	UW08	01.06.97	01:27	17.27	59.18	6	28.0	10.3	1007.1	29.5
SO119	UW09	01.06.97	03:32	17.42	59.15	6	28.0	9.9	1008.1	29.8
SO119	UW10	01.06.97	05:22	17.74	59.07	6	28.2	10.1	1008.0	29.8
SO119	UW11	01.06.97	21:04	18.47	58.91	6	27.9	10.1	1005.4	29.6
SO119	UW12	01.06.97	18:30	18.16	58.98	6	28.2	8.9	1007.1	30.9
SO119	UW12	02.06.97	10:08	19.06	58.82	6	28.0	7.2	1006.8	30.6
SO119	UW13	03.06.97	12:16	20.68	60.14	6	27.5	9.0	1004.6	30.0
SO119	UW14	03.06.97	14:19	20.81	60.42	6	27.1	9.4	1004.2	29.9
SO119	UW15	03.06.97	18:11	20.28	60.01	6	27.9	11.9	1004.4	30.4
SO119	UW16	03.06.97	19:56	20.43	60.33	6	30.8	10.5	1006.4	32.5
SO119	UW17	03.06.97	20:08	20.47	60.35	6	28.8	11.8	1006.8	29.1
SO119	UW18	03.06.97	22:05	20.80	60.61	6	27.9	10.6	1006.1	29.6
SO119	UW19	04.06.97	00:30	20.63	60.67	6	27.3	10.2	1005.4	29.6
SO119	UW20	04.06.97	02:25	20.37	60.49	6	27.4	12.5	1007.1	29.1
SO119	UW21	04.06.97	03:57	20.26	60.60	6	27.5	12.1	1008.1	28.9
SO119	UW22	04.06.97	04:10	20.27	60.64	6	27.3	10.6	1008.5	28.9
SO119	UW23	04.06.97	06:24	20.66	60.91	6	27.6	11.8	1007.8	29.8
SO119	UW24	04.06.97	10:35	20.56	60.47	6	27.2	7.9	1005.9	29.8
SO119	UW25	05.06.97	07:17	21.07	61.26	6	29.2	4.3	1008.6	30.2
SO119	UW26	05.06.97	10:40	21.53	61.79	6	28.4	4.3	1007.3	29.5
SO119	UW27	05.06.97	11:20	21.60	61.88	6	28.9	4.3	1006.8	30.0
SO119	UW28	05.06.97	13:37	21.66	61.85	6	27.4	2.2	1006.8	29.8
SO119	UW29	05.06.97	14:58	21.89	61.65	6	27.0	4.8	1006.9	30.1

Tabelle A3: Emissionen der C₁-C₃ Kohlenwasserstoffe nach LM-86, W-92 und WM-99

Reise	Stat.	RS	Methan [pmol m ⁻² s ⁻¹]			Ethan [pmol m ⁻² s ⁻¹]			Propan [pmol m ⁻² s ⁻¹]			Ethen [pmol m ⁻² s ⁻¹]			Propen [pmol m ⁻² s ⁻¹]		
			[%]			LM-86 W-92 WM-99			LM-86 W-92 WM-99			LM-86 W-92 WM-99			LM-86 W-92 WM-99		
M33/1	590	123	0.4	1.5	0.3	0.01	0.03	0.01	0.01	0.03	0.00	0.16	0.54	0.09	0.04	0.16	0.03
M33/1	601	135	0.3	0.6	0.0	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01	0.00	0.05	0.09	0.01	0.01	0.02	0.00
M33/1	633	136	0.7	2.4	0.4	0.01	0.04	0.01	0.01	0.04	0.01	0.18	0.64	0.11	0.06	0.22	0.04
M33/1	655	127	29.8	52.1	49.1	0.44	0.77	0.74	0.42	0.74	0.71	5.66	9.91	9.47	1.61	2.83	2.70
M33/1	657	117	14.3	22.9	17.7	0.24	0.39	0.31	0.20	0.32	0.25	7.73	12.43	9.71	1.05	1.69	1.32
M33/1	657	111	5.8	9.0	5.4	0.17	0.26	0.16	0.11	0.17	0.10	3.25	5.03	3.06	0.62	0.95	0.58
M33/1	661	116	0.3	1.1	0.2	0.01	0.03	0.01	0.00	0.02	0.00	0.08	0.30	0.05	0.02	0.07	0.01
M33/1	666	112	0.0	0.0	0.0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
M33/1	678	119	4.1	7.8	3.3	0.05	0.10	0.04	0.05	0.10	0.04	1.79	3.45	1.50	0.62	1.19	0.52
M33/1	679	121	7.7	12.5	6.4	0.11	0.18	0.09	0.12	0.20	0.10	3.48	5.61	2.93	1.10	1.78	0.93
M33/1	680	113	0.4	2.0	0.5	0.01	0.06	0.01	0.00	0.03	0.01	0.18	0.96	0.25	0.07	0.39	0.10
M33/1	681	116	0.0	0.0	0.0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
SO117	3	126	1.0	6.7	2.2	0.02	0.13	0.04	0.02	0.13	0.04	0.57	3.82	1.27	0.12	0.84	0.28
SO117	4	121	0.7	4.3	1.3	0.01	0.03	0.01	0.01	0.04	0.01	0.24	1.46	0.43	0.09	0.57	0.17
SO117	5	91	-0.3	-1.8	-0.5	0.01	0.05	0.02	0.01	0.04	0.01	0.21	1.24	0.36	0.08	0.47	0.14
SO117	7-02	124	6.3	11.3	5.1	0.06	0.11	0.05	0.06	0.10	0.05	1.85	3.35	1.52	0.61	1.10	0.50
SO117	7-16	120	6.7	11.2	5.4	0.11	0.19	0.09	0.08	0.13	0.07	2.65	4.45	2.18	0.89	1.49	0.73
SO117	7-18	106	0.5	1.7	0.6	0.02	0.08	0.03	0.02	0.07	0.03	0.55	1.93	0.69	0.19	0.67	0.24
SO117	7-26	125	0.4	1.1	0.2	0.01	0.02	0.00	0.01	0.02	0.00	0.15	0.42	0.06	0.03	0.09	0.01
SO117	8	125	3.3	8.4	3.2	0.04	0.10	0.04	0.04	0.09	0.03	1.25	3.20	1.23	0.28	0.71	0.27
SO117	9	73	-0.8	-3.8	-0.9	0.01	0.04	0.01	0.01	0.03	0.01	0.23	1.15	0.28	0.08	0.42	0.10
SO117	10	121	5.7	10.1	4.6	0.08	0.15	0.07	0.07	0.12	0.05	2.46	4.34	2.01	0.75	1.32	0.61
SO117	12-04	119	10.6	16.4	10.0	0.20	0.30	0.19	0.15	0.24	0.15	4.56	7.04	4.36	1.51	2.33	1.44
SO117	12-08	117	4.2	7.8	3.4	0.09	0.17	0.07	0.05	0.09	0.04	1.91	3.54	1.58	0.56	1.04	0.47
SO117	12-15	117	0.2	0.5	0.1	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.12	0.27	0.03	0.04	0.09	0.01
SO117	12-19	91	-2.1	-4.0	-1.7	0.07	0.14	0.06	0.06	0.12	0.05	1.92	3.65	1.60	0.58	1.11	0.49
SO117	14	95	-0.1	-0.2	0.0	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.11	0.25	0.03	0.03	0.08	0.01
SO117	15	100	0.0	0.0	0.0	0.07	0.25	0.09	0.07	0.23	0.08	0.90	3.15	1.13	0.27	0.94	0.34
SO117	16-06	122	0.6	3.3	0.8	0.03	0.16	0.04	0.06	0.31	0.08	0.41	2.13	0.54	0.11	0.57	0.14
SO117	16-13	89	-5.9	-9.2	-5.4	0.39	0.60	0.36	0.53	0.83	0.50	6.72	10.40	6.25	1.62	2.51	1.51
SO117	17	137	1.1	5.8	1.5	0.02	0.10	0.03	0.02	0.10	0.03	0.33	1.80	0.47	0.08	0.44	0.11
SO117	18-03	103	3.6	6.6	6.7	0.34	0.63	0.65	0.31	0.58	0.60	9.22	16.90	17.57	3.42	6.28	6.53
SO117	18-11	137	1.0	4.8	1.1												
SO117	18-31	122	22.0	36.3	29.8	1.82	2.99	2.50	1.14	1.88	1.57	6.71	11.04	9.22	2.40	3.96	3.30
SO117	21	123	0.5	2.0	0.4	0.02	0.06	0.01	0.01	0.05	0.01	0.24	0.92	0.18	0.08	0.31	0.06
SO117	22	124	0.6	2.5	0.5	0.01	0.04	0.01	0.01	0.04	0.01	0.27	1.14	0.24	0.09	0.40	0.09
SO117	23	120	2.6	6.6	2.5	0.06	0.16	0.06	0.05	0.13	0.05	1.43	3.65	1.40	0.47	1.20	0.46
SO119	1	142	13.8	22.9	11.2	0.19	0.32	0.16	0.16	0.26	0.13	3.11	5.16	2.57	0.85	1.41	0.70
SO119	3	117	4.9	8.4	3.9	0.16	0.28	0.13	0.11	0.19	0.09	3.68	6.38	3.02	1.14	1.97	0.93
SO119	4	133	19.8	30.7	19.2	0.29	0.45	0.29	0.23	0.35	0.22	7.34	11.34	7.24	2.25	3.47	2.22
SO119	5	148	20.1	31.7	17.2	0.18	0.28	0.15	0.18	0.29	0.16	5.52	8.70	4.80	1.68	2.65	1.46
SO119	6	110	1.3	3.2	1.2	0.03	0.09	0.03	0.03	0.08	0.03	1.15	2.93	1.13	0.40	1.02	0.39
SO119	7	103	1.2	2.0	1.0	0.20	0.32	0.16	0.14	0.23	0.12	4.39	7.12	3.68	1.27	2.06	1.06
SO119	10	106	3.3	5.2	3.1	0.21	0.32	0.20	0.10	0.15	0.09	5.26	8.13	4.97	1.65	2.55	1.56
SO119	12	115	7.6	11.8	6.9	0.23	0.36	0.21	0.12	0.19	0.11	3.91	6.07	3.61	1.30	2.01	1.20
SO119	16	122	12.5	19.3	12.3	0.37	0.57	0.37	0.27	0.42	0.27	6.17	9.54	6.15	1.41	2.17	1.40
SO119	21	112	7.3	11.2	7.1	0.25	0.39	0.25	0.23	0.35	0.23	7.68	11.87	7.68	2.32	3.59	2.32
SO119	23	127	14.3	22.1	13.3	0.25	0.39	0.24	0.13	0.20	0.12	6.93	10.72	6.56	2.23	3.44	2.11
SO119	24	126	12.5	19.4	11.2	0.35	0.54	0.32	0.23	0.36	0.21	6.07	9.43	5.53	1.66	2.58	1.51
SO119	25	133	27.6	44.4	34.2	0.60	0.96	0.75	0.31	0.51	0.40	10.07	16.20	12.71	3.38	5.43	4.26
SO119	26	149	55.5	98.1	93.8	1.14	2.02	1.96	0.65	1.14	1.11	9.81	17.32	16.80	2.04	3.60	3.49
SO119	28	116	14.0	22.8	18.1	0.41	0.66	0.54	0.22	0.36	0.29	7.58	12.33	10.00	2.48	4.03	3.27
SO119	36	113	11.1	18.2	14.8	0.57	0.94	0.78	0.40	0.66	0.54	9.48	15.53	12.83	1.91	3.12	2.58
SO119	37	136	27.6	43.9	32.7	0.73	1.16	0.88	0.45	0.72	0.54	7.17	11.42	8.63	1.55	2.47	1.87
SO119	40	119	16.3	26.4	20.8	0.41	0.67	0.53	0.28	0.45	0.36	6.69	10.84	8.68	1.86	3.01	2.41
SO119	UW01	121	11.9	18.3	11.5	0.40	0.61	0.39	0.22	0.34	0.22	5.63	8.70	5.56	2.22	3.43	2.19
SO119	UW02	126	16.9	26.2	17.5	0.47	0.73	0.50	0.30	0.47	0.32	7.13	11.08	7.55	2.75	4.27	2.91
SO119	UW04	109	6.0	9.4	6.5	0.32	0.49	0.35	0.22	0.35	0.25	5.85	9.14	6.47	1.86	2.91	2.06
SO119	UW05	113	20.0	40.0	47.3	0.64	1.27	1.53	0.36	0.73	0.88	10.01	20.02	24.10	3.67	7.35	8.85
SO119	UW06	121	23.2	40.5	37.7	0.46	0.80	0.76	0.37	0.64	0.61	6.02	10.48	9.92	2.28	3.97	3.76
SO119	UW07					0.26	0.42	0.34	0.20	0.32	0.26	4.41	7.17	5.79	1.51	2.46	1.99
SO119	UW08	124	26.7	46.7	43.9	0.63	1.11	1.06	0.24	0.42	0.40	4.84	8.47	8.09	1.43	2.50	2.39

Fortsetzung Tabelle A3

Reise	Stat.	RS	Methan [pmol m ² s ⁻¹]			Ethan [pmol m ² s ⁻¹]			Propan [pmol m ² s ⁻¹]			Ethen [pmol m ² s ⁻¹]			Propen [pmol m ² s ⁻¹]		
			[%]			LM-86 W-92 WM-99			LM-86 W-92 WM-99			LM-86 W-92 WM-99			LM-86 W-92 WM-99		
SO119	UW09	117	17.7	30.4	27.5	0.31	0.54	0.49	0.24	0.41	0.38	4.95	8.50	7.83	1.63	2.80	2.58
SO119	UW10	101	1.4	2.4	2.2	0.31	0.53	0.50	0.25	0.44	0.41	4.80	8.33	7.81	1.45	2.51	2.36
SO119	UW11	101	1.5	2.5	2.3	0.32	0.56	0.52	0.26	0.45	0.42	5.61	9.73	9.13	2.05	3.55	3.34
SO119	UW12	111	9.6	15.8	12.8	0.51	0.84	0.69	0.24	0.39	0.32	4.91	8.04	6.65	1.66	2.73	2.26
SO119	UW12	106	3.7	5.7	3.8	0.29	0.45	0.30	0.26	0.40	0.27	4.30	6.67	4.47	1.18	1.83	1.23
SO119	UW13	153	46.6	76.7	63.1	1.27	2.09	1.75	0.79	1.29	1.08	10.06	16.56	13.80	2.97	4.88	4.07
SO119	UW14	101	0.6	1.0	0.8	0.39	0.65	0.56	0.28	0.46	0.40	5.59	9.36	8.14	1.74	2.92	2.54
SO119	UW15	108	11.5	21.8	23.8	0.64	1.22	1.35	0.32	0.62	0.68	8.53	16.23	18.01	2.60	4.95	5.49
SO119	UW16	120	22.5	39.7	38.0	0.54	0.95	0.93	0.35	0.62	0.60	7.09	12.51	12.14	1.66	2.93	2.85
SO119	UW17	137	48.5	91.5	98.2	1.12	2.10	2.29	0.69	1.30	1.42	9.99	18.83	20.50	2.35	4.43	4.82
SO119	UW18	98	-2.6	-4.5	-4.4	0.30	0.53	0.52	0.25	0.45	0.44	5.25	9.31	9.13	1.73	3.06	3.01
SO119	UW19	114	15.9	27.7	25.8	0.39	0.68	0.64	0.16	0.28	0.27	5.39	9.40	8.90	1.76	3.06	2.90
SO119	UW20	136	52.3	102.4	116.8	1.38	2.71	3.13	0.84	1.64	1.90	10.24	20.03	23.16	2.97	5.80	6.71
SO119	UW21	141	57.2	109.9	121.7	1.40	2.68	3.01	0.80	1.53	1.72	10.47	20.09	22.56	2.75	5.27	5.92
SO119	UW22	120	22.8	40.4	39.0	0.76	1.36	1.33	0.57	1.02	1.00	7.81	13.86	13.57	1.96	3.49	3.41
SO119	UW23	118	24.0	45.2	48.6	0.50	0.94	1.03	0.20	0.38	0.41	6.73	12.68	13.84	2.04	3.84	4.19
SO119	UW24	115	10.4	16.4	11.8	0.53	0.84	0.61	0.44	0.69	0.51	5.92	9.34	6.82	1.75	2.75	2.01
SO119	UW25	109	1.4	3.1	1.2	0.04	0.09	0.04	0.04	0.10	0.04	0.82	1.85	0.75	0.32	0.72	0.29
SO119	UW26	124	3.3	7.9	3.1	0.06	0.15	0.06	0.03	0.08	0.03	1.01	2.42	0.95	0.34	0.81	0.32
SO119	UW27	117	2.7	6.0	2.4	0.07	0.15	0.06	0.05	0.11	0.05	1.28	2.88	1.16	0.43	0.95	0.38
SO119	UW28	104	0.1	0.3	0.1	0.01	0.04	0.01	0.01	0.03	0.01	0.19	0.76	0.15	0.06	0.23	0.05
SO119	UW29	119	4.4	8.1	3.6	0.13	0.24	0.11	0.08	0.16	0.07	1.87	3.46	1.54	0.67	1.24	0.55

RS: relative Methansättigung hinsichtlich der atmosphärischen Konzentration

Tabelle A4: Für die Methanbilanzierung gemittelte Methankonzentrationen, Kohlenstoffisotopensignaturen und horizontale Transporte

Station	Tiefe [m]	CH ₄ [nM]	δ ¹³ CH ₄ [‰]	Station	Tiefe [m]	CH ₄ [nM]	δ ¹³ CH ₄ [‰]
EPT	0-30	2.70	-47.00	CAST	80	2.98	-46.80
EPT	0-80	5.72	-53.23	CAST	120	4.87	-47.07
EPT	120-150	13.02	-56.71	CAST	150	4.25	-44.27
EPT	200-800	6.57	-49.34	CAST	200	3.33	-42.24
EPT	35	5.98	-51.00	CAST	800	0.97	-34.38
EPT	80	10.57	-57.45	CAST	1250	0.64	-35.50
EPT	120	12.55	-57.31	SAST	0-30	1.91	-44.54
EPT	150	13.49	-56.15	SAST	0-80	2.03	-44.13
EPT	200	7.94	-44.78	SAST	120-150	2.14	-42.77
EPT	800	2.46	-41.03	SAST	200-800	1.76	-36.77
EPT	1250	1.20	-38.90	SAST	35	2.10	-44.04
NAST	0-30	2.62	-46.02	SAST	80	2.01	-43.87
NAST	0-80	3.24	-46.68	SAST	120	2.00	-43.65
NAST	120-150	7.21	-50.10	SAST	150	2.27	-41.99
NAST	200-800	2.49	-40.36	SAST	200	2.31	-39.60
NAST	35	2.67	-44.33	SAST	800	1.71	-37.01
NAST	80	4.31	-49.69	SAST	1250	0.69	-35.80
NAST	120	6.91	-50.52	7°N	0-30	2.04	-45.55
NAST	150	7.52	-49.72	7°N	0-80	2.17	-46.03
NAST	200	4.21	-41.07	7°N	120-150	2.72	-44.07
NAST	800	0.74	-35.88	7°N	200-800	1.81	-38.38
NAST	1250	0.46	-35.05	7°N	35	2.53	-47.21
CAST	0-30	2.39	-44.66	7°N	80	2.04	-44.63
CAST	0-80	2.54	-45.26	7°N	120	2.62	-44.59
CAST	120-150	4.62	-46.04	7°N	150	2.82	-43.59
CAST	200-800	1.96	-37.41	7°N	200	2.62	-43.35
CAST	35	2.37	-45.27	7°N	1250	1.33	-28.01

Tiefe	horizontaler Transport [cm s ⁻¹]			
[m]	EPT-NAST	NAST-CAST	CAST-SAST	SAST-7°N
0-30	6.20	5.85	3.60	5.17
0-80	-0.08	2.09	3.33	3.80
120-150	-0.32	0.71	0.22	1.03
200-800	-0.49	-1.08	-0.44	-1.29

jährliche Mittelwerte, 0-30 m: Mittelwerte von März bis Mai

Positive Zahlen: nach Süden gerichteter Transport

negative Zahlen: nach Norden gerichteter Transport

Danksagung

Herrn Prof. Dr. Walter Michaelis danke ich dafür, mir die Durchführung der vorliegende Arbeit zu ermöglichen und für wertvolle Anregungen in Diskussionen.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. Richard Seifert für die Übernahme des Koreferates und seine immer währende Diskussionsbereitschaft.

Im Laufe meiner Tätigkeit am Institut für Biogeochemie und Meereschemie, Universität Hamburg, durfte ich mit vielen Menschen zusammen arbeiten, die für ein angenehmes und fruchtbares Arbeitsklima sorgten. Insbesondere dem Jungiusstraßen-Team Dr. Ralf Lendt, Max Nellen, Dr. Günther Landmann, Dr. Andreas Reimer, Dr. Sabine Brasse, Dr. Helmuth Thomas und Dr. Axel Hupe sowie den Geomatikern Michael Holzwarth, Alfred Steinbach, Gabriele Thal und Sabine Beckmann sei dafür gedankt.

Bei den Besatzungen der Forschungsschiffe METEOR und SONNE und den Teilnehmern der Reisen M33/1, SO117 und SO119 bedanke ich mich für ihre Hilfsbereitschaft, die technische und wissenschaftliche Unterstützung sowie die ausgezeichnete Stimmung an Bord. Den Mitarbeitern des Instituts für Ostseeforschung sei hier besonders gedankt für die Messung und die bereitgestellten Nährstoff- und Chlorophyll a-Daten. Ausdrücklich danken möchte ich in diesem Zusammenhang Anita Leinweber für die aufopferungsvolle Mitarbeit bei den umfangreichen Probenaufbereitungen und Messungen an Bord des FS SONNE.

Herrn Dr. Ekkehard Faber danke ich für die zur Verfügung gestellten Geräte für die Messung der stabilen Kohlenstoffisotope von Methan im Labor der Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Hannover. Die Diskussionen mit ihm sowie seinen Mitarbeitern Dr. Peter Gerling und Dr. Uli Berner waren sehr anregend und hilfreich.

Zu großem Dank verpflichtet bin ich Herrn Dr. Ernst Maier-Reimer für seine Diskussionsbereitschaft und die Versorgung mit Strömungsdaten aus seinem ozeanographischen Modell des Arabischen Meeres sowie Herrn Dr. Rolf Koppelman für seine Hilfsbereitschaft und sein immer offenes Ohr in Fragen, die das Zooplankton betrafen.

Besonderer Dank gebührt meiner Frau Bettina Martin, die nicht nur alle mit dieser Arbeit verbundenen Stimmungsschwankungen mitgetragen hat, sondern auch unzählige fruchtbare inhaltliche Diskussionen mit mir führte.