

INAUGURAL – DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlich - Mathematischen
Gesamtfakultät
der Ruprecht - Karls - Universität
Heidelberg

vorgelegt von
Dipl.-Phys. Christian Poß
aus Gerolstein

Tag der mündlichen Prüfung: 23.07.2003

**Untersuchung der Variabilität
des atmosphärischen Methanhaushalts
hochpolarer Breiten
anhand eines regionalen Trajektorienmodells
und der Messung stabiler Isotope**

Gutachterin:
Gutachter:

Priv.-Doz. Dr. Ingeborg Levin
Prof. Dr. Till Kirsten

Untersuchung der Variabilität des atmosphärischen Methanhaushalts hochpolarer Breiten anhand eines regionalen Trajektorienmodells und der Messung stabiler Isotope

In der vorliegenden Arbeit wird der Methanhaushalt mit Hilfe von troposphärischen Messungen an den Stationen Alert (Arktis) und Neumayer (Antarktis) untersucht. Einerseits wurde hierzu ein regionales Trajektorien-Modell entwickelt, das anhand kontinuierlicher CH₄- und CO₂-Messungen in Alert Methanquellstärken nördlicher Breiten (bis ca. 40°N) berechnet. Mit dem Modell wurde für die Jahre 1988 bis 1999 ein mittlerer anthropogener Quellfluss von (77 ± 10) Tg CH₄/Jahr für Nord-Eurasien bzw. (59 ± 8) Tg CH₄/Jahr für Nordamerika berechnet. Diese Flüsse sind um 40 % bzw. 60 % höher als die der EDGAR-Statistik im selben Zeitraum. Für Europa ergibt sich eine signifikante Reduktion der jährlichen Quellstärke um insgesamt etwa 30 Tg, die ausreichen würde, die derzeitige Stagnation des globalen CH₄-Anstiegs zu erklären. Im zweiten Teil der Arbeit werden die Messungen der stabilen Methanisotope an Luftproben der beiden Stationen vorgestellt. Insbesondere gelang es erstmals, den δD-CH₄-Jahresgang in der Südhemisphäre aufzulösen; er beträgt (peak-to-peak) etwa 2.4 ‰ (Neumayer) bzw. 6.8 ‰ (Alert). Für δ¹³C-CH₄ ergibt sich ein Jahresgang von etwa 0.12 ‰ (Neumayer) bzw. 0.38 ‰ (Alert). Aus der Differenz der beiden Stationen leitet sich eine Trennung der mittleren troposphärischen CH₄-Senke von ε_{13C} = (-7.2 ± 1.3) ‰ bzw. ε_{2H} = (-234 ± 13) ‰ her, die sich auch aus der Analyse des südhemisphärischen Jahresgangs ergibt. Aus beiden Ansätzen lässt sich die Isotopie der mittleren Quelle zu δ¹³C_Q = (-53.9 ± 0.7) ‰ bzw. δD_Q = (-275 ± 23) ‰ bestimmen. Ein anhaltender Langzeittrend in beiden stabilen Isotopen zeigt, dass sich die Isotope im Gegensatz zur Konzentration noch nicht im Quell-Senken-Gleichgewicht befinden.

Analysis of the variability of the atmospheric methane budget in high polar regions with a regional trajectory model and using measurements of stable isotopes

The aim of this thesis was to analyse the methane budget by tropospheric observations at the stations Alert (Arctic) and Neumayer (Antarctica). A regional trajectory model has been developed to estimate methane source fluxes in northern latitudes (down to approx. 40°N) based on continuous measurements of CH₄ and CO₂ at Alert. For the period of 1988 to 1999 a mean anthropogenic source flux of (77 ± 10) Tg CH₄/year and (59 ± 8) Tg CH₄/year has been calculated for northern Eurasia and North America, respectively. These fluxes are higher than statistical emissions inventories (EDGAR) by about 40 % and 60 %, resp.. A significant reduction of the yearly source strength of in total 30 Tg is observed for Europe. This decrease is large enough to account for the recent stagnation of the global CH₄ increase. A second focus of this work were measurements of the stable methane isotopes on air samples from both stations. A seasonal cycle of δD-CH₄ could be resolved for the first time for the southern hemisphere. It averages (peak-to-peak) 2.4 ‰ (Neumayer) and 6.8 ‰ (Alert). The seasonal cycle of δ¹³C-CH₄ is 0.12 ‰ (Neumayer) and 0.38 ‰ (Alert). From the difference between both stations a fractionation of ε_{13C} = (-7.2 ± 1.3) ‰ and ε_{2H} = (-234 ± 13) ‰ for the mean tropospheric methane sink could be derived. The same results are obtained from the analysis of the southern hemispheric seasonal cycle. With the two approaches one can estimate the isotopic signature of the mean source to δ¹³C_Q = (-53.9 ± 0.7) ‰ and δD_Q = (-275 ± 23) ‰, resp.. A continuing long term trend in both stable isotopes shows that in contrast to the mixing ratio the isotopes are still not in steady state with its sources and sinks.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Methan in der Atmosphäre – zeitliche Entwicklung	3
1.1.1	Änderung seit vorindustrieller Zeit	3
1.1.2	Rezente Entwicklung	4
1.2	Methan-Budget und die isotopische Signatur von Quellen und Senken	6
1.2.1	Budget – Teil 1	7
1.2.2	Quellen von troposphärischem Methan	8
1.2.3	Senken von troposphärischem Methan	10
1.2.4	Budget – Teil 2 (Isotope)	13
1.2.5	Atmosphärische Messungen stabiler Methanisotope anderer Autoren	14
1.3	Ziel und Konzeption der Arbeit	15
2	Probennahme und Messmethoden	17
2.1	Probennahme	17
2.1.1	Alert und Neumayer	17
2.1.2	Quellgebiete	18
2.2	Methanaufbereitung	19
2.2.1	Anreicherung an Aktivkohle	19
2.2.2	Separative Gaschromatographie und katalytische Oxidation	21
2.2.3	Trennung der Edukte CO ₂ und H ₂ O, Reduktion zu H ₂	22
2.2.4	Reinigung von Quellproben	22
2.3	Messungen am Massenspektrometer	22
2.3.1	δ ¹³ C-Analyse	23
2.3.2	δD-Analyse	23
2.4	δD-Messungen am TDLAS	23
2.5	Güte der Isotopenmessungen und Korrekturen	26
2.5.1	Blanks, Standards und Doppelmessungen	26
2.5.2	Anbindung an frühere Zeitreihe	31
2.5.3	Intercomparison	32
3	Trajektoriengestützte Bestimmung von Methanflüssen nördlicher Breiten	35
3.1	Kontinuierliche CH₄- und CO₂-Zeitreihen in Alert	37
3.1.1	Messungen	37
3.1.2	Analyse der Events	39
3.2	Trajektorien	41
3.2.1	MSC-Trajektorien	41
3.2.2	HYSPLIT-Trajektorien	42

3.3 Modelle zur Berechnung biogener CO₂-Flüsse	43
3.3.1 BIOME-BGC-Modell	43
3.3.2 LPJ-Modell	44
3.3.3 TURC-Modell	45
3.3.4 Vergleich der Modelle	45
3.4 EDGAR-Statistik anthropogener Spurenstoff-Flüsse	47
3.4.1 EDGAR CO ₂	48
3.4.2 EDGAR CH ₄	52
3.5 OTTER Observation, Trajectory and Tracer based Emission Rates	52
3.5.1 Erste Näherung (ohne Einfluss benachbarter Quellregionen)	53
3.5.2 Lambda-Ansatz für den Einfluss benachbarter Quellregionen	56
3.6 Ergebnisse des OTTER-Modells	60
3.6.1 Eurasien	60
3.6.2 Nordamerika	73
3.6.3 Fazit aus den Modellrechnungen	78
4 Methan – Konzentration und die stabilen Isotope $\delta^{13}\text{C}$ und δD	81
4.1 Die Reinluft-Stationen Neumayer und Aller	81
4.1.1 Langzeittrends	84
4.1.2 Interpolare Differenz und Jahresgang	88
4.1.3 Bestimmung der Trennung ϵ der troposphärischen CH ₄ -Senke	90
4.1.4 Abschätzung der mittleren Quelle	94
4.1.5 Vergleich mit Ergebnissen anderer Laboratorien	96
4.2 Quellproben	99
4.2.1 Sibirisches Feuchtgebiet	99
4.2.2 Sibirisches Erdgas	101
4.2.3 Gashydrate	103
4.3 Fazit aus den Isotopenmessungen an Reinluftstationen	104
5 Ausblick	113
Anhang	115
A1 Kalibrierung des MAT 252 und Korrektur der alten $\delta^{13}\text{C}$-Daten	115
A2 Weitere Abbildungen zu Kapitel 3 (LPJ und TURC)	120
A3 Nebenrechnungen zu Kapitel 4.1	127
Literaturverzeichnis	131
Danksagung	143

*Methan im Firn, Methan im Eis,
und in der Luft, wie jeder weiß,
doch nur in Spuren!
Die Signaturen,
die helfen mit ein wenig Fleiß.*

1 Einleitung

“The Parties included in Annex I shall, individually or jointly, ensure that their aggregate anthropogenic carbon dioxide equivalent emissions of the greenhouse gases listed in Annex A do not exceed their assigned amounts, calculated pursuant to their quantified emission limitation and reduction commitments inscribed in Annex B and in accordance with the provisions of this Article, with a view to reducing their overall emissions of such gases by at least 5 per cent below 1990 levels in the commitment period 2008 to 2012.”

(Artikel 3, Absatz 1 des Kyoto-Protokolls; Quelle: <http://unfccc.int>)

Am 11.12.1997 legten die Vertragsparteien des Rahmenübereinkommens der Vereinten Nationen über Klimaänderungen in Kyoto einen Entwurf zur Minderung von Treibhausgasen in der Atmosphäre vor, das sogenannte Kyoto-Protokoll. Das Gesamtziel dieses Abkommens ist, die Emission von Treibhausgasen – Kohlendioxid (CO₂), Methan (CH₄), Distickstoffoxid (N₂O), teilhalogenierte Fluorkohlenwasserstoffe (H-FKW/HFC), perfluorierte Kohlenwasserstoffe (FKW/PFC) und Schwefelhexafluorid (SF₆) – bis zum Zeitraum 2008-2012 im Vergleich zum Bezugsjahr 1990 um 5 % zu reduzieren. Der Beitrag der einzelnen Länder zu dieser Reduktion ist unterschiedlich; er ist ebenfalls in dem Protokoll festgelegt. Die Länder der Europäischen Union verpflichten sich danach zu einer Emissionsminderung von 8 %. Im Dezember letzten Jahres hat mit Kanada das hundertste Land unterschrieben, die Bundesrepublik Deutschland ratifizierte das Protokoll am 31.05.2002. Die erste Bedingung zum Inkrafttreten des Protokolls – die Ratifikation durch 55 Länder – ist damit erfüllt. Allerdings muss als zweite Bedingung der Beitrag der beigetretenen Industrieländer an der CO₂-Emission von 1990 55 % betragen, zur Zeit (Stand 13.03.2003) macht dieser Anteil 44 % aus. Nachdem die USA und Australien angekündigt haben, nicht beizutreten, liegt die Hoffnung v.a. auf der russischen Föderation, die eine Entscheidung innerhalb der nächsten Monate angekündigt hat.

Atmosphärische Messungen der oben genannten Treibhausgase bieten die einzige Möglichkeit einer Überprüfung solcher Minderungsmaßnahmen, unabhängig von nationalen oder internationalen Emissionsstatistiken. In der vorliegenden Arbeit wurden atmosphärische Messungen von Methan, dem zweitwichtigsten der im Kyoto-Protokoll aufgelisteten Treibhausgase, durchgeführt. Seit etwa zwei Jahrzehnten sind globale atmosphärische Messungen der Methan-Mischungsverhältnisse etabliert, die Carbon Cycle Greenhouse Gases Group der NOAA/CMDL (National Oceanic and Atmospheric Administration / Climate Monitoring & Diagnostics Laboratory) in Boulder, USA, betreibt ein weltweites Netz für die Messung von Treibhausgasen [Dlugokencky et al., 2001] (vgl. Abbildung 1.1). Durch Analyse der in Eisbohrkernen und im Firn der Polkappen eingeschlossenen Luft kennt man

auch die Methankonzentrationen der letzten 400 000 Jahre, insbesondere ihre Entwicklung seit vorindustrieller Zeit [Etheridge et al., 1998; Petit et al., 1999]. Der relative Beitrag einzelner Methanquellen zum heutigen Gesamtbudget ist aber nach wie vor mit großer Unsicherheit behaftet [Ehhalt et al., 2001]. Die Messung der stabilen Isotope des atmosphärischen Methans liefert ein Werkzeug, um diese Unsicherheiten einzuschränken. Allerdings sind solche Messreihen nach wie vor selten, da äußerst aufwendig. Insbesondere gibt es nur sehr wenige $\delta D-CH_4$ -Messungen, die zudem meist zu ungenau sind, um z.B. auch die jahreszeitlichen Schwankungen an einer Station aufzulösen, die besonders wichtige Informationen über Quellen und Senken des atmosphärischen Methans enthält. Ein Hauptziel dieser Arbeit war somit die Fortführung bestehender Messreihen stabiler Methanisotope an den beiden polaren Reinluft-Stationen Neumayer (71°S) und Alert (82°N), und dort insbesondere auch die Verbesserung der Genauigkeit der δD -Analyse.

Neben der Untersuchung globaler Langzeittrends zur Bilanzierung des atmosphärischen Gesamtmethanhaushalts erfordert die Verifikation von Emissionsminderungen Quellbilanzierungen auf regionaler (z.B. nationaler) Ebene. Hierzu werden oft Messungen lokaler Quellflüsse verwendet und hochkaliert (bottom-up Methode). Diese Vorgehensweise ist jedoch auf Grund der räumlichen und zeitlichen Variabilität der Quellen kritisch und mit großer Unsicherheit behaftet. Daraus ergab sich als weiteres Hauptziel der vorliegenden Arbeit die Entwicklung eines regionalen Modells, das mit Hilfe atmosphärischer Konzentrationsmessungen und gerechneter Trajektorien eine Abschätzung von Methanquellflüssen auf regionaler Skala ermöglicht. In der Anwendung dieses Modells auf kontinuierliche Messungen in Alert sollen Quellflüsse für den nördlichen Teil der Nordhemisphäre abgeschätzt werden.

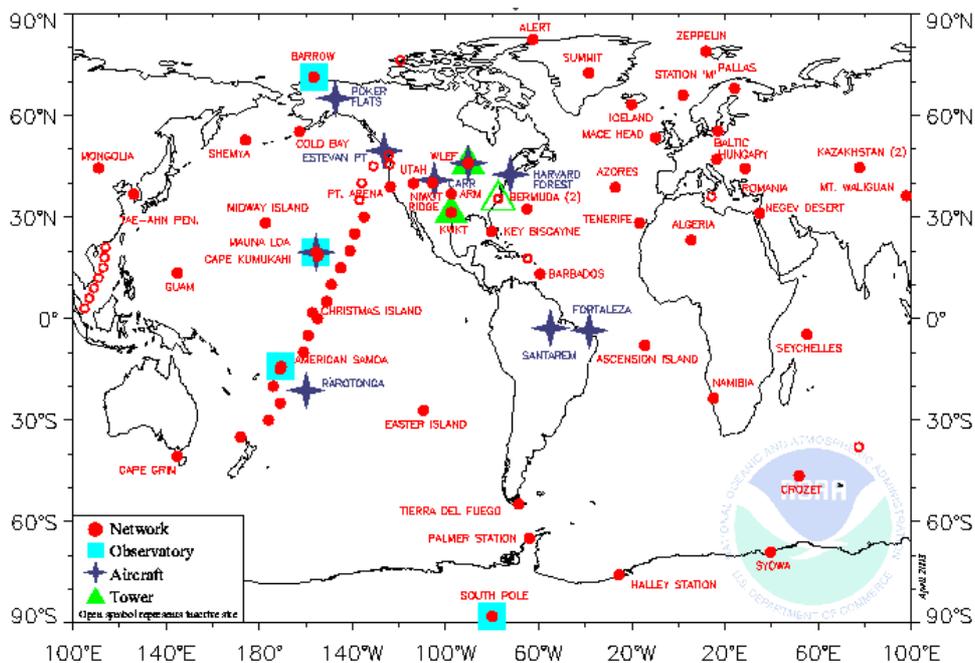


Abbildung 1.1: Globales Messnetz von NOAA/CMDL (Quelle: <http://www.cmdl.noaa.gov/>)

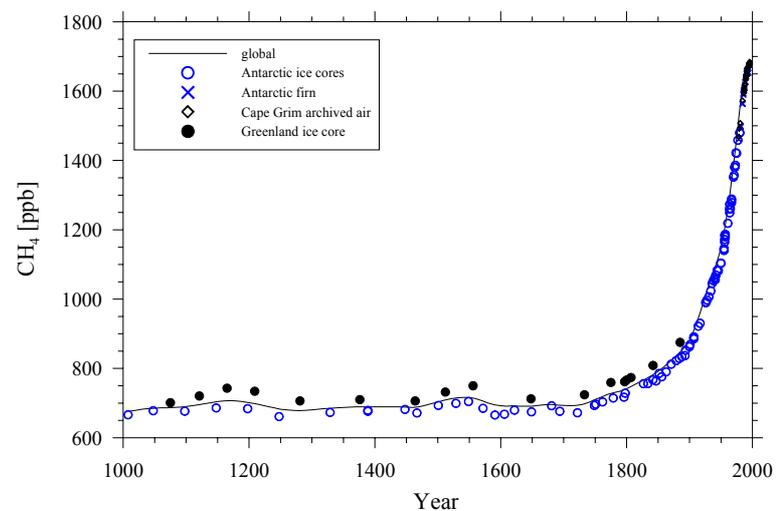
1.1 Methan in der Atmosphäre – zeitliche Entwicklung

1.1.1 Änderung seit vorindustrieller Zeit

Eine im Zusammenhang mit anthropogenen Treibhausgasen oft gezeigte Graphik stellt den Anstieg der Spurenstoffe seit vorindustrieller Zeit dar. Abbildung 1.2 zeigt diesen Anstieg für die atmosphärische Methankonzentration. Aufgetragen sind Messungen von Etheridge et al. [1998] an in Eisbohrkernen Grönlands und der Antarktis eingeschlossenen Luftbläschen, sowie für die letzten zwei Jahrzehnte an archivierter Luft aus Cape Grim, Australien (40.68°S, 144.68°O, 94 m ü. NN) und an antarktischen Firnproben. Seit vorindustrieller Zeit ist die atmosphärische Konzentration etwa um einen Faktor 2.5 gestiegen. In Abbildung 1.2 erkennt man auch eine Differenz zwischen nord- und südpolaren Regionen, die in der Zeit vor 1800 zwischen 24 und 58 ppb (parts per billion) beträgt. Diese rührt daher, dass sich ein Großteil der natürlichen Methanquellen in der Nordhemisphäre befindet, dort v.a. auch zwischen 50°N und 70°N [Fung et al., 1991]. McIntosh et al. [1996] geben auf Grund der Daten des globalen NOAA/CMDL-Messnetzes einen Zusammenhang zwischen dem gemittelten globalen Signal einerseits und polaren Messungen andererseits an. Diesen Zusammenhang benutzen Etheridge et al. [1998], um aus den polaren Messungen eine globale Methankonzentration zu berechnen (durchgezogene Linie in Abbildung 1.2). Diese beträgt in der Zeit von 1000 bis 1800 im Mittel 695 ppb mit Variationen um 40 ppb.

Abbildung 1.2:

Troposphärische Methankonzentration der letzten 1000 Jahre [Etheridge et al., 1998]. Neben den Messungen an Eisbohrkernen der Antarktis und Grönlands sind auch Messungen an Firnproben und an archivierter Luft der Station Cape Grim eingetragen. Die Linie stellt ein globales Mittel dar.



Messungen an Eisbohrkernen, die die letzten 420 000 Jahre und damit etwa vier Zyklen von Eiszeiten und Zwischeneiszeiten abdecken, zeigen Schwankungen in der Methankonzentration zwischen 300 ppb und 800 ppb mit relativ schnellen Anstiegen im Übergang von Eis- zu Warmzeit [Petit et al., 1999; Raynaud et al., 2000]. Die hohen Konzentrationen der letzten hundert Jahre sind also einmalig für diesen Zeitraum. Die Rolle der Treibhausgase beim Klimaübergang von Eiszeit zur Zwischeneiszeit ist umstritten. Auf Grund der Unsicherheit der Datierung der eingeschlossenen Luftblasen ist nicht eindeutig klar, ob zunächst die Temperatur oder die Konzentration der Spurenstoffe angestiegen ist. Einige Autoren sehen in ihren Daten Hinweise, dass der Anstieg der Temperatur einige hundert Jahre vor dem Anstieg der Spurenstoffe stattfand [Fischer et al., 1999; Caillon et al., 2003]. Eine Verzögerung intensiver Abschmelzprozesse gegenüber dem Anstieg der Spurenstoffe deutet aber auf einen Verstärkungseffekt durch die Treibhausgase hin [Raynaud et al., 2000]. Desweiteren wurde die interpolare Differenz für die letzten 46 000 Jahre untersucht; sie beträgt zwischen -3 ppb und 50 ppb [Chappellaz et al., 1997; Dällenbach et al., 2000;

Raynaud et al., 2000]. Auch hier gilt, dass die rezente interhemisphärische Differenz von ca. 124 ppb [Dlugokencky et al., 1998] (Nordhemisphäre-Südhemisphäre) ein absolutes Maximum für diese Periode darstellt.

1.1.2 Rezente Entwicklung

In ähnlicher Weise, wie die wissenschaftliche Debatte lange Zeit durch den Anstieg der Methankonzentration seit vorindustrieller Zeit bestimmt war, prägt das Abklingen dieses Anstiegs in den letzten Jahren die aktuelle Diskussion. Abbildung 1.3 zeigt im oberen Teil die mittlere globale Methankonzentration seit 1984, berechnet aus allen Messungen des NOAA/CMDL-Messnetzes [Dlugokencky et al., 2001; Globalview-CH₄, 2001]. Die rote Linie gibt den globalen Trend an. Im unteren Teil der Abbildung ist die Anstiegsrate in ppb pro Jahr, also die Ableitung der roten Trendkurve, aufgetragen. Diese Anstiegsrate zeigt im wesentlichen eine abfallende Struktur überlagert von Variationen, die an drei Stellen besonders ausgeprägt sind: Man erkennt eine ausgesprochen hohe Anstiegsrate im Jahr 1991, gefolgt von einer ebenso auffällig niedrigen Periode 1992/1993, sowie einem weiteren extrem hohen Anstieg im Jahr 1998.

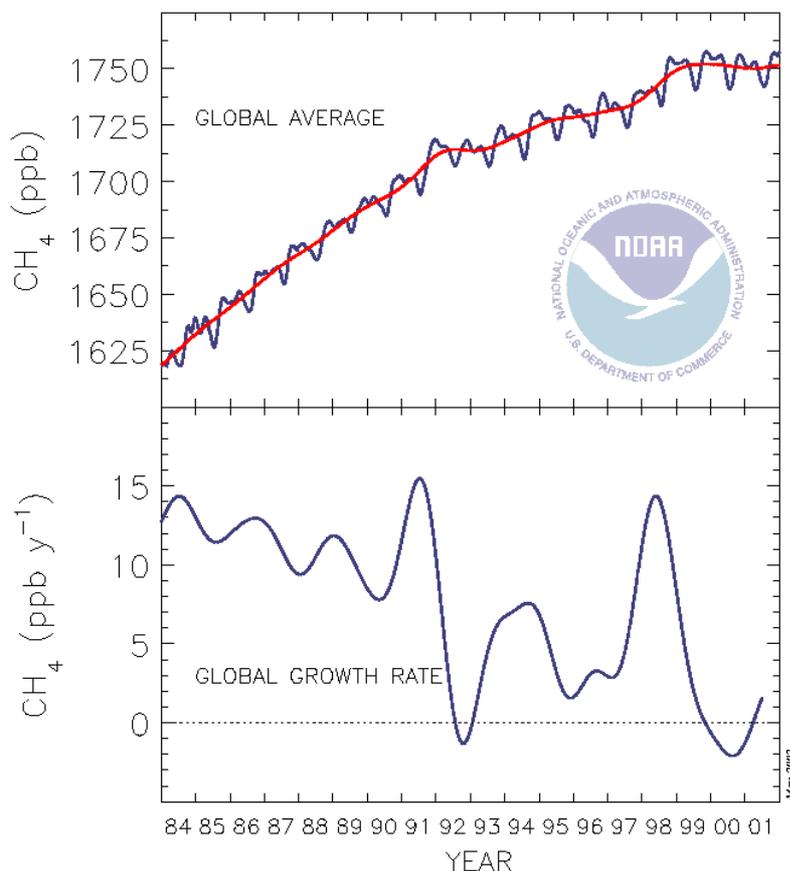


Abbildung 1.3: Oberer Teil: Globale mittlere Methankonzentration in der Troposphäre mit Trend (rote Linie) der Jahre 1984 bis 2001. Unterer Teil: Globale mittlere Anstiegsrate für den gleichen Zeitraum. (Quelle: <http://www.cmdl.noaa.gov>)

Trend

Einige Autoren stimmen darin überein, dass der beobachtete Rückgang in der Anstiegsrate konform ist mit einer Stagnation der Quellstärke und somit den Übergang in ein Gleichgewicht zwischen Quellen und Senken – einen sogenannten steady state – darstellt. So leiten Dlugokencky et al. [1998] aus ihren Daten eine annähernd konstante Methanquellstärke für die Jahre 1984-1996 her. Marik [1998] und Lassey et al. [2000] finden gute Übereinstimmung von Abschätzungen ihres 8- bzw. 1-Box-Modells mit den Messungen bei

ab 1990 konstant gehaltenen Quellstärken, während Francey et al. [1999] mit ihrem 4-Box-Modell mit Beobachtungen übereinstimmende Resultate finden, wenn sie die Quellen bereits ab 1982 konstant halten.

All diese Modelle gehen von einer konstanten Methansenke im betrachteten Zeitraum aus. Allerdings könnte der Trend der letzten zehn Jahre natürlich auch durch eine Zunahme der Senkenstärke hervorgerufen sein. Die Hauptsenke von Methan bilden OH-Radikale in der Troposphäre. Es herrscht allerdings keine Einigkeit, was den globalen Trend der OH-Konzentration der letzten beiden Jahrzehnte angeht. Abschätzungen reichen von +0.43 % [Karlsdóttir und Isaksen, 2000] pro Jahr bis zu -0.67 % pro Jahr [Prinn et al., 2001] (vgl. Kapitel 1.2.3).

Anomalien in der Methananstiegsrate

Die angesprochenen Anomalien legen verschiedene Erklärungen nahe: Die hohen Anstiegsraten 1991 gehen nach Dlugokencky et al. [1996] möglicherweise auf den Ausbruch des Mount Pinatubo, Philippinen, zurück. Demnach könnte die Emission von etwa 20 Mt SO₂ in die untere Stratosphäre zu einer Verminderung der Ultraviolett-Strahlung, die in die Troposphäre gelangt, und in der Folge zu einer Verminderung der OH-Konzentration geführt haben. Ein ähnlicher Zusammenhang erklärt nach Bekki et al. [1994] einen Teil des großen Abfalls in der Anstiegsrate in den Jahren 1992 und 1993: Eine erhöhte Zerstörung des stratosphärischen Ozons durch heterogene Prozesse an Pinatubo-Aerosolen führt zu einer Zunahme der ultravioletten Strahlung in der Troposphäre, damit auch zu einer Zunahme der troposphärischen OH-Konzentration und der entsprechenden Abnahme der Methankonzentration. Lowe et al. [1997] erklären die Abnahme der Anstiegsrate im Zeitraum 1992/1993 dagegen zum großen Teil durch eine Reduzierung der Biomassenverbrennung. Sie begründen dies mit atmosphärischen ¹³C-CH₄-Messungen in Baring Head, Neuseeland (41°S), und Scott Base, Antarktis (78°S), die in dieser Periode eine negative Anomalie zeigen und damit auf die Reduktion einer isotopisch angereicherten Methanquelle – der Biomassenverbrennung – hindeuten (vgl. Kapitel 1.2).

Auch für die hohen Anstiegsraten im Jahr 1998 werden verschiedene Begründungen vorgeschlagen. Das weltweit wärmste Jahr seit Beginn der Temperaturlaufzeichnungen vor über 120 Jahren (<http://www.ncdc.noaa.gov/oa/climate/research/1998/ann/ann98.html>) lässt unterschiedliche Folgerungen zu: Dlugocencky et al. [2001] schätzen für dieses Jahr einen zusätzlichen Quelleintrag von 24 Tg CH₄ im Vergleich zum Zeitraum 1995-1997 ab; das sind 4 % der globalen Gesamtquelle. Diese Zunahme erklären sie vor allem durch zusätzliches Methan aus Feuchtgebieten, deren Emission mit Temperatur und Niederschlag korreliert. Mit einem Modell zur Berechnung der Methanflüsse natürlicher Feuchtgebiete [Walter und Heimann, 2000] schätzen sie eine zusätzliche Emission von 12 Tg von nördlichen (> 30°N) und weiteren 13 Tg von tropischen Feuchtgebieten ab. 1998 war aber auch ein Jahr besonders ausgeprägter Brände, ein Umstand, der nach Dlugocencky et al. [2001] zu einer weiteren Emission von etwa 6 Tg geführt hat. Einen signifikanten bis hauptsächlichen Beitrag zu der Anomalie 1998 sehen auch Langenfelds et al. [2002] in der Biomassenverbrennung auf Grund synchron auftretender Anomalien bei CO₂, CH₄, CO und H₂.

Alle bisherigen Begründungen sowohl für den Langzeittrend als auch für kurzzeitige Anomalien basieren auf Änderungen der Quell- oder der Senkenstärke von Methan. Warwick et al. [2002] führen noch einen weiteren Punkt an: Mit ihrem Atmosphärenmodell untersuchen sie den Einfluss der Meteorologie auf die interannualen Schwankungen, indem sie sowohl die Quellen als auch die Senken von Jahr zu Jahr gleich lassen. Ihr Ergebnis ist,

dass Änderungen im Transport auf kurzen Zeitskalen für lokale Anstiegsraten eine ähnlich große Rolle spielen können wie die Änderungen von Quellen oder Senken. Den konkreten Vergleich zwischen gemessener und modellierter Anstiegsrate geben sie nur für zwei Stationen (Key Biscayne, Florida (26°N) und Ascension Island (8°S)), aber nicht global an. Die Muster zwischen Modell und Messung stimmen stellenweise gut überein, sogar in der 1991 beobachteten hohen Anstiegsrate. Ein zusätzlicher Einfluss des Transports auf die Verteilung der OH-Konzentration – explizit oder implizit durch Spurenstoffe, die ebenfalls durch OH zerstört werden – wird auch diskutiert, ist aber im Modell nicht berücksichtigt. Eine Erklärung für die allgemeinen Variationen der Anstiegsrate gibt auch ein 2-D Chemie/Transport Modell von Bekki und Law [1997]. Abgesehen von der Anomalie 1992 sind die beobachteten Variationen von 1980 bis 1992 im Muster konsistent mit den Modelldaten.

Während die bisher genannten Autoren übereinstimmend den beobachteten negativen Langzeittrend in der Anstiegsrate als ein längerfristig anhaltendes Phänomen interpretieren, sehen Simpson et al. [2002] in der Variation der globalen CH₄-Anstiegsrate (unterer Teil der Abbildung 1.3) Fluktuationen, deren Muster keine Voraussagen über die zukünftige Entwicklung zulassen. Unabhängig hiervon wird die weitere Entwicklung auf jeden Fall spannend bleiben. Insbesondere könnte eine – mit einer globalen Erwärmung möglicherweise auftretende – Zunahme der Feuchtgebietsquelle oder eine Ausbreitung von Bränden die zur Zeit beobachtete negative Tendenz kompensieren oder sogar zu einer erneuten Zunahme der Anstiegsrate führen. Wie im nächsten Abschnitt gezeigt, spielen die Messungen stabiler Isotope bei der Analyse von Langzeittrends und im Verständnis des Zusammenspiels von Quellen und Senken eine große Rolle.

1.2 Methan-Budget und die isotopische Signatur von Quellen und Senken

Vorbemerkungen

Die gemessenen Methanmischungsverhältnisse (oder kurz –konzentrationen) in der vorliegenden Arbeit werden in der NOAA-Skala in Moleküle CH₄ pro 10⁶ Moleküle Luft (parts per million [ppm]) bzw. pro 10⁹ Moleküle Luft (parts per billion [ppb]) angegeben. Die Häufigkeit der stabilen Isotop(omer)e gibt man als molares Mischungsverhältnis zwischen dem seltenen und dem am häufigsten auftretenden Isotop im Molekül an. Diese Angabe geschieht in der sogenannten δ -Notation als relative Abweichung von einem internationalen Standard in Promille (vgl. Gleichung (1-1)). Im Falle des ¹³C ist der Standard Vienna Pee Dee Belemnite (V-PDB), bei Deuterium (²H) ist es Vienna Standard Mean Ocean Water (V-SMOW).

$$(1-1) \quad \delta = \left(\frac{R_{Probe}}{R_{Standard}} - 1 \right) \cdot 1000 \quad [‰] \quad \text{wo} \quad R = \frac{{}^{13}\text{C}}{{}^{12}\text{C}} \quad \text{bzw.} \quad R = \frac{{}^2\text{H}}{{}^1\text{H}} \quad \left(\frac{D}{H} \right)$$

$$\text{V-PDB} : {}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C} = 11237 \cdot 10^{-6}$$

$$\text{V-SMOW} : {}^2\text{H}/{}^1\text{H} = 155.76 \cdot 10^{-6}$$

Hat eine Probe einen größeren (kleineren) Isotopen- δ -Wert als eine andere, so sagt man, jene Probe ist schwerer (leichter) als diese bzw. isotopisch angereichert (abgereichert) gegenüber dieser.

Die Senkenreaktion des Methans, etwa mit OH, findet bei den isotopisch verschiedenen Molekülen unterschiedlich schnell statt, es kommt zu einer sogenannten Fraktionierung. Man drückt dies durch den Quotienten der jeweiligen Reaktionskonstanten aus. Ob die Reaktionskonstante des seltenen Isotops dabei im Nenner oder im Zähler steht, ist eine Frage der Konvention. In der vorliegenden Arbeit wird der Quotient α gemäß der zweiten Möglichkeit definiert (Gleichung (1-2)), während der Kehrwert als KIE (Kinetic Isotope Effect) bezeichnet wird.

$$(1-2) \quad \alpha_{13C} = \frac{k_{13CH_4}}{k_{12CH_4}} \quad \text{bzw.} \quad \alpha_D = \frac{k_{CH_3D}}{k_{CH_4}}$$

Als weitere Größe ist die Trennung ε (Abweichung von der Eins in Promille) üblich; diese definiert Gleichung (1-3).

$$(1-3) \quad \varepsilon = (\alpha - 1) \cdot 1000 \quad [\text{‰}]$$

1.2.1 Budget – Teil 1

Regelmäßig im Abstand von einigen Jahren gibt das Intergovernmental Panel of Climate Change (IPCC) einen Report über den aktuellen Stand der Forschung in Bezug auf den Klimawandel heraus. Hierin werden u.a. auch die neuesten Erkenntnisse über die Budgets der einzelnen Treibhausgase zusammengefasst. Tabelle 1.1 gibt eine im neuesten Report [Ehhalt et al., 2001] zusammengestellte Liste verschiedener Modellergebnisse über das troposphärische Methanbudget, sowie die daraus abgeleiteten „offiziellen“ Werte dieses Reports (Third Assessment Report (TAR)) und des Vorgänger-Reports (Second Assessment Report (SAR)) wieder.

Betrachtet man die Troposphäre als eine wohldurchmischte Box, so kann das Methan-Budget durch folgende Gleichung beschrieben werden:

$$(1-4) \quad \frac{\Delta C(t)}{\Delta t} = \sum_i Q_i(t) - \sum_j S_j(t) = \sum_i Q_i(t) - \sum_j k_j(t) \cdot C(t)$$

Hierin bedeuten C der Methangehalt der Troposphäre in [Tg] (1Tg = 10^{12} g, bei Methan bezogen auf das Gesamtmolekül CH₄), $\Delta C/\Delta t$ seine Änderung in [Tg/Jahr], Q_i die Stärken der einzelnen Quellen i und S_j die Stärken der einzelnen Senken j, beide in [Tg/Jahr]. Die Senken lassen sich darstellen als Produkt aus Abbaurate k_j (in [1/Jahr]) und Methangehalt. Wegen der großen Anzahl troposphärischer Messungen sind der Methangehalt und seine zeitliche Änderung die am besten bestimmten Größen in Gleichung (1-4). Sie entsprechen im Wesentlichen den in Abbildung 1.3 aufgetragenen Größen; es ergibt sich daraus für 1998 ein atmosphärisches Inventar von etwa 4850 Tg CH₄ (Achtung: hier ist tatsächlich die ganze Atmosphäre = Troposphäre + Stratosphäre angegeben) mit einer Änderung von 22 Tg/Jahr [Ehhalt et al., 2001]. Über die Abschätzungen der globalen OH-Konzentration (siehe Kapitel 1.2.3) ist auch die Gesamtsenkenstärke von 576 Tg/Jahr (Basisjahr 1998) gut bestimmt, sodass die Gesamtquelle an Hand von Gleichung (1-4) mit 598 Tg/Jahr berechnet wird.

Inventar und Senkenstärke ergeben eine atmosphärische Lebensdauer für Methan von 8.4 Jahren; sie ist das Inverse der Summe der Abbauraten (Gleichung (1-5)).

$$(1-5) \quad \tau = \left(\sum_j k_j \right)^{-1}$$

Referenz	Fung et al. (1991)	Hein et al. (1997)	Lelieveld et al. (1998)	Houweling et al. (1999)	Mosier et al. (1998)	Olivier et al. (1999)	Cao et al. (1998)	SAR	TAR
Basisjahr	1980s	--	1992	--	1994	1990	--	1980s	1998
Quellen									
<i>Natürliche Quellen</i>									
Feuchtgebiete	115	237	225	145			92		
Termiten	20	-	20	20					
Ozean	10	-	15	15					
Gashydrate	5	-	10	-					
<i>Anthropogene Quellen</i>									
Energie	75	97	110	89		109			
Mülldeponien	40	35	40	73		36			
Wiederkäuer	80	90#	115	93	80	93#			
Abfallbehandlung	-	#	25		14	#			
Reisanbau	100	88	&		25-54	60	53		
Biomassenverbrennung	55	40	40	40	34	23			
Andere	-	-	-	20	15				
<i>Quellen Total</i>	500	587	600					597	598
<i>Ungleichgewicht (Trend)</i>	+40	+52	+20					+37	+22
Senken									
Boden	10		30	30	44			30	30
troposphärisches OH	450	489	510					490	506
Verlust in die Stratosphäre		46	40					40	40
<i>Senken Total</i>	460	535	580					560	576

&: Reisanbau unter Feuchtgebieten berücksichtigt

#: Abfallbehandlung unter Viehzucht berücksichtigt

Tabelle 1.1: Methanquellen und -senken, Abschätzungen verschiedener Autoren zusammengefasst im IPCC-Report 2000 [Ehhalt et al., 2001].

1.2.2 Quellen von troposphärischem Methan

Über das troposphärische Inventar, seine Änderung und die Gesamtsenke ist die Gesamtmethanquelle zwar gut bestimmt, der Beitrag einzelner Quellen ist allerdings sehr ungenau bekannt. In der Abschätzung dieser relativen Beiträge stellen Isotopenmessungen eine enorme Hilfe dar. Man macht sich die Tatsache zu Nutze, dass verschiedene Quelltypen charakteristische, stellenweise stark voneinander abweichende Isotopenwerte (Signaturen) besitzen. In Tabelle 1.2 sind Literaturwerte dieser Signaturen für die einzelnen Quellen zusammengetragen. Die Liste stammt von Marik [1998] (Referenzen siehe dort) und wurde um Ergebnisse neuerer Publikationen erweitert (Werte in grau).

Man kann im Wesentlichen zwei Typen von Methanquellen unterscheiden: Die meisten Quellen sind biogener Natur: Bakterien bilden Methan in anaerobem Milieu durch Fermentation von Acetat ($\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2$) oder durch Oxidation von Kohlendioxid ($\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$). Dies geschieht sowohl in natürlichen Feuchtgebieten und beim Reisanbau als auch in den Pansen von Wiederkäuern. Die Quellen haben sehr leichte

	$\delta^{13}\text{C}$ [‰ VPDB]	δD [‰ VSMOW]	Referenz
nördliche Feuchtgebiete			
Tundra	-63.5 (-73 ... -55)	-296 (-340 ... -264)	
Torfmoor	-66.5 (-86 ... -50)		
Sibirische Seen	-72.5 (-80 ... -65)	-370 (-479 ... -169)	
Sibirische Feuchtgebiete	-69.5 (-102 ... -58)	-354 (-379 ... -322)	
Hudson Bay Lowlands	-76.1 ± 2	-383 ± 28	[Poß, 1998]
Sümpfe			
Florida Everglades	-62 (-68 ... -51)	-293 (-321 ... -244)	
Amazonas Flussebene	-53.5 (-73 ... -41)	-339 (-351 ... -316)	
Rheintal	-57.4 (-60 ... -54)	-310 (-322 ... -297)	
Termiten			
	-64 (-76 ... -44)		
Seesedimente			
	-68 (-110 ... -60)	-192 (-284 ... -170)	
Gashydrate			
Hydrate Ridge	(-70 ... -66.5)	(-193 ... -180)	[Winckler et al., 2002]
Erdgas			
thermogen	(-55 ... -25)	(-260 ... -130)	
russisches Erdgas	-51.2 (-52.5 ... -50)	-204 (-206 ... -202)	[Poß, 1998]
biogen	-68 (-80 ... -55)	(-280 ... -180)	
Heidelberger Gasnetz	-40.5 (-53 ... -28)	-185 (-215 ... -155)	
emittiert bei Ölförderung	-44 (-64 ... -25)		
emittiert bei Kohleförderung	-35 (-71 ... -12)	(-155 ... -130)	
spez.: saarländische Kohle	(-35 ... -32)	(-194 ... -74)	[Poß, 1998]
Mülldeponien			
Mainz	(-62.5 ... -55)	(-327 ... -287)	
Deutschland/Niederlande (4)	-59.0 ± 2.2	-304 ± 10	[Bergamaschi et al., 1998]
Deutschland/Niederlande (4)	-55.4 ± 1.4 *		[Bergamaschi et al., 1998]
Denver	-51.5 (-55 ... -48)	*über atmosphärische Messung berechnet	
Wiederkäuer			
Kühe, C3	-64.5 (-76 ... -58)	-301 (-322 ... -281)	
Kühe, C4	-53.5 (-57 ... -47)	-292 (-302 ... -281)	
Ziege, C3	-65		
Schafe, C3	-71	-297	
tierische Abfälle			
	-57.6 (-74 ... -24)	-309 (-344 ... -256)	
Reisanbau			
Kalifornien	-67 (-68 ... -66)		
Kenia	-59 (-63 ... -57)		
Louisiana	-64.5 (-65.5 ... -63.5)		
Italien	-65 (-68 ... -63)	-332 (-339 ... -319)	
Italien	(-67 ... -47)	(-356 ... -315)	[Marik et al., 2002]
Japan	-56 (-68 ... -48)		
China	-63.8 (-71 ... -51.5)	-335.9 (-352 ... -311)	
Unvollständige Verbrennung			
Waldbrände	-27 (-32 ... -24)		
Grassbrände	-32		
Buschfeuer	-26.6	-30 (-50 ... -10)	
Autos	-28.1 (-29 ... -27)	-98 (-122 ... -74)	
Regenwald	-29 ± 2	-210 ± 16	[Snover et al., 2000b]
Biobrennstoff	(-30 ... -12)	(-125 ... -59)	[Snover et al., 2000b]

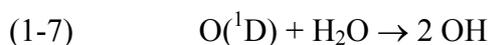
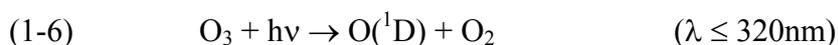
Tabelle 1.2: Isotopen-Signaturen verschiedener Quellen nach Marik [1998] (Referenzen siehe dort) ergänzt um Ergebnisse neuerer Publikationen (grau unterlegt).

Signaturen von etwa (-70 ... -50) ‰ ($\delta^{13}\text{C}$) bzw. ca. (-400 ... -300) ‰ (δD). Die CO_2 -Reduktion in marinen Sedimenten dagegen bildet Methan, was im δD gegenüber terrestrischen Systemen eher angereichert ist (>-250 ‰), während es im $\delta^{13}\text{C}$ stellenweise isotopisch leichter ist als die übrigen biogenen Quellen [Whiticar et al., 1986]. Anhand von Labormessungen fanden Sugimoto und Wada [1995], dass für Süßwasser-Systeme die δD -Isotopie von Methan aus der CO_2 -Reduktion (red) ebenfalls im Bereich von (-400 ... -300) ‰ liegt, und dass sie für Methan aus der Acetat-Fermentation (ac) tendenziell etwas angereichert ist. Für $^{13}\text{C}\text{-CH}_4$ gilt ebenfalls, dass $\delta^{13}\text{C}_{\text{ac}} > \delta^{13}\text{C}_{\text{red}}$, so dass eine zusätzliche Fermentation für beide Isotope zu einem etwas schwereren Quellsignal gegenüber der reinen CO_2 -Reduktion führt [Sugimoto und Wada, 1995].

Die zweite Art der Methanbildung ist die thermogene, wobei hier zwischen der Biomassenverbrennung und fossilen Quellen unterschieden werden kann. Bei hohen Temperaturen und Drucken entsteht Erdgas durch Crack-Prozesse; dieses sammelt sich in großen Erdgaslagerstätten, ist aber auch mit Öl- und Kohlevorkommen (sogenanntes Grubengas) verbunden. Methan aus diesen Quellen ist in der Regel isotopisch schwerer als das biogene mit etwa (-50 ... -30) ‰ ($\delta^{13}\text{C}$) bzw. ca. (-200 ... -100) ‰ (δD). Eine Besonderheit der fossilen Quellen ist ihr ^{14}C -Gehalt. Da das Erdgas vor einigen Hundert Millionen Jahren gebildet wurde und der Radiokohlenstoff eine Halbwertszeit von 5730 Jahren hat, sind diese Quellen ^{14}C -frei. Dies gilt auch für biogen gebildetes Erdgas hohen Alters (größer 50 ka). Atmosphärische $^{14}\text{C}\text{-CH}_4$ -Messungen können daher herangezogen werden, um den Anteil dieser Quellen abzuschätzen. Quay et al. [1999] erhalten so für die frühen 1990er Jahre einen Beitrag von $(18 \pm 9)\%$, Wahlen et al. [1989a] für 1987 $(21 \pm 3)\%$, und Manning et al. [1990] schätzen für 1987/1988 einen Anteil von etwa 25 % ab. Ebenfalls thermogen ist die unvollständige Verbrennung von Biomasse. Bei diesem Prozess findet praktisch keine Fraktionierung im ^{13}C statt, und das CH_4 behält die Signatur des Ausgangsmaterials, welche gegenüber den bisher genannten Quellen wiederum weiter angereichert ist mit ca. (-30 ... -20) ‰. Frühere Arbeiten gaben dies auch für ^2H an (Wahlen, persönliche Mitteilung, zitiert in [Bergamaschi, 1993]), jedoch berichten Snover et al. [2000b] von einer ^2H -Fraktionierung zwischen -130 ‰ und -180 ‰. Bei Bränden in einem Brasilianischen Regenwald haben sie δD -Werte von $(-210 \pm 16)\%$ gemessen.

1.2.3 Senken von troposphärischem Methan

Neben der Hauptsenke OH in der Troposphäre tragen Methanoxidation im Boden und der Transport in die Stratosphäre (und die Oxidation dort) zum Abbau troposphärischen Methans bei. Der Abbau in der Stratosphäre findet nicht nur über die Reaktion mit OH, sondern auch über Reaktionen mit Cl[•] und O(¹D) statt. Die wichtigste Senke ist aber die Reaktion des Methans mit troposphärischen OH-Radikalen, über die etwa 90 % der gesamten atmosphärischen Methanzerstörung stattfinden. Wichtigste Quelle für OH-Radikale in der Atmosphäre ist die Reaktion von Wasserdampf mit angeregtem Sauerstoff, der aus der Photodissoziation von Ozon stammt [Heintz und Reinhardt, 1990]:



Aber auch andere Reaktionen führen zur Bildung von OH, wie etwa die Dissoziation von H_2O_2 oder HONO [Seinfeld, 1986]. Der Abbau von Methan ist relativ komplex und beginnt mit der Reaktion mit dem OH-Radikal (siehe Abbildung 1.4, [Crutzen et al., 1999]). Man

kann zwischen zwei verschiedenen Reaktionsmechanismen unterscheiden: Unter NO-freien Bedingungen findet der Methanabbau in der Gesamtbilanz bei gleichzeitigem Abbau von Ozon statt, während es bei einem NO-Überschuss zu einer Ozonbildung – Stichwort: Photosmog – kommt [Crutzen et al., 1999; Lelieveld et al., 2002] (Gesamtbilanz geht nicht direkt aus Abbildung 1.4 hervor). Neben NO und NO₂ sind auch Schwefelverbindungen (SO₂, SO₃) und höhere Kohlenwasserstoffe in die Chemie der OH-Radikale involviert. Die angegebenen Reaktionsmechanismen erheben keinen Anspruch auf Vollständigkeit und bilden nur einen kleinen Ausschnitt eines komplexen Zusammenspiels vieler Spurenstoffe in der atmosphärischen Chemie.

Die mittlere atmosphärische Konzentration des OH-Radikals sowie v.a. deren Langzeittrend und räumliche Verteilung bilden den Kernpunkt einer kontrovers geführten, aktuellen wissenschaftlichen Diskussion. Die Konzentration des sehr kurzlebigen OH-Radikals (Lebensdauer etwa 1s) kann zwar lokal, nicht aber global gemessen werden [Prinn et al., 2001]. Abschätzungen auf globaler Skala geschehen daher über die Konzentrationsmessungen von OH-Reaktionspartnern – wie etwa CH₄, höhere Kohlenwasserstoffe, NO_x, CO oder insbesondere CH₃CCl₃. Der letzt genannte Spurenstoff – Methylchloroform – wurde in der Industrie als Lösungsmittel verwendet, bis es im Zuge des Verbots im Protokoll von Montreal (1987) zu einem rapiden Rückgang der Emission kam. Methylchloroform eignet sich sehr gut als Tracer zur Untersuchung der globalen OH-Verteilung, da es seit Ende der 1980er Jahre weltweite Messungen gibt und die Quellen gut bekannt sind. Die Abschätzungen der mittleren globalen OH-Konzentration mit Hilfe verschiedener Ansätze stimmen innerhalb der angegebenen Fehler überein: Prinn et al. [2001] erhalten für den Zeitraum 1978-2000 via Methylchloroform (MCF) einen Wert von $(9.4 \pm 1.3) \cdot 10^5$ Radikale pro cm³, während Montzka et al. [2000] ebenfalls über MCF für die 90er Jahre einen Wert von $(11 \pm 2) \cdot 10^5$ Radikale pro cm³ angeben. Bei Karlsdóttir und Isaksen [2000] findet man, basierend auf Messungen von CO, NO_x und höheren Kohlenwasserstoffen, für den Zeitraum von 1980 bis 1996 Konzentrationen von $(9.5 - 10.1) \cdot 10^5$ Radikale pro cm³; auch Quay et al. [2000] schätzen an Hand von troposphärischem ¹⁴C-CO, stratosphärischem ¹⁴C-CO₂ und MCF-Messungen einen Wert von $\sim 10 \cdot 10^5$ Radikalen pro cm³ ab. Die höchsten OH-Konzentrationen findet man in den Tropen. Grund hierfür ist ein Minimum der Ozonsäulendichte und daraus folgend eine höhere Eindringtiefe der Ultraviolett-Strahlung einerseits, sowie der hohe Wasserdampfgehalt in den Tropen andererseits (vgl. Gleichungen (1-6) und (1-7)) [Crutzen et al., 1999].

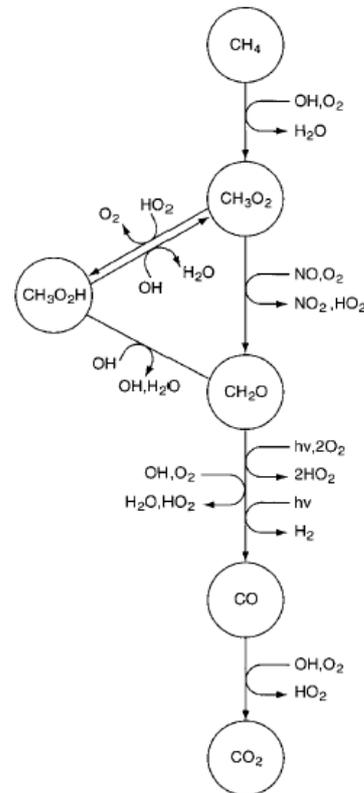


Abbildung 1.4: Abbaumechanismen von CH₄ [Crutzen et al., 1999].

Was den globalen Trend der OH-Konzentration der letzten beiden Jahrzehnte angeht, herrscht allerdings keine Einigkeit: Leiten Karlsdóttir und Isaksen [2000] für den Zeitraum von 1980

bis 1996 einen positiven Trend von 0.43 % pro Jahr ab, so sehen Prinn et al. [2001] in ihren Daten nach einem positiven Trend in den 80er Jahren einen stärkeren, negativen Trend in den 90er Jahren, was im gesamten Zeitraum 1978-2000 zu einem Wert von (-0.67 ± 0.60) % pro Jahr führt. Allerdings haben Krol et al. [2003] mit Hilfe eines Tracer-Transport-Modells bisher angenommene Emissionen von Methylchloroform in Europa, wie sie auch Prinn et al. [2001] verwenden, nach oben korrigiert. Da die Quellstärke also stärker ist als angenommen, muss auch die Senkenstärke größer sein. Krol et al. [2003] kommen zu dem Schluss, dass die OH-Konzentration in den 90er Jahren annähernd konstant war.

Uneinigkeit herrscht auch über den Nord-Süd-Gradienten: Während sowohl Prinn et al. [2001] als auch Montzka et al. [2000] höhere OH-Konzentrationen in der Südhemisphäre abschätzen ((14 ± 35) % bzw. (15 ± 10) % höher als in der Nordhemisphäre), und auch Quay et al. [2000] Hinweise für diese Asymmetrie sehen, stellen Krol et al. [2003] auf Grund der neuen Kenntnisse über Methylchloroform-Emissionen auch dieses in Frage. Die Frage nach der räumlichen Verteilung der OH-Radikale im Allgemeinen – nicht nur die speziell nach dem Nord-Süd-Gradienten – spielt für die Lebensdauer des Methans eine entscheidende Rolle. Lelieveld et al. [2002] schätzen mit einem Chemie-Transport-Modell ab, dass zwar die mittlere globale OH-Konzentration im letzten Jahrhundert annähernd konstant war, es aber zu einer Umverteilung gekommen ist. Während – wegen steigender CH_4 - und CO -Konzentrationen – die OH-Konzentration über dem tropischen Ozean abgenommen hat, ist sie – wegen steigender NO_x -Konzentrationen – über dem Kontinent angestiegen, was insgesamt zu einem Anstieg des Oxidationsvermögens (d.h. der Brutto-OH-Produktion) um 60 % geführt hat. Umgekehrt wirkt sich bei insgesamt gleichbleibender Quellstärke auch eine Verlagerung von Emissionen etwa von nördlichen Industriestaaten in tropische Regionen auf die Lebensdauer und damit auf die Methankonzentration und den Gradienten aus [Gupta et al., 1998]. Die Lebensdauer verkürzt sich in diesem Fall, da Methan, wenn es in Regionen hoher OH-Konzentrationen emittiert wird, effizienter abgebaut werden kann.

Nicht nur der globale Trend der OH-Konzentration der letzten Jahrzehnte ist umstritten. Auch die Abschätzungen über die Entwicklung seit vorindustrieller Zeit unterscheiden sich; sie reichen von einem Anstieg von 6-7 % (rezent im Vergleich zu vorindustriell) bis zu einem Abfall von 22 % ([Wang und Jacob, 1998] und Referenzen dort). Schließlich geben Lawrence et al. [2001] noch einen weiteren, methodischen Aspekt zu bedenken: Um Abschätzungen über globale OH-Konzentrationen durchzuführen, muss man Wichtungen vornehmen, entweder mit Atmosphärenmasse oder –volumen oder mit der Rate einer chemischen Reaktion – etwa der mit Methylchloroform. Außerdem geschieht die Mittelung über verschiedene Gebiete. Ein Unterschied in der Mittelung kann zu einer Abweichung von bis zu 10 % führen, verschiedene Wichtungen sogar zu bis zu 30 %. Beim Vergleich verschiedener Literaturwerte muss man dies berücksichtigen.

Wie bereits in der Vorbemerkung erwähnt, kommt es beim Abbau des Methans zu einer Fraktionierung: Isotopisch leichtes Methan wird schneller abgebaut, das zurückbleibende Methan wird dadurch angereichert. Tabelle 1.3 gibt für die Fraktionierungen der verschiedenen Senkenprozesse einen Überblick über den Forschungsstand. Angegeben sind Labormessungen der entsprechenden Reaktionen, Feldmessungen einzelner Prozesse sowie ab initio Rechnungen. Neben der Hauptsenke OH tragen die Oxidation im Boden und der Transport in die Stratosphäre zum Abbau troposphärischen Methans bei. Der Abbau in der Stratosphäre findet nicht nur über die Reaktion mit OH, sondern auch über Reaktionen mit Cl und $\text{O}(^1\text{D})$ statt, deren Fraktionierung Saueressig et al. [1995, 1996, 2001] in Laborexperimenten eingehend untersucht haben.

	Referenz	Methode	ϵ_{13C} [‰]	ϵ_D [‰]
OH				
	Cantrell et al., 1990	Laborexperimente (273K-353K)	-5.4 ± 0.9	
	Saueressig et al., 2001	Laborexperimente (296K)	-3.9 ± 0.4	-227 ± 11
	Gupta et al., 1997	ab initio Abschätzungen (300K)	-9.9	
	Gierczak et al., 1997	Laborexperimente (277K)		-231 ± 45
	DeMore et al., 1993	Laborexperimente (298K)		-145 ± 30
	Xiao et al., 1993	ab initio Abschätzungen (298K)		-251 ± 10
Boden				
	Tyler et al., 1994	Feldmessungen	-22	
	King et al., 1989	Feldmessungen	-26 ... -16	
	Reeburgh et al., 1997	Feldmessungen	-25 ... -22	
	Snover und Quay, 2000	Feldmessungen	Weideland	-17.0 ± 1.0
			Waldboden	-17.8 ± 0.4
"Transport" in die Stratosphäre				
	Wahlen et al., 1989a	Messungen von stratosphär. Profilen	-12	
	Brenninkmeijer et al., 1995	Messungen von stratosphär. Profilen	-12	
	Irion et al., 1996	Infrarotspektrum der Sonne (Messung)		-160 ± 14
CI				
	Saueressig et al., 1995	Laborexperimente (297K)	-62 ± 2	
		(223K)	-70 ± 4	
	Saueressig et al., 1996	Laborexperimente (296K)		-337 ± 18
		(223K)		-372 ± 22
	Tanaka et al., 1996	ab initio Abschätzungen	-25	
	Gupta et al., 1997	ab initio Abschätzungen (300K)	-33	
O^{(1)D}				
	Saueressig et al., 2001	Laborexperimente (223K-295K)	-13	-57

Tabelle 1.3: Fraktionierungen der einzelnen Senken angegeben als ϵ (Trennung in ‰).

1.2.4 Budget – Teil 2 (Isotope)

Betrachtet man die Troposphäre als eine gut durchmischte Box, so lässt sich nun ein Zusammenhang zwischen mittlerer atmosphärischer Isotopie δ_A , Quellisotopien δ_{Q_i} und den Fraktionierungen der Senken ϵ_j herstellen. Befände sich die Atmosphäre bzgl. Methan im Gleichgewicht zwischen Quellen und Senken (steady state), so ergäbe sich (siehe z.B. [Lassey et al., 2000]):

$$(1-8) \quad \overline{\delta_{Q,G}} = \sum_i (q_i \cdot \delta_{Q_i}) = \delta_A \cdot \left(\sum_j (s_j \cdot \alpha_j) \right) + \sum_j (s_j \cdot \epsilon_j) = \delta_A \cdot \bar{\alpha} + \bar{\epsilon}$$

q_i (s_j) bedeuten den relativen Anteil der jeweiligen Quelle (Senke), α_j und ϵ_j die Fraktionierungen der jeweiligen Senken (wie in Kapitel 1.2 definiert). Die mittlere globale Quellisotopie im Gleichgewicht ergibt sich also einerseits aus dem gewichteten Mittel der Einzelquellen, andererseits aus der mittleren Isotopie des atmosphärischen Methans multipliziert mit dem Quotienten der Reaktionskonstanten (α) und geschiftet um ein mittleres ϵ . Dieser Effekt ist in Abbildung 1.5 noch einmal verdeutlicht.

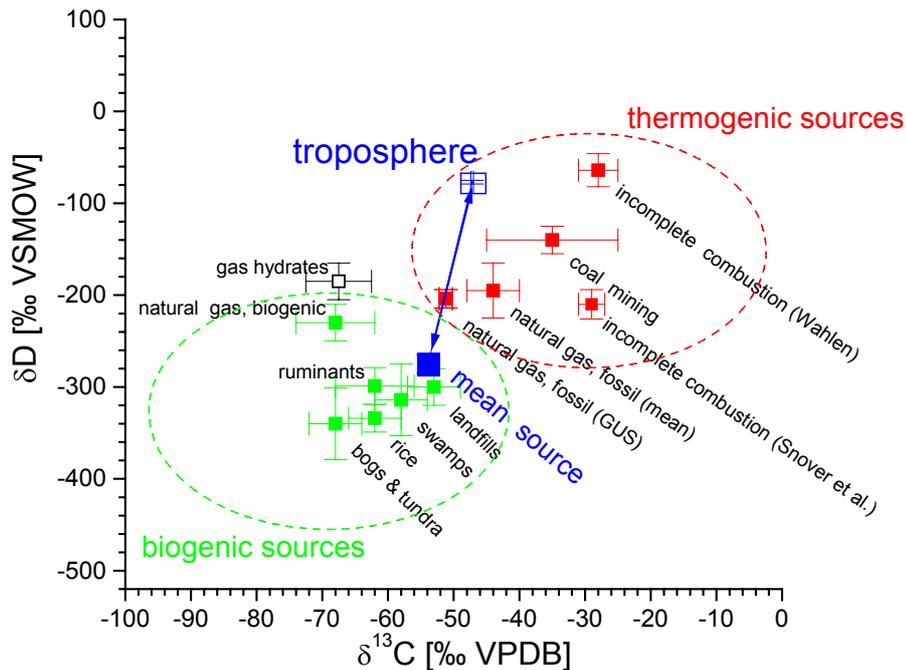


Abbildung 1.5: Aufgetragen sind die Signaturen der einzelnen Quellen, δD gegen $\delta^{13}C$, eine daraus abgeleitete mittlere Quellisotopie sowie die mittlere globale Isotopie von troposphärischem Methan. Der Pfeil gibt die durch die Senken hervorgerufene Isotopenverschiebung an.

1.2.5 Atmosphärische Messungen stabiler Methanisotope anderer Autoren

Es gibt bereits eine Reihe von internationalen Veröffentlichungen, die Zeitreihen von troposphärischen Methanisotopenmessungen präsentieren. So existieren seit 1988 $\delta^{13}C$ - und δD -Messungen von Quay et al. [1999] für sechs Stationen (Point Barrow, Alaska (71°N); Olympic Peninsula, Washington (48°N); Mauna Loa, Hawaii (20°N); American Samoa (14°S); Cape Grim, Australien (41°S) und Baring Head, Neuseeland (41°S)). Auch Lowe et al. [1997] präsentieren $\delta^{13}C$ -Messungen von Baring Head und von Scott Base, Antarktis (78°S) (seit 1989) und Francey et al. [1999] solche von Cape Grim (ab 1978). Bergamaschi et al. [2000] haben mit einem von ihnen entwickelten Tunable Diode Laser Absorption Spectrometer (TDLAS) (vgl. Kapitel 2) erstmals einen Jahresgang im atmosphärischen δD - CH_4 (Izaña, Teneriffa (28°N)) nachweisen können (Messung von Mitte 1996 bis Ende 1998). Ein Vergleich der im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Isotopenmessungen mit den genannten Daten anderer Autoren wird an entsprechender Stelle in Kapitel 4 stattfinden.

1.3 Ziel und Konzeption der Arbeit

Atmosphärische Langzeitmessungen der stabilen Methanisotope stellen – wie im vorherigen Abschnitt gezeigt – ein effektives Werkzeug dar, um das Verständnis des globalen Methanbudgets zu verbessern. Solche Zeitreihen sind immer noch selten, insbesondere gibt es kaum Messungen von atmosphärischem $\delta\text{D-CH}_4$. Ein Hauptziel der Arbeit war es daher, die am Institut für Umweltphysik etablierten Messreihen von Luftproben aus Alert (82°N, seit 1991) und Neumayer (71°S, seit 1988) fortzuführen [Marik, 1998]. Ein Focus lag dabei auf der Verbesserung der δD -Messungen. Im Rahmen dieser Arbeit ergab sich die Gelegenheit, die Proben an dem bereits angesprochenen TDLAS von Bergamaschi (ehemals Max Planck Institut für Chemie, Mainz) zu messen. Dies erforderte einige Änderungen in der bisherigen Prozedur der Probenaufbereitung [Veidt, 2002]. Die laborseitigen Grundlagen der vorliegenden Arbeit werden im folgenden Kapitel 2 besprochen. In Kapitel 4 werden die Messreihen der beiden polaren Stationen präsentiert. Die Ergebnisse der Aufbereitung einiger Quellproben ergänzen dieses Kapitel.

Der zweite Schwerpunkt dieser Arbeit ist die konkrete Abschätzung von Methanflüssen nördlicher Breiten. Im Rahmen dieser Arbeit wurde daher ein regionales Modell entwickelt, das basierend auf kontinuierlichen Konzentrationsmessungen von Methan und einem weiteren – als Tracer fungierenden – Spurenstoff sowie Trajektorienanalysen Methanquellstärken abschätzt. In der Anwendung dieses Modells auf die kontinuierlichen Konzentrationszeitreihen von Alert wurden Methanflüsse nördlicher Breiten bestimmt (Kapitel 3).

*Adsorberkohle ist aktiv
und trägt zu Recht dies Adjektiv,
zumaß, wenn sie groß!
Doch wird man nicht los,
die Geister, die man einmal rief!*

2 Probennahme und Messmethoden

Die Aufbereitung von Luftproben zur Messung der stabilen Methanisotopenverhältnisse ist sehr aufwendig. In einem zweistufigen Verfahren wird Methan aus (500-600) Liter Luft angereichert. Etwa ein Drittel dieser aufkonzentrierten Probe wird nach Trennung anderer kohlen- und wasserstoffhaltiger Komponenten katalytisch zu CO₂ und H₂O verbrannt. An diesen Edukten werden die Isotopenverhältnisse ¹³C/¹²C bzw. – nach Reduktion des Wassers zu H₂ – ²H/¹H massenspektrometrisch bestimmt. An der restlichen Probe wird die δD-Isotopie direkt an den Methanmolekülen via Absorptionsspektroskopie am Tunable Diode Laser Absorption Spectrometer (TDLAS) gemessen. Die Luftproben werden in Druckluftflaschen aus Aluminium aufbewahrt, die an den Stationen entweder direkt (Neumayer) oder nach integraler Sammlung der Luft in Beutel (Alert) befüllt werden.

2.1 Probennahme

2.1.1 Alert und Neumayer

Die Station Alert (82°28'N, 62°30'W) liegt am nordöstlichen Ende von Ellesmere Island, Nunavut, Kanada, und wird betrieben vom Meteorological Service of Canada (MSC, ehemals AES (Atmospheric Environment Canada)). Seit 1990 wird dort Luft über zwei Wochen mit einem kontinuierlichen Fluss in polyethylenbeschichtete Aluminiumbeutel gesammelt und anschließend mit Hilfe eines Atemluftkompressors in Druckgasflaschen transferiert. An diesen Integralproben analysiert zunächst das GGML (Greenhouse Gases Measurements Laboratory) des MSC in Toronto die Mischungsverhältnisse von CH₄, CO₂, N₂O, SF₆, CO und H₂ (Methan und Kohlendioxid seit Beginn der Messreihe, die Messungen der anderen Spurenstoffe kamen später hinzu). Danach werden die Proben nach Heidelberg verschickt, wo ebenfalls zunächst Konzentrationen von CH₄, CO₂, N₂O und SF₆ gaschromatographisch gemessen wird [Schmidt, 1999]. Neben der Probensammlung mit anschließender Analyse in Toronto und Heidelberg finden in Alert auch direkte kontinuierliche Messungen der Außenluft statt. Für die vorliegende Arbeit relevant sind Konzentrationsmessungen von Methan und Kohlendioxid. Einerseits können diese mit den Ergebnissen der großvolumigen Proben verglichen werden; so kann mit einer unabhängigen Methode die Qualität der Probennahme überprüft werden. Andererseits beruht das in Kapitel 3 vorgestellte Modell auf der Auswertung dieser Messreihen.

Die Antarktisstation Neumayer (70°39'S, 8°15'W) liegt an der Atka-Bucht (nordöstliches Weddell-Meer) und wird vom Alfred-Wegener-Institut für Polar- und Meeresforschung, Bremerhaven, betrieben. Da auf Grund der großen Entfernung zu den Quellgebieten die Luft in der südlichen Polarregion im Gegensatz zu der nördlichen stets gut durchmischt ist, erfolgt die Probennahme hier als sogenannte Spotprobe, d.h. mit Hilfe eines Kompressors wird die Luft direkt in die Druckgasflaschen gefüllt. Je nach dem, wie viele Probenbehälter bei einer Überwinterung zur Verfügung stehen, wird alle zwei bis vier Wochen eine Probe genommen; an diesen Proben werden in Heidelberg ebenfalls zunächst die oben genannten Spurenstoffkonzentrationen analysiert. Die Probennahme begann im Jahr 1988.

2.1.2 Quellgebiete

Im Rahmen dieser Arbeit wurden auch einige Quellproben analysiert. Während zweier Kampagnen in Westsibirien zur Untersuchung von Methanemissionen aus Erdgas-Förderregionen haben das Research Center for the Remote Sensing of the Atmosphere, St. Petersburg, und das All-Russia Petroleum Scientific-Research Geological-Exploration Institute, St. Petersburg, auch reine Erdgasproben direkt aus den Förder-Pipelines sibirischer Erdgasfelder nahe der Stadt Urengoj (66°N, 77°O) gesammelt. Während der ersten Kampagne wurden diese in polyethylenbeschichteten Aluminiumbeuteln aufbewahrt, von denen sich die meisten als undicht erwiesen. Nur eine Probe aus dieser Charge konnte aufbereitet werden. Daher wurden die Proben der zweiten Kampagne in kleinen, luftdicht verschließbaren Glasfläschen aufbewahrt. Die Priorität der Aufbereitung atmosphärischer Reinluftproben sowie Anzeichen, dass reine Quellproben die Stabilität der Aufbereitungslinie beeinträchtigen, führten allerdings dazu, dass auch aus dieser Charge nur eine Probe analysiert wurde. Eine weitere Erdgasprobe stammte aus dem Petersburger Gasversorgungsnetz. Diese wurde ebenfalls in einen (dichten) Aluminiumbeutel abgefüllt.

Urengoj liegt inmitten der West Siberian Plains und ist daher nicht nur durch Erdgasförderung, sondern auch durch Feuchtgebiete beeinflusst. Zur Untersuchung des Quellsignals dieses Feuchtgebietes wurden während der zweiten Kampagne zwei Tagesgänge à drei Atmosphärenproben genommen. Hierzu wurde in Nadym (65°32'N, 72°31'E) während einer nächtlichen Inversionwetterlage Luft der bodennahen Mischungsschicht in Aluminiumtanks, wie sie auch für die Reinluftproben verwendet werden, mit einem Atemluftkompressor gefüllt. Dieser sogenannte „atmosphärische Ansatz“, mit Hilfe der Konzentrations-überhöhungen in bodennaher Luft gegenüber gut durchmischter Luft der freien Troposphäre auf die Isotopie der Quelle zurückzuschließen, bietet gegenüber lokalen Tonnenmessungen z.B. direkt in einem Sumpfgebiet den Vorteil, über ein größeres Quell-Einzugsgebiet zu integrieren und somit repräsentativere Isotopenwerte für die lokale Quelle zu bestimmen.

Schließlich konnte in Kooperation mit Gisela Winckler (Lamont-Doherty Earth Observatory, ehemals Institut für Umweltphysik, Heidelberg) die Isotopie von Methan aus Gashydraten bestimmt werden. Die Proben dieser oft als brennendes Eis bezeichneten Hydrate wurden auf einer Expedition im Jahr 2000 zum Cascadia Becken am Hydrat Ridge (Westküste von Oregon) in einer Ozeantiefe von ca. 800m genommen [Winckler et al., 2002]. Die Hydrate wurden mit Hilfe eines Roboterarms gesammelt und zur Meeresoberfläche gebracht. Vor dem Zerfallen der wenige Kubikdezimeter großen Hydratstücke wurden etwa 30 cm³ große Teile aus ihrem Inneren in Hochdruckbehälter transferiert und luftdicht verschlossen. Die äußeren Schichten der Hydrate wurden wegen eventueller Kontamination mit atmosphärischer Luft nicht berücksichtigt. Neben den in erster Linie von Winckler durchgeführten Edelgasmessungen konnten an diesen Proben auch die stabilen Methanisotope sowie ¹⁴C-CH₄

gemessen werden [Winckler et al., 2002]. Bereits 1999 wurden an Proben aus dem selben Gashydrat-System die stabilen Methanisotope bestimmt. Bei dieser Expedition wurde allerdings kein ursprüngliches Hydrat gesammelt, sondern Gas, das unter Wasser aus dem System herausströmt. Einerseits wurden die Proben mit einem Gassammler genommen, andererseits bildete sich an einem in den Blasenstrom gehaltenen Plastikrohr künstliches Hydrat, das noch unter Wasser in Hochdruckbehälter (MBARI-BOMB) gefüllt wurde.

2.2 Methanaufbereitung

Die Aufbereitung von Luftproben erfolgt in mehreren Schritten und wurde ausführlich in einigen früheren Arbeiten beschrieben [Marik, 1998; Poß, 1998; Veidt, 2002]; sie soll daher an dieser Stelle nur in ihren wesentlichen Punkten dargestellt werden. Die aktuelle Prozedur ist wie von Veidt [2002] beschrieben und wurde nur in kleinen Details geändert, die weiter unten erläutert werden. Abbildung 2.1 zeigt eine Skizze der teilautomatisierten Methanisotopen-Aufbereitungsanlage (MIAA), ohne die erste Anreicherung.

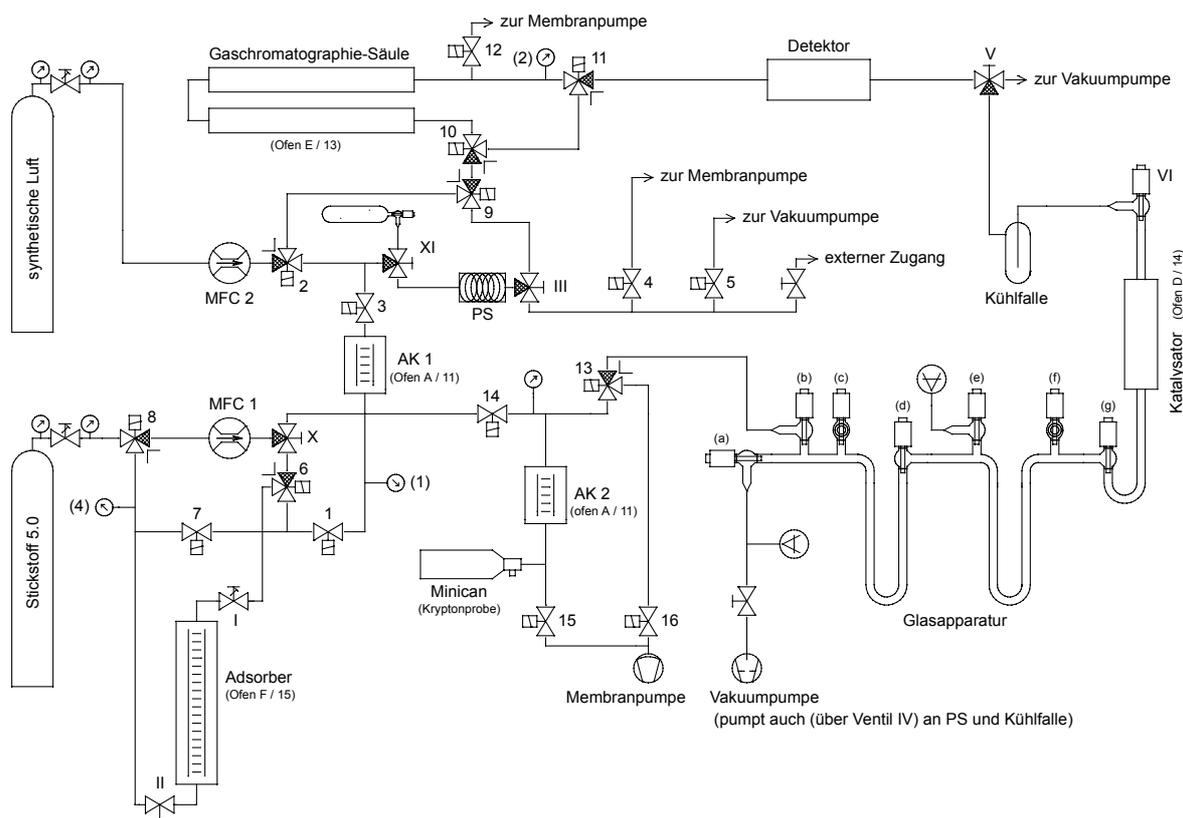


Abbildung 2.1: Schematischer Aufbau der Methanisotopen-Aufbereitungsanlage (MIAA).

2.2.1 Anreicherung an Aktivkohle

Die Luftproben haben typische Methankonzentrationen von 1750 ppb, d.h. (500-600) Liter Luft enthalten etwa $(40-50)\mu\text{mol CH}_4$. Die Anreicherung des Methans erfolgt in zwei Stufen an mit flüssigem Stickstoff (77 K) gekühlter, vorevakuiertes Aktivkohle (Typ BPL 12x30,

Firma Chemviron). Im Gegensatz zu den Hauptbestandteilen der Luft, Stickstoff und Sauerstoff, hat Methan die Eigenschaft, an dieser Kohle quantitativ zu adsorbieren. Die erste Anreicherung geschieht über Nacht an etwa 160g Aktivkohle bei einem typischen Fluss von 500 ml/min. Eine Membranpumpe hält den Druck im System auf etwa 200 mbar, um eine Verflüssigung von Sauerstoff zu verhindern. Nach der Anreicherung erfolgt eine Desorptionsphase, das sogenannte Abblasen, unter definierten Randbedingungen (-40°C , 36 min, Gesamtfluss des Abblasens größer 100 l/h – etwa nach der Hälfte der Zeit sorgt ein zusätzlicher Spülfluss von N_2 5.0 über die Aktivkohle dafür, dass ein Gesamtfluss von 100 l/h aufrecht erhalten wird). Bei der Desorption macht man sich die Tatsache zunutze, dass N_2 und O_2 vor Methan desorbieren, das Probenvolumen wird dadurch erheblich verringert. Die Parameter sind so gewählt, dass einerseits kein Sauerstoff in der restlichen Probe mehr nachweisbar ist. Andererseits darf kein oder nur ein sehr geringer Teil Methan bei diesem Schritt verloren gehen. Die zweite Anreicherung erfolgt an einer wesentlich kleiner dimensionierten Aktivkohle (ca. 3g, AK I in Abbildung 2.1). Zu diesem Zweck wird die erste Aktivkohle (Adsorber) in einem Ofen auf 50°C erwärmt und das nun desorbierende Gas mit einem Fluss von 200 ml/min bei einem Druck von ca. 160 mbar in die kleinere Aktivkohle (77 K) transferiert. Nachdem der Druck im Adsorber so weit abgefallen ist, dass der Fluss nicht mehr aufrecht erhalten werden kann (etwa (35-40) min), erfolgt eine Spülprozedur mit N_2 5.0, die sich gegenüber der von Veidt [2002] beschriebenen etwas geändert hat.

Ausschlaggebend für diese Änderung war ein Test des Desorptionsverhaltens des Adsorbers. Bei diesem Test erfolgte der Transfer der Probe statt in die zweite Aktivkohle in eine Anzahl von Beuteln, und die Methankonzentration der Teilproben wurde gaschromatographisch an einem Sichromat 1 (Firma Siemens, Karlsruhe) bestimmt. Die eigentliche Desorption dauerte 40 Minuten, das anschließende Spülen konnte bei dem Test auf Grund des hierfür notwendigen Umbaus nicht wie gewöhnlich im Durchfluss durch den Adsorber stattfinden. Stattdessen wurde der Adsorber dreimal mit Stickstoff gefüllt und die Füllung anschließend wieder in Beutel transferiert. In Abbildung 2.2 ist das Ergebnis dieses Tests dargestellt. Er

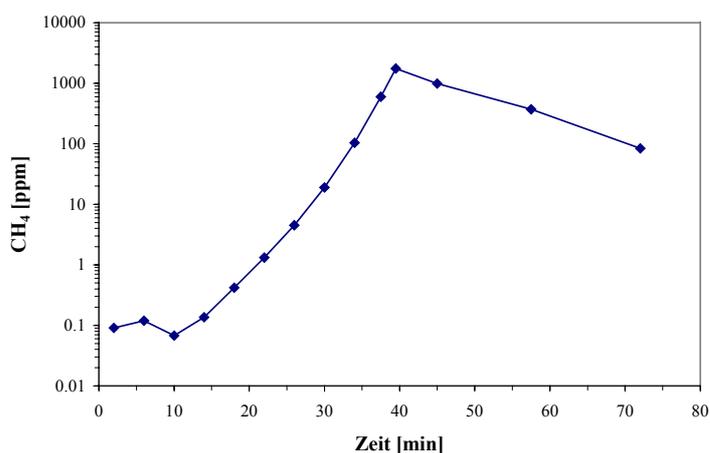


Abbildung 2.2: Tests zum Desorptionsverhalten des Aktivkohle-adsorbers: Aufgetragen ist die Methankonzentration gegen die Zeit; bis zur 40. Minute dauert die eigentliche Desorption, danach erfolgt ein mehrmaliges Spülen (siehe Text), Die Konzentrations-skala ist logarithmisch.

zeigt, dass die höchste Konzentration von über 1 % Methan am Ende der eigentlichen Desorption erreicht wird (Achtung: logarithmische Aufteilung der y-Achse)¹. Bei der bisherigen Prozedur bestand die Gefahr, dass wenige Milliliter dieser hochkonzentrierten Luft verloren gehen, indem sie entweder mit dem anschließenden Spülfluss wieder in den Adsorber gelangen oder in einem kleinen Stück Leitungsrohr verbleiben, das anschließend nicht mehr gespült wird. Verglichen mit der Gesamtmenge Methan ist das zwar immer noch nicht viel (in

¹ Anmerkung: Die hohe Konzentration im letzten Beutel der Spülung (nach 70 min) ist nicht vergleichbar mit der restlichen Konzentration im Adsorber nach einer normalen Probenaufbereitung. Die Spülung erfolgt bei einer normalen Probe nach einer effektiveren Methode im Fluss (Vergleiche hierzu auch den Punkt „Verluste“ in Kapitel 2.5.1).

einem Milliliter Luft mit einer Methankonzentration von etwa 2000 ppm befinden sich etwa $0.1 \mu\text{mol CH}_4$), der Umstand aber, dass Absorptions- und Desorptionsprozesse eine große Fraktionierung mit sich bringen, und diese die ursprüngliche Isotopie verfälscht, war der Grund für die geänderte Spülprozedur: Nach der eigentlichen Desorption wird jetzt zunächst die Leitung zwischen Ventil 8 und Aktivkohle (vgl. Abbildung 2.1) drei Minuten lang mit einem Fluss von 50 ml/min gespült, um die hochkonzentrierte Luft darin in die Kohle zu transferieren. Anschließend erst erfolgt ein Spülfluss von ebenfalls 50 ml/min über den Adsorber in die kleine Aktivkohle, der 15 Minuten dauert, gefolgt von weiteren 10 Minuten, in denen das System mit der Membranpumpe bei geschlossenem Adsorber-Eingangsventil gepumpt wird (in diesem Zustand sind Adsorber (323 K) und kleine Aktivkohle (77 K) weiterhin miteinander verbunden). Das miteinander verbundene System der beiden Kohlen lässt man eine Stunde nach außen abgeschlossen (also ohne Fluss und Membranpumpe) stehen. Danach wiederholt sich die Prozedur von 15 Minuten Spülen und 10 Minuten Pumpen noch einmal.

Auch nach dieser zweiten Anreicherung an der kleinen Aktivkohle erfolgt eine Reduzierung des Probenvolumens durch kontrolliertes Abblasen. Dieses wird bei Zimmertemperatur ohne zusätzlichen Fluss von Trägergas durchgeführt und dauert 5 Minuten. Auch diese Parameter sind leicht abgewandelt gegenüber den bei Veidt [2002] beschriebenen. Die eigentliche Probe wird nun in eine vorevakuierte Glasflask (ca. 300 ml) transferiert. Hierzu wird die Aktivkohle auf 100°C erhitzt und mit der Flask verbunden, der Druck in diesem System beträgt dann etwa (200-300) mbar. Nach 30 Minuten Desorptionsphase wird die restliche Probe mit einem Stickstofffluss von 100 ml/min in die Flask transferiert bis ein Druck von 1500 mbar erreicht ist. Die Flask wird im Fluss kurz vor Erreichen des Enddruckes geschlossen. Die Probe in der Flask ist um einen Faktor 1000-1500 angereichert, besitzt also typischerweise eine Konzentration von 2700 ppm. Die Konzentration wird am Sichromat 1 bestimmt, bevor die Probe am TDLAS gemessen wird.

2.2.2 Separative Gaschromatographie und katalytische Oxidation

Um eine ausreichende Durchmischung der Probe in der Flask zu garantieren, wird sie nicht sofort weiter aufbereitet, sondern frühestens nach einem Tag. Die Flask wird dann mit der evakuierten Probenschleife (PS) verbunden, sodass bei den gegebenen Volumenverhältnissen etwa 30 % der Probe in diese expandieren. Die restliche Probe verbleibt in der Flask zur weiteren Analyse am TDLAS (siehe Kapitel 2.4). Die Probenschleife wird in einen Trägergasfluss von 75 ml/min (synthetische Luft) eingekoppelt. Auf diese Weise erfolgt der Transfer über Gaschromatographiesäule, Detektor, Katalysator und Glasapparatur. Die Säule ist gefüllt mit Molsieb (13X und 5\AA mesh); Methan hat die kürzeste Retentionszeit (Zeit zwischen Aufgabe der Probe auf die Säule und Auftreten des Konzentrationsmaximums des Gases am Detektor), alle anderen kohlenstoffhaltigen Verbindungen (CO und höhere Kohlenwasserstoffe) verweilen länger auf der Säule. Bevor diese freigesetzt werden, wird die GC-Säule aus dem Trägergasfluss ausgekoppelt und das restliche System über einen Bypass weitere 10 Minuten gespült. Der Katalysator besteht aus platinierter Quarzwolle und wird bei 900°C betrieben. Bei dieser Temperatur oxidiert Methan vollständig zu CO_2 und H_2O , die Edukte werden in den Kühlfallen der Glasapparatur bei 77 K ausgefroren. Die ganze Prozedur erfolgt bei ca. 420 mbar, um eine Verflüssigung von Sauerstoff zu vermeiden. Die Glasapparatur wird anschließend mit einer Drehschieberpumpe evakuiert, um das restliche Trägergas über der Probe abzupumpen.

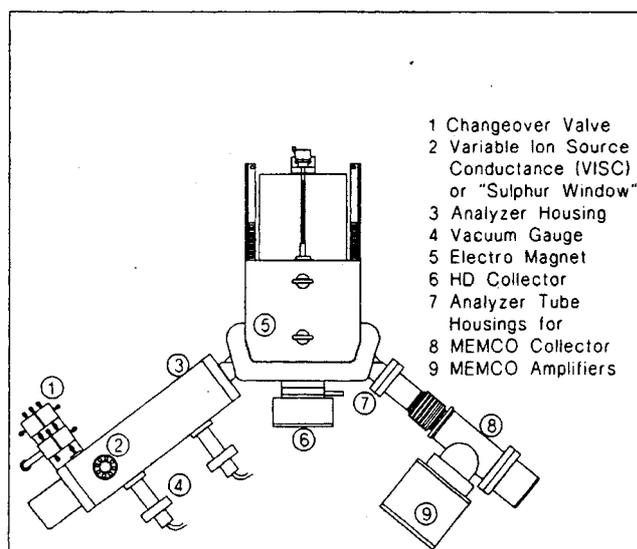
2.2.3 Trennung der Edukte CO₂ und H₂O, Reduktion zu H₂

Die Trennung der Edukte erfolgt über ihre unterschiedlichen Gefrierpunkte. Das Überfrieren der CO₂-Probe in die CO₂-Ampulle (über Ventil (c) der Glasapparatur) geschieht über die dann mit einem Isopropanol-Trockeneis-Gemisch (196 K) gekühlte, linke Falle, die das Wasser in der Glasapparatur zurück hält. Schließlich wird das Wasser eine Stunde lang in die H₂O-Ampulle (über Ventil (f) der Glasapparatur) überfrozen. Die Glasapparatur wird hierzu auf 90°C geheizt. Bei der Wasserampulle handelt es sich um ein Einschmelzröhrchen, in das zuvor ca. 0.05g Hayes Zink (Indiana-University of Illinois) gefüllt wurde. Nach dem Abschmelzen des Röhrchens lässt man Wasser und Zink eine halbe Stunde bei 500°C zu Wasserstoff reagieren. Die stabilen Isotope beider Proben – CO₂ und H₂ – werden am Massenspektrometer bestimmt (siehe Kapitel 2.3).

2.2.4 Reinigung von Quellproben

Die Aufbereitungsanlage bietet die Möglichkeit, bei höher konzentrierten Proben auf eine oder beide Anreicherungsschritte zu verzichten. Da sowohl die Erdgas- als auch die Gashydratproben zu über 90% aus Methan bestehen, muss man diese sogar verdünnt in die Probenschleife geben (diese Proben wurden nicht am TDLAS gemessen). Hierzu wurden ca. 3 ml Probe mit 150 ml N₂ 5.0 in einem polyethylenbeschichteten Aluminiumbeutel verdünnt. Dieses Probengemisch wurde über eine Reinigungspatrone mit Fe₂O₃ und eine Kühlfalle, um Verunreinigungen wie Schwefelwasserstoff herauszufiltern, in die Probenschleife gegeben und von dort wie eine normale Probe weiter aufbereitet.

2.3 Messungen am Massenspektrometer



Sowohl die $\delta^{13}\text{C}$ -Isotopie des CO₂ als auch die δD -Isotopie des H₂ werden an einem MAT 252 Massenspektrometer der Firma Finnigan, Bremen, (im Folgenden kurz MAT) bestimmt. Das Gerät kann dazu in zwei verschiedenen Modi betrieben werden. Das Kernstück des MAT 252 ist in der Aufsicht in Abbildung 2.3 zu sehen. In einem Modus ist der Magnet so focussiert, dass die Massen 44, 45 und 46 und damit $\delta^{13}\text{C}\text{-CO}_2$ und $\delta^{18}\text{O}\text{-CO}_2$ gemessen werden (⑧), in dem anderen werden die Massen 2 und 3 und damit $\delta\text{D}\text{-H}_2$ bestimmt (⑥).

Abbildung 2.3: MAT 252 in der Aufsicht: Der Elektromagnet (⑤) kann so eingestellt werden, dass der von der Ionenquelle (②) ausgehende Strahl entweder auf das Detektorsystem für H₂ (⑥) oder das für CO₂ (⑧) trifft.

2.3.1 $\delta^{13}\text{C}$ -Analyse

Die Messungen am Massenspektrometer sind, wie auch diejenigen an den Gaschromatographen und am TDLAS, relative Messungen gegen Standards bekannter Isotopie (oder Konzentration). Da die CO_2 -Proben aus der Verbrennung des atmosphärischen Methans mit etwa -47‰ VPDB gegenüber den originären Luft- CO_2 -Proben ($\sim -8\text{‰}$ VPDB), die hauptsächlich am MAT 252 gegen den Oberlahnstein-Standard (-4.42‰ VPDB) gemessen werden, stark abgereichert sind, wurde in Heidelberg bereits 1996 ein sehr leichter Standard (Reinst- CO_2 mit $\delta^{13}\text{C} = -50.42\text{‰}$) etabliert, gegen den jene Proben gemessen werden. Das Massenspektrometer wurde im März 1999 mit drei Standards (Reference Materials 8562-8564) der International Atomic Energy Agency, Wien (IAEA) neu kalibriert. Diese drei Standards sind so gewählt, dass sie möglichst die ganze Bandbreite der am Spektrometer zu messenden Proben abdecken (-3.76‰ , -10.45‰ , -41.56‰). In der davor gültigen Kalibrierung, angebunden an das Isotopenlabor des Centrum voor Isotopen-Onderzoek (CIO), Groningen, Niederlande, wurde dem Standard Reinst- CO_2 eine Isotopie von $\delta^{13}\text{C} = -49.98\text{‰}$ zugeordnet; nach der neuen Kalibrierung ist der Wert also um 0.44‰ leichter. Diese Differenz erforderte eine Korrektur aller bis dahin gemessenen Proben auf die neue Skala. Dies betrifft insbesondere auch die von Marik [1998] in seiner Dissertation veröffentlichten Daten. Marik hatte allerdings bereits eine Korrektur der Daten durchgeführt, um die Werte an frühere Messungen mit einem MAT 230C der Firma Varian, Bremen, anzubinden. Diese Korrektur betrug etwa -0.22‰ ; im Rahmen der neuen Korrektur im März 1999 wurde zuerst diese Korrektur rückgängig gemacht. Das hatte zur Folge, dass zwar die Differenz zwischen neuer und alter Kalibrierung -0.44‰ betrug, die Differenz der hier vorgestellten Reinfluftdaten (Kapitel 4) zu denen bereits von Marik präsentierten aber nur etwa -0.22‰ . Eine detailliertere Beschreibung der Neukalibrierung erfolgt im Anhang (A1). Der Fehler einer $\delta^{13}\text{C}$ -Messung am Massenspektrometer beträgt etwa $(0.01-0.02)\text{‰}$.

2.3.2 δD -Analyse

Im Gegensatz zur $\delta^{13}\text{C}$ -Messung wird das Massenspektrometer an den Tagen, an denen δD gemessen wird, auf Grund größerer Instabilität täglich kalibriert. Dies geschieht mit einer Zwei-Punkt-Kalibrierung, zu der zwei Standards mit weit auseinander liegender Isotopie ($\delta\text{D} = -363.5\text{‰}$ VSMOW und $\delta\text{D} = -22.3\text{‰}$ VSMOW) verwendet werden [Marik, 1998]. Seit Anfang 2001 erfolgt die Messung am MAT 252, davor wurden die Proben am MAT 230C mit der gleichen Art der Kalibrierung gemessen. Vergleichsmessungen in der Übergangszeit zeigten, dass die beiden Spektrometer keinen signifikanten Offset haben. Der Arbeitsstandard Heidelberg-Standard-A, gegen den die Proben gemessen werden, liegt wiederum sehr nahe bei der Isotopie der Luftproben ($\sim -104\text{‰}$ VSMOW); der Fehlung einer Messung beträgt etwa 1‰ .

2.4 δD -Messungen am TDLAS

Das TDLAS (Tunable Diode Laser Absorption Spectrometer) wurde von Peter Bergamaschi im Rahmen seiner Promotionsarbeit am Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz, aufgebaut [Bergamaschi, 1993; Bergamaschi et al., 1994], kam im Frühjahr 2001 nach Heidelberg zu Thomas Röckmann, Max-Planck-Institut für Kernphysik, und wurde in Zusammenarbeit mit ihm von Veidt [2002] wieder in Betrieb genommen. Die Besonderheit dieses Gerätes liegt darin, dass es die stabilen Isotope des Methans nicht an den Verbrennungsprodukten CO_2 und

geht durch die Referenzzelle, in der sich der Arbeitsstandard (= Referenzgas) befindet, gegen den alle Proben, Standards und Kalibrier gases gemessen werden. Dieses Gas hat eine Methankonzentration von ca. 20 % mit (im Prinzip) unbekannter Isotopie und wird am Messtag neu eingefüllt. Der Hauptstrahl schließlich geht durch die Whitezelle, in der sich Probe, Standard oder Kalibrier gas mit einer Konzentration von etwa (2500-3000) ppm befinden (vgl. Abschnitt 2.2.1). Die Whitezelle ist eine Vielfachreflexionszelle, der Strahl durchläuft das Gas 84 mal, um die optische Weglänge zu vergrößern, bevor er zum Detektor gelangt. Das Signal der Indium-Antimonid-Detektoren wird durch ein System von Vorverstärker und Verstärker vervielfacht und per Analog-Digital-Wandler von einem PC aufgezeichnet. Um ein Rauschen mit einer $1/f$ -Charakteristik – welches mit zunehmender Frequenz abnimmt – zu minimieren, wird dem Laserstrom zusätzlich zu dem Sägezahnsignal noch eine hochfrequente Sinusschwingung aufgeprägt; das Signal wird von den Verstärkern bei der doppelten Modulationsfrequenz wieder demoduliert. Dieses sogenannte 2f-Spektrum hat in etwa die Form der zweiten Ableitung des originalen Absorptionsspektrums (siehe Abbildung 2.5).

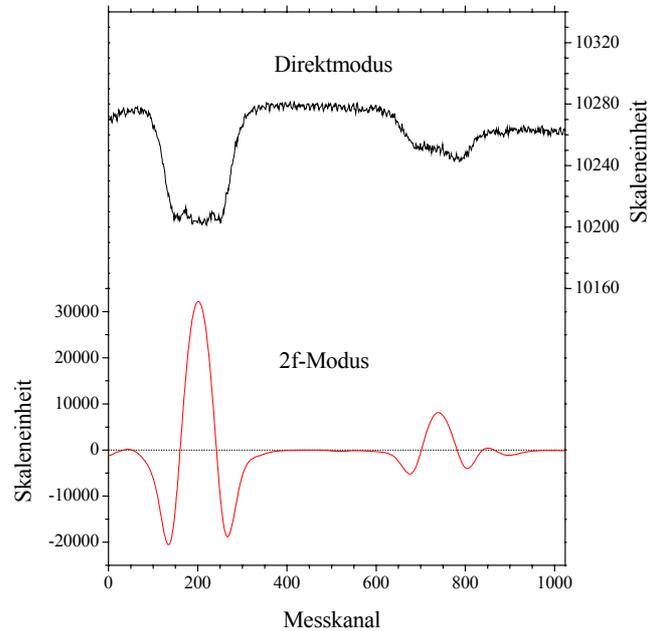


Abbildung 2.5: Messsignal des TDLAS, oben im Direktmodus (originales Absorptionsspektrum), unten im 2f-Modus, das in etwa die Form der zweiten Ableitung besitzt. Links ist die $^{12}\text{CH}_4$ -Linie (3044.170 cm^{-1}), rechts die $^{13}\text{CH}_3\text{D}$ -Linie (3044.189 cm^{-1}) aufgetragen. Die 1024 Messkanäle entsprechen etwa 0.2 cm^{-1} .

Proben, Standard und Kalibrier gas werden – ebenso wie das Gas in der Referenzzelle – mit einem Druck von 30 mbar in die Whitezelle eingelassen. Dabei werden sie mit $\text{N}_2\ 5.0$ jeweils derart verdünnt, dass an einem Messtag die Konzentration in der Whitezelle für jedes Gas gleich ist. Bei jeder Messung werden die beiden Peaks des 2f-Spektrums für das zu messende Gas und das Referenzgas angefittet; aus den Regressionskoeffizienten nullter Ordnung – im Wesentlichen die Höhen der Peaks – berechnet sich der δD -Wert des Gases in der Whitezelle gegen das Referenzgas (Ref). Proben und Standard (St) werden immer abwechselnd gemessen. Mit den einer Probe benachbarten Standards – für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen wurde ein Standard mit $\delta\text{D} = -84.5\text{ ‰}$ verwendet – lässt sich die Isotopie gegen SMOW berechnen. An einem Messtag werden zudem zwei bis drei Kalibrierungen mit einem Gas (Cal) durchgeführt, dessen Isotopie eine größere Differenz zu Proben und Standard aufweist (z.B. $\sim 80\text{ ‰}$ leichter als diese), um die Linearität des Gerätes zu messen ($\delta\text{D}_{\text{Cal}}$ gegen St, Ist/ $\delta\text{D}_{\text{Cal}}$ gegen St, Soll). Dieser Faktor wird bei der Berechnung der δD -Werte der Proben berücksichtigt. Eine detaillierte Beschreibung des TDLAS, sowie des Ablaufs und der Auswertung einer Messung finden sich bei Veidt [2002] und Bergamaschi [1993].

2.5 Güte der Isotopenmessungen und Korrekturen

Wie bereits in Kapitel 2.2.1 erwähnt wurde die Anreicherungsprozedur Anfang 2002 etwas verändert. Alle Reinluft-Proben, die in dieser Arbeit vorgestellt werden, wurden – soweit nicht bereits bei Marik [1998], Poß [1998] oder Veidt [2002] präsentiert – nach dieser Änderung aufbereitet. Die Abschätzungen über die Qualität der Messungen im folgenden Kapitel 2.5.1 beziehen sich auf diesen Zeitraum.

2.5.1 Blanks, Standards und Doppelmessungen

Verschiedene Tests wurden durchgeführt, um die Qualität der Aufbereitung zu überprüfen. CH₄-freie Proben – sogenannte Blanks – geben Aufschluss über die Kontamination einer Probe. Die Bestimmung der Ausbeute hilft, eventuelle Verluste zu quantifizieren. Abschätzungen der Verlustmengen bei den einzelnen Aufbereitungsschritten kann man stichprobenartig durch Analyse der hinter den Systemen austretenden Trägergase durchführen. Zwar gibt es keine internationalen Standards für stabile Isotope im Methan, über laborinterne Standards kann man aber die Reproduzierbarkeit bestimmen sowie einen eventuellen zeitlichen Trend feststellen. Intercomparisons mit anderen Labors sind notwendig, wenn man die Daten mit denen anderer Autoren vergleichen will (Kapitel 2.5.3). Schließlich geben auch Doppelproben Aufschluss über die Reproduzierbarkeit der Anreicherung.

Blanks

Als Blank wurde synthetische Luft wie eine Probe aufbereitet. Da die verwendete synthetische Luft der Firma Messer Griesheim, Ludwigshafen, im Rahmen der angegebenen Reinheit immer noch Reste Methan aufweist, wurde sie vor der ersten Anreicherung über einen Platin-Katalysator geleitet, um eventuell vorhandenes Methan analog der Oxidation der Probe (Kapitel 2.2.2) zu verbrennen. Zum Vergleich wurde die synthetische Luft einmal auch ohne diese Reinigung angereichert. In Tabelle 2.1 sind die Ergebnisse der Tests aufgelistet. Ebenfalls aufgeführt sind zwei Tests, in denen N₂ 5.0 als Blank direkt in die Probenschleife gegeben wurde. Die CO₂-Menge des Blanks wird – wie bei jeder aufbereiteten Probe – volumetrisch mit Hilfe der realen Gasgleichung bestimmt. Bei einem Blank wird H₂O nicht in die Wasserampulle, sondern mit in die CO₂-Ampulle gefroren, sodass durch getrenntes Überfrieren in das Eichvolumen der Abmessapparatur auch die Wassermenge gemessen werden kann. Erstaunlicherweise ist die Größe des Blanks unabhängig davon, ob man ca. 130

	CO ₂ [μmol]	H ₂ O [μmol]
Blank mit Anreicherungen		
553 l synth. Luft über Kat	0.04	0.51
553 l synth. Luft über Kat	0.03	0.67
565 l synth. Luft nicht über Kat	0.17	0.61
Blank ohne Anreicherungen		
~1150 mbar N ₂ 5.0 in Flask	0.03	0.78
~1500 mbar N ₂ 5.0 in Flask	0.03	1.04

ml Gas in die Probenschleife gibt oder die 4000 fache Menge zweifach anreichert, was entschieden für die Qualität der Anreicherungsschritte in Bezug auf eine Kontamination spricht. Eine Menge von (0.03-0.04) μmol liegt knapp über der Nachweisgrenze der Apparatur zur Mengenbestimmung und entspricht etwa 0.3 % der normalen Probenmenge. Ein um eine Größenordnung höherer H₂O-Blank bedeutet, dass die Wasserkontamination erst hinter dem Katalysator an den Oberflächen der Glasapparatur stattfindet. Obwohl

Tabelle 2.1: Blanktests an der MIAA.

diese mehrere Stunden gepumpt und geheizt wird, befinden sich einige Schichten Wasser auf den Oberflächen, eine Mischung aus alten Proben und Außenluft-Wasserdampf, der bei jedem Ampullenwechsel in die Apparatur gelangt. Dieses Wasser bewirkt den zusätzlichen Blank. Außerdem kann zwischen Probe und Wasserschicht ein Isotopenaustausch stattfinden. Daher ist es wichtig, dass die Glasapparatur immer gut konditioniert ist; dies wird dadurch erreicht, dass die Apparatur immer nur so kurz als nötig nach außen geöffnet und die Luft möglichst schnell weggepumpt wird. Hilfreich ist sicher auch die Politik, nur Proben ähnlicher Isotopie (und keine oder nur wenige, extrem angereicherte Quellproben) aufzubereiten. Die Größe der gemessenen Blanks ist vergleichbar mit früheren Abschätzungen, zum großen Teil sogar besser als diese [Poß, 1998; Marik, 1998].

Ausbeute

Man kann die Ausbeute sowohl für die beiden Anreicherungs-schritte als auch für die anschließende Verbrennung der Probe bestimmen. Die Sollmenge ergibt sich aus dem angereicherten Volumen und der Konzentration der Probe. Die Methanmenge in der Flask nach den beiden Anreicherungs-schritten und damit die erste Ausbeute wird folgendermaßen ermittelt: Die Flask wird gewogen, bevor die Probe hinein transferiert wird (Vakuum) und danach (etwa 1500mbar). Über das Differenzgewicht und die Methankonzentration lässt sich die Menge in μmol berechnen. Abbildung 2.6a) zeigt die derart bestimmte Ausbeute aller Proben, die in den letzten 12 Monaten aufbereitet wurden; diese liegt bei (101 ± 5) %. Der Fehler in der Ausbeutebestimmung setzt sich aus verschiedenen Einzelfehlern zusammen: Bei der Berechnung der Sollmenge muss man auf Grund der Spannungsversorgung des Flussreglers eine Unsicherheit von etwa 2 % annehmen, ebenso beim Wiegen der Flasks². Die Messung der Methankonzentration der angereicherten Proben hat eine Genauigkeit von ca. 1 %. Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass zusätzlich systematische Fehler vorliegen. Im Rahmen der angegebenen Fehler sind die Ausbeuten zufriedenstellend.

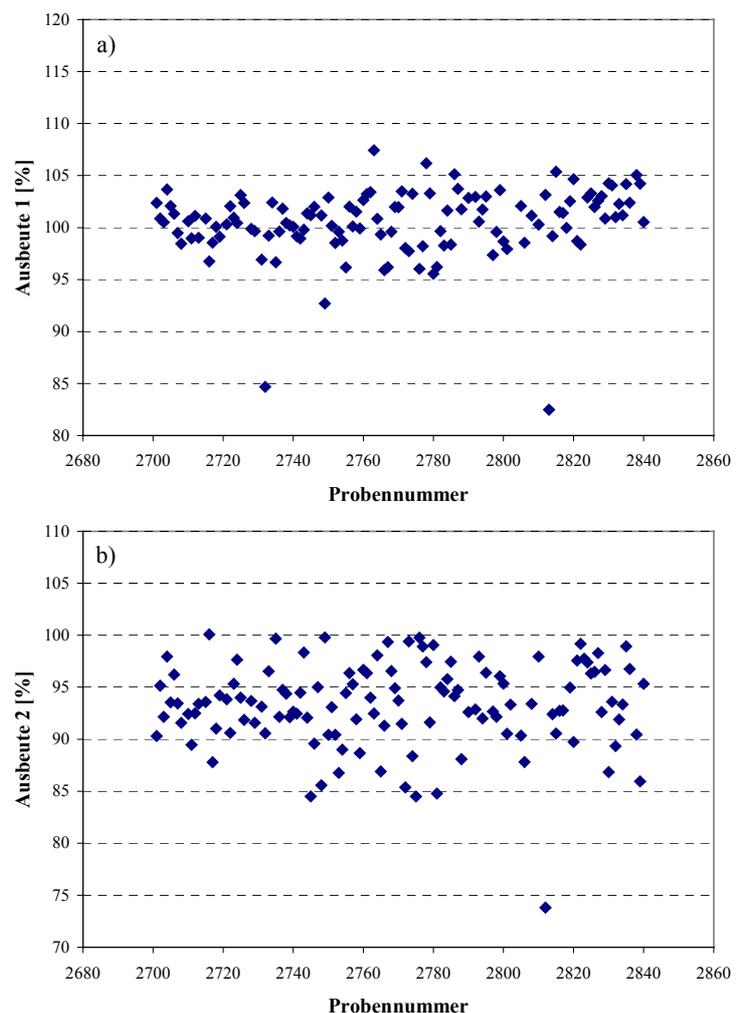


Abbildung 2.6: Ausbeute der Probenaufbereitung aller Proben der letzten 12 Monate. a) Ausbeute der beiden Anreicherungs-schritte; b) Ausbeute der Verbrennung unter der Annahme, dass 97 % einer der Flask entnommenen Probe in die Probenschleife expandieren.

² Hierbei ist allerdings kein Fehler durch die Änderung des Luftdrucks zwischen den beiden Wiegevorgängen berücksichtigt. Da diese aber innerhalb von ein bis zwei Stunden stattfinden, ist hier kein großer Fehler zu erwarten.

Die Bestimmung des zweiten Teils der Ausbeute gestaltet sich schwieriger. Zwar wird auch beim Einlassen der Probe in die Probenschleife die Flask vorher und hinterher gewogen, so dass man berechnen kann, wieviel Methan entnommen wurde. Die Zuleitungen der Flasks haben aber stellenweise sehr unterschiedliche Volumina, womit der Bruchteil des entnommenen Gases, der tatsächlich in die Probenschleife gelangt, variiert und etwa bei $(97 \pm 1) \%$ liegt. Abbildung 2.6b) zeigt die Ausbeute 2 unter der Annahme, dass 97 % des entnommenen Gases aufbereitet werden; sie liegt bei $(93 \pm 6) \%$. Die Fehler in der Bestimmung des Differenzgewichtes und der Konzentration gelten wie oben; bei der Berechnung der CO_2 -Menge muss mindestens ein Fehler von 1 % angenommen werden. Da einige Argumente dagegen sprechen, dass die Verluste in diesem Teil der Aufbereitung so groß sind, wie die nächsten beiden Abschnitte zeigen, ist ein systematischer Fehler, etwa bei der Bestimmung der CO_2 -Menge, sehr wahrscheinlich.

Verluste

Die meisten Transferschritte der Aufbereitung, wie die Anreicherungen über die Aktivkohlen, die Desorptionsphasen und der Transfer über Gaschromatographiesäule (GC) und Glasapparatur, laufen über Membranpumpen, deren Abluft man in Aluminium-Beuteln auffangen kann, um daran die Methankonzentration und damit eventuelle Verluste zu bestimmen. Auch die Reinigung der einzelnen Systeme (Aktivkohlen und GC) nach Aufbereitung einer Probe durch Erhitzen geschieht mit einem Trägergasfluss über eine Membranpumpe. Deren Abluft gibt Aufschluss über Methanverluste, die als Reste auf dem Absorptionsmaterial verbleiben. Der kritischste Schritt der ganzen Aufbereitung ist die erste Anreicherung an dem Adsorber (vergleiche hierzu auch den folgenden Abschnitt); dies zeigt sich bei der Desorption. Verluste beim Abblasen bewirken eine Fraktionierung; die Erfahrung zeigt, dass isotopisch schweres Methan zuerst desorbiert mit der Folge, dass die verbleibende Probe leichter wird. Da dieser Punkt so kritisch ist, wurde die Abluft beim Abblasen entsprechend oft analysiert. Die Verluste betragen im Mittel $(0.015 \pm 0.011) \mu\text{mol}$; dies ist weniger als 0.05 % der Probenmenge. Die Aktivkohle durchläuft allerdings einen Alterungsprozess: Je mehr Proben an einer Kohle angereichert worden sind, desto größer werden die Verluste bei der Desorption, was sich schließlich im Isotopenwert bemerkbar macht (siehe Standards).

Auch andere Anreicherungs-schritte wurden auf ihre Verluste getestet: Alle Prozesse im Zusammenhang mit der zweiten Anreicherung (die Anreicherung selbst, Spülphasen und Desorption) zeigen Verluste, die nicht oder nur kaum signifikant sind (in der Summe $< 0.1 \%$ der Sollmenge Methan), ebenso wie der Transfer über GC und Glasapparatur ($< 0.1 \%$). Auch die verbleibenden Reste in den einzelnen Systemen haben sich gegenüber früheren Abschätzungen kaum geändert: Die Reste im Adsorber betragen im Mittel etwa 0.25 %, in der kleinen Aktivkohle 0.35 % und im GC 0.1 %. Der gesamte nachgewiesene Verlust ist damit üblicherweise kleiner als 1 % der Sollmenge.

Standards

Als Standard für die Aufbereitung wurde sowohl ein synthetischer Standard als auch ein Luftstandard verwendet. Als synthetischer Standard dient der EG 96 D, der sowohl in der $\delta^{13}\text{C}$ - als auch in der δD -Isotopie relativ nahe bei den Luftproben liegt. Ursprünglich handelte es sich hierbei um Erdgas aus dem Heidelberger Gasnetz, das gereinigt und auf etwa 1 % verdünnt wurde. Dieses Gas hatte zwar bereits die gewünschte Kohlenstoffisotopie (ca. -50‰), der δD -Wert lag aber mit etwa -200‰ zu weit weg von atmosphärischem Methan (~ -80

‰). In Zusammenarbeit mit Thomas Marik, damals MPI für Chemie, Mainz, wurde dieser Standard daher mit reinem CH₃D angereichert. Der Standard befindet sich in einer 10-Liter-Hochdruckflasche und hat eine Konzentration von etwa 8900 ppm in N₂ 5.0, er kann also ohne Anreicherung aufbereitet werden. Die δD-Isotopie des Standards wurde mit Hilfe des TDLAS – als dieses noch am MPI für Chemie, Mainz, in Betrieb war – mit (-83.8 ± 2.1) ‰ bestimmt. Dieser Wert konnte nach Umzug des TDLAS nach Heidelberg eingeschränkt werden auf (-84.3 ± 1.3) ‰. Verdünnt man den EG 96 D, so kann man auch die Anreicherungsschritte der Methanaufbereitung überprüfen. In Ergänzung zu diesem synthetischen Standard wird auch Heidelberger Außenluft zur Überprüfung verwendet, die mit Hilfe eines Luftkompressors in eine 40-Liter-Druckflasche (200 bar) aus Aluminium transferiert wird. Eine solche Probe kann etwa 12-14 mal aufbereitet werden.

	$\delta^{13}\text{C}$ [‰]	n	$\delta\text{D}_{\text{MAT}}$ [‰]	n	$\delta\text{D}_{\text{TDLAS}}$ [‰]	n
EG 96 D B	-50.48 ± 0.04	10	-67.6 ± 4.4	8		
EG 96 D F	-50.47 ± 0.04	17	-76.8 ± 6.1	14	-83.0 ± 1.7	5
EG 96 D V	-50.50 ± 0.05	18	-82.0 ± 3.3	10	-83.9 ± 1.4	8
EG 96 D A	-50.39 ± 0.05	5	-83.3 ± 2.3	5	-82.0 ± 1.0	5

Tabelle 2.2: $\delta^{13}\text{C}$ -, $\delta\text{D}_{\text{MAT}}$ - und $\delta\text{D}_{\text{TDLAS}}$ -Ergebnisse des synthetischen Standards EG 96 D für Beutelproben (B), Flaskproben (F), Proben mit einer Anreicherung (V) und solche mit zwei Anreicherungen (A). Für die letzteren ist der Mittelwert angegeben für Proben aus dem Plateau (siehe Abbildung 2.7 und Text).

Da sich an dem Transfer einer Probe über GC und Glasapparatur nichts geändert hat im Rahmen der in Kapitel 2.2 beschriebenen Modifikation, können für diesen Teil der Aufbereitung zur Beschreibung der Güte auch frühere Ergebnisse herangezogen werden. Bevor die Proben auch am TDLAS gemessen und dazu aus der Aufbereitungslinie ausgekoppelt wurden, wurden hochkonzentrierte Proben/Standards nicht via Flask in die Probenschleife gegeben, sondern via Aluminiumbeutel. Erst danach wurden sie statt in Beuteln in Flasks abgefüllt und genau wie zuvor angereicherte Proben in die Probenschleife expandiert. So gibt es für den synthetischen Standard sowohl EG 96 D B(eutel)- als auch EG 96 D F(lask)-Proben. Auch die zweite Anreicherung hat sich für Proben (Standards) mittlerer Methankonzentration (~100 ppm), die keine erste Anreicherung benötigen, kaum geändert, sodass auch solche EG 96 D V(erdünnt)-Standards zum Vergleich angegeben werden. Tabelle 2.2 zeigt die Ergebnisse dieser Aufbereitungen. Nicht berücksichtigt sind Proben aus einer Phase, in der die Glasapparatur stark mit Wasser kontaminiert war; dies betrifft nur die $\delta\text{D}_{\text{MAT}}$ -Werte. EG 96 D B-, F- und V-Proben stimmen in ihrem $\delta^{13}\text{C}$ -Wert sehr gut überein mit (-50.48 ± 0.04) ‰, (-50.47 ± 0.04) ‰ bzw. (-50.50 ± 0.04) ‰. Auch die TDLAS-Werte von F- und V-Proben (für Beutelproben gibt es keine TDLAS-Messungen) weichen nur unwesentlich voneinander ab ((-83.0 ± 1.7) ‰ bzw. (-83.9 ± 1.4) ‰) und passen gut zu den direkten Messungen an der Standardflasche ((-84.3 ± 1.3) ‰). An den MAT-Deuterium-Messungen lässt sich sehr gut erkennen, dass die Glasapparatur bei den späteren Proben wesentlich besser konditioniert war: Die Beutelproben stammen fast ausschließlich aus dem Jahr 2000; mit Ausnahme der letzten drei wurden die Flaskproben im Jahr 2001 aufbereitet, während über die Hälfte der V-Proben in den Jahren 2002 und 2003 angereichert wurden.

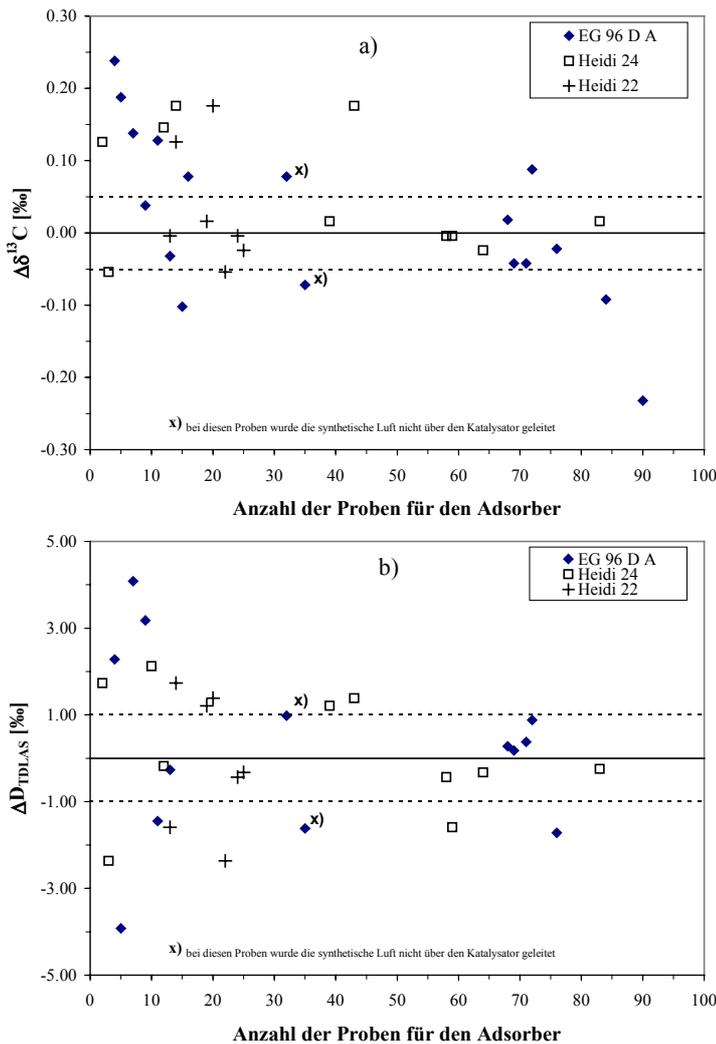


Abbildung 2.7: $\delta^{13}\text{C}$ - (oben) und δD_{TDLAS} -Isotopie (unten) von EG 96 D A und Heidi 24 als Differenz vom Mittelwert.

achtzigsten Probe. Dazwischen bildet sich annähernd ein Plateau (abgesehen von einer Heidi 24-Probe). Die Proben in diesem Plateau wurden auch zur Berechnung der Mittelwerte benutzt; für EG 96 D A ergibt sich $\delta^{13}\text{C} = (-50.39 \pm 0.05) \text{‰}$, $\delta D_{\text{MAT}} = (-83.3 \pm 2.3) \text{‰}$ bzw. $\delta D_{\text{TDLAS}} = (-82.0 \pm 1.0) \text{‰}$, für die Heidi 24 $\delta^{13}\text{C} = (-47.56 \pm 0.02) \text{‰}$ (ohne den Ausreißer), $\delta D_{\text{MAT}} = (-82.3 \pm 4.5) \text{‰}$ bzw. $\delta D_{\text{TDLAS}} = (-83.9 \pm 1.1) \text{‰}$. Bei den in Kapitel 4 vorgestellten Ergebnissen handelt es sich folgerichtig um Proben, die innerhalb des Plateaus liegen. Bemerkenswert ist, dass die zweifach angereicherten Proben im $\delta^{13}\text{C}$ knapp 0.1 ‰ schwerer sind als solche, die gar nicht oder nur einmal angereichert wurden (Tabelle 2.2). Eine am MPI Chemie, Mainz, verwendete Methanaufbereitungsanlage basierte auf dem gleichen Prinzip der zweifachen Anreicherung an Aktivkohle und zeigt einen ähnlichen Effekt von 0.12 ‰ [Bräunlich, 2000].

Als Differenz zwischen δD_{MAT} und δD_{TDLAS} ergibt sich für alle EG 96 D- und Heidi 24-Proben $(1.0 \pm 0.6) \text{‰}$ (Fehler des Mittelwerts, $n=33$). Für alle Neumayer-, Alert- und Nady- Proben, die sowohl am TDLAS als auch am MAT gemessen wurden, ergibt sich $\delta D_{\text{MAT}} - \delta D_{\text{TDLAS}} = (2.0 \pm 0.4) \text{‰}$ ($n=76$). Aufgrund dieser guten Übereinstimmung, wird – anders als

Wie bereits erwähnt, ist die erste Anreicherung an Aktivkohle äußerst kritisch. Zwar zeigte sich bereits bei früheren Untersuchungen, dass die Aktivkohle durch das ständige Erhitzen einem Alterungsprozess unterliegt, der dazu führt, dass sich die Desorptionszeit des Methans verkürzt und entsprechende Verluste beim Abblasen die verbleibende Probe isotopisch leichter machen. Da Neubefüllungen der Adsorber aber meist mit Testphasen der Aufbereitung zusammenfielen, blieb ein ausgeprägter Einlaufeffekt der Aktivkohle lange unerkant. Abbildung 2.7 zeigt für die beiden Standards EG 96 D A und Heidi 24 die Isotopenmessungen in Abhängigkeit des Alters der Kohle, also der Anzahl der bereits an der Kohle aufbereiteten Proben, im oberen Teil $\delta^{13}\text{C}$, in unteren δD_{TDLAS} (die Streuung der δD_{MAT} -Messungen ist zu groß, um hier einen Effekt zu sehen). Zusätzlich sind auch die Ergebnisse der Heidi 22 aus der Testphase der gültigen Aufbereitungsprozedur aufgetragen. Angegeben sind die Differenzen zu einem Mittelwert (s.u.). Man erkennt deutlich, dass die ersten zehn bis zwanzig Proben sehr stark streuen und ausgehend von tendenziell schweren Werten einlaufen. Auf der anderen Seite sieht man den vorher genannten Effekt alter Kohle etwa ab der

bei früheren Arbeiten [Marik, 1998; Poß, 1998], als die Kühlfallen der Glasapparatur weniger gut konditioniert waren – keine Korrektur des δD_{MAT} – Wertes durchgeführt.

Doppelproben

Neben den beschriebenen Standards bieten auch Doppelproben die Möglichkeit, die Reproduzierbarkeit der Aufbereitung zu überprüfen. Im Laufe des vergangenen Jahres wurden verschiedene Proben der Stationen Neumayer und Alert, sowie alle Proben des Nadym-Tagesganges doppelt gemessen. Im Mittel ergab sich für diese Proben eine Differenz zwischen beiden Messungen von $(0.04 \pm 0.04) \text{‰}$ ($n=17$) für $\delta^{13}\text{C}$; $(2.9 \pm 3.6) \text{‰}$ ($n=16$) für δD_{MAT} und $(1.1 \pm 1.2) \text{‰}$ ($n=16$) für δD_{TDLAS} . Diese Werte entsprechen den Standardabweichungen von EG 96 D A und Heidi 24, wobei der δD_{MAT} – Wert der Heidi 24 eine größere Streuung zeigt.

Auf Grund der Reproduzierbarkeit der Standards und der Doppelproben wird für die $\delta^{13}\text{C}$ -Messungen der Proben ein mittlerer Fehler von 0.04‰ und für die δD_{MAT} -Messungen ein mittlerer Fehler von 3.5‰ angenommen. Für die δD_{TDLAS} -Messungen wird der Fehler der Einzelmessung (d.i. die Standardabweichung bei 30 Absorptionsspektren, die bei einer Messung durchgeführt werden) angegeben. Dieser liegt wie die Fehler bei Standards und Doppelproben bei etwa 1‰ .

2.5.2 Anbindung an frühere Zeitreihe

Ein Problem dieser Arbeit war die Anbindung der im letzten Jahr gemessenen Proben an die bestehenden Zeitreihen von Marik [1998], der die Proben mit einer Vorgänger-Apparatur der jetzigen Anlage aufbereitet hat. Marik hat als Standard, der über beide Anreicherungsschritte geht, neben den Heidi-Luftproben (von denen nur wenige Proben aufbereitet werden können) einen synthetischen Standard (EG 94) verwendet, der mit 0.11‰ eine große Streuung im $\delta^{13}\text{C-CH}_4$ zeigte; daher wurde auf die Messung dieses Standards im Rahmen der Arbeit (zunächst) verzichtet. Der Mangel eines gut bestimmten, gemeinsamen Standards macht jedoch eine Anbindung der neuen Messungen an die früheren schwierig. Eine Alternative, um eventuelle Offsets zwischen den beiden Apparaturen zu quantifizieren, und die hier gewählt wurde, bietet die Neumayer-Zeitreihe. Erstens gibt es von den Neumayer-Proben noch archivierte Gasflaschen, die einen Überlapp zu den bisherigen Messungen ermöglichen. Zweitens sind die Variationen im Jahresgang so klein und regelmäßig, dass sich systematische Effekte an diesen Proben sehr gut nachweisen lassen. Allerdings war es im Rahmen der vorliegenden Arbeit noch nicht möglich, diese Anbindung befriedigend herzustellen, da die Priorität – insbesondere für $\delta D\text{-CH}_4$ – zunächst auf der Messung eines in sich konsistenten Datensatzes lag. Wie in Kapitel 4.1 zu sehen, scheint es einen kleinen Offset zwischen den beiden $\delta^{13}\text{C}$ -Datensätzen zu geben ($\Delta\delta^{13}\text{C} \leq 0.1\text{‰}$); da der Überlapp aber noch nicht ausreichend ist, muss die Frage nach der Größe dieses Offsets vorerst offen bleiben.

Für die δD -Messungen gilt, dass die mittlere Differenz zwischen an beiden Systemen (TDLAS und MAT) gemessenen Proben des letzten Jahres zwar systematisch ist, aber innerhalb der Einzelfehler liegt. Die am TDLAS verwendeten Standards und damit die TDLAS-Messungen sind mit Hilfe von Primärstandards, die an der Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Hannover, kalibriert wurden, an die SMOW-Skala angebunden. Die Anbindung der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten δD -Messungen zu früheren Aufbereitungen [Marik, 1998] gestaltet sich ebenfalls schwierig (vgl. Kapitel 4.1). Marik hat für seine δD -Messungen eine Korrektur der Wasserkontamination durchgeführt.

Die Proben wurden mit einer Vorgängerapparatur der aktuellen Anlage aufbereitet, deren nicht beheizbare Glasapparatur eine große Oberfläche hatte, mit entsprechend beträchtlichen Kontaminationen der Wasserproben. Diese korrigierte Marik mit Hilfe von H₂O- und hochkonzentrierten CH₄-Standards. Erstere gab er direkt in die Glasapparatur, um sie wie eine normale Probe zurückzufrieren. Die δD -Werte seiner Methanstandards wurden am TDLAS, als dieses noch am MPI Chemie, Mainz, in Betrieb war, kalibriert. Beide Methoden zusammen gaben ihm einen funktionalen Zusammenhang zwischen Sollwert und Abweichung über einen großen Isotopenbereich (-350 ‰ bis +20 ‰). Die Korrekturen betragen bis zu ± 20 ‰; für Atmosphärenproben lag die Korrektur bei etwa 5.5 ‰. Dieser Datensatz wird ebenfalls (zunächst) nicht an die neuen Messungen angepasst.

Eine Besonderheit stellen die Messungen der Erdgas- und Gashydrat-Proben dar (vgl. Kapitel 4.2). Als diese Proben aufbereitet wurden, bestand noch nicht die Möglichkeit, sie am TDLAS zu messen. Zur Überprüfung der Messung dieser in ihrem δD stark abgereicherten Proben, wurde ein hochkonzentrierter CH₄-Standard (EG 95) aufbereitet, der eine ähnlich Isotopie aufweist wie die Proben (-204 ‰, ebenfalls am TDLAS kalibriert). Die δD -Messung dieses Standards zeigte eine größere Abweichung vom Sollwert in der Größenordnung von (10-15) ‰. Der Grund dieser Kontamination liegt möglicherweise darin, dass der Standard (und die Proben) derart abgereichert ist, oder darin, dass die Glasapparatur noch nicht in einem gut konditionierten Zustand war. Auf jeden Fall wurden diese Proben, im Gegensatz zu den Luftproben, entsprechend der Abweichung des in der gleichen Zeit aufbereiteten EG 95 korrigiert.

2.5.3 Intercomparison

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Intercomparison mit dem Max Planck Institut für Chemie, Mainz, und dem National Institute of Water and Atmospheric Research, Neuseeland, durchgeführt. Um die einzelnen Massenspektrometer miteinander zu vergleichen, wurden hierzu zunächst die Heidelberger CO₂-Standards, abgefüllt in Glasampullen, in den drei Labors gemessen; die Ergebnisse sind in Tabelle 2.3 aufgelistet. Für den Vergleich von $\delta^{13}C$ -Messungen an atmosphärischen Methanproben zwischen diesen Labors ist die Differenz des $\delta^{13}C$ -Wertes des leichten Reinst-CO₂ relevant; es gilt MPI-IUP = (0.073 \pm 0.023) ‰ bzw. NIWA-IUP = (0.055 \pm 0.013) ‰.

	IUP Heidelberg	MPI Mainz	NIWA	
$\delta^{13}C$	Reinst-CO ₂	-50.420 \pm 0.010	-50.347 \pm 0.013	-50.365 \pm 0.003
	Oberlahnstein	-4.390 \pm 0.010	-4.332 \pm 0.005	-4.460 \pm 0.004
	Pflanzenstandard	-24.990 \pm 0.010	-24.8945 \pm 0.016	-24.980 \pm 0.004
$\delta^{18}O$	Reinst-CO ₂	-34.64 \pm 0.060	-34.3695 \pm 0.006	-34.352 \pm 0.004
	Oberlahnstein	-9.73 \pm 0.060	-9.711 \pm 0.037	-9.709 \pm 0.005
	Pflanzenstandard	-21.96 \pm 0.060	-21.774 \pm 0.004	-21.842 \pm 0.006

Tabelle 2.3: Vergleichsmessungen der Massenspektrometer an Hand der Heidelberger CO₂-Standards.

Bereits früher wurde mit dem MPI Chemie eine Intercomparison von hochkonzentrierten Methanstandards (EG 95 und Staighof) durchgeführt. Hier betrug die Differenz MPI-IUP 0.09 ‰ bzw. 0.06 ‰. Es scheint, dass diese Differenz nicht auf die Aufbereitung der

Methanprobe, sondern auf die Messung am Massenspektrometer zurückgeht. Entscheidend für die Vergleichbarkeit von atmosphärischen Messungen ist aber v.a. eine Intercomparison mit atmosphärischen Proben. Daher wurde zwischen den drei Labors eine solche Vergleichsmessung mit 26-Liter-Aluminiumtanks gestartet, die in Neuseeland gefüllt und gemessen wurden. Allerdings hat das MPI Mainz inzwischen sein Methanisotopen-Programm eingestellt und diese Proben nicht mehr analysiert. Tabelle 2.4 zeigt also die Messungen von NIWA und IUP an drei Proben mit unterschiedlicher Konzentration. Da NIWA keine δD -Messungen durchführt, sind neben den Methankonzentrationen nur die $\delta^{13}C$ -Ergebnisse angegeben. Die Konzentrationsmessungen zeigen sehr gute Übereinstimmung mit einer Differenz von 1.5 ppb bis -5.1 ppb (NIWA-IUP). Auch die $\delta^{13}C$ -Messungen stimmen gut überein. Die Differenz beträgt im Mittel (0.04 ± 0.04) ‰. Diese Abweichung entspricht etwa der Differenz, die sich aus dem Vergleich der Massenspektrometer der beiden Labors ergibt. Solche Intercomparisons sind notwendig, um die atmosphärischen Methanisotopen-Messungen verschiedener Labors vergleichen zu können. Die Fortführung dieser Vergleichsmessung und die eventuelle Ausdehnung auf weitere Labors ist wünschenswert, um eine bessere Statistik zu bekommen und die Differenz der Labors weiter zu beobachten.

Tabelle 2.4:
Vergleichsmessungen
zwischen NIWA und
IUP an großvolumigen
Luftproben.

	CH ₄ [ppb NOAA]		$\delta^{13}C$ [‰]	
	NIWA	IUP	NIWA	IUP
NewZ 1	1720.3 ± 1.8	1721.8 ± 2.5	-47.19 ± 0.02	-47.25 ± 0.04
NewZ 2	1712.0 ± 1.8	1706.9 ± 2.1	-47.12 ± 0.02	-47.11 ± 0.03
NewZ 3	1758.6 ± 1.7	1755.4 ± 1.5	-47.44 ± 0.04	-47.50 ± 0.03

*Methan nimmt ab, nicht zu bestreiten,
zumindest in den hohen Breiten.
Die Frage ist wo?
Drum muss man also
Auf Trajektorien rückwärts reiten!*

3 Trajektoriengestützte Bestimmung von Methanflüssen nördlicher Breiten

Ein Schwerpunkt der Arbeit liegt auf der Abschätzung von Methanquellflüssen nördlicher Breiten. Für anthropogene Quellen basieren Abschätzungen von Spurenstoffflüssen – wie z.B. die in Kapitel 3.4 beschriebene EDGAR-Datenbank [Olivier, 2001 a-c] – meist auf Statistiken, etwa über Energieverbrauch pro Einwohner oder die Anzahl der Wiederkäuer pro Fläche. Direkte Messungen von Methanflüssen z.B. aus natürlichen Feuchtgebieten oder Reisfeldern sind oft lokal begrenzt. Über direkte Flussmessungen mit sogenannten „Flux Chambers“ können solche Quellen nur punktuell untersucht werden, aber auch die Eddy-Flux-Methode, bei der vertikale Flüsse mit Hilfe von Messungen der Fluktuation der Konzentration in der bodennahen Luftschicht und der vertikalen Windgeschwindigkeit an einem Turm in einem Quellgebiet berechnet werden, hat nur ein eingeschränktes Einzugsgebiet. Auf Grund der räumlichen und zeitlichen Variabilität der Quellen ist eine Extrapolation solcher lokalen Messungen auf die regionale oder gar globale Skala problematisch.

Ziel war es daher, ein regionales Modell zu entwickeln, das ein größeres Einzugsgebiet untersucht. Ausgangspunkt ist die atmosphärische Messung verschiedener Spurenstoffe an einer Station, die im Einzugsbereich des Quellgebietes liegt. Man analysiert hierzu die Konzentrationsüberhöhungen dieser Stoffe über einem Backgroundsignal, sogenannte Events, die von den Quellemissionen stammen. Mit Hilfe rückwärts gerechneter Luftmassenwege (Rückwärts-Trajektorien) kann der Einzugsbereich dieser Station zu Zeiten solcher Events identifiziert werden. Das Problem solcher Ansätze ist allerdings die konkrete Berechnung der Emissionen in diesen Gebieten. Die Lösung bietet ein Tracer; das ist ein Spurenstoff, dessen Konzentration ebenfalls an der Station gemessen wird, und dessen Emissionen in dem betrachteten Quellgebiet bekannt sind oder zumindest besser bestimmt, als diejenigen des zu untersuchenden Spurenstoffs. Der Tracer wird benutzt, um den Einfluss unbekannter, für beide Stoffe gleiche Prozesse auf dem Weg von der Quelle zur Messstation – im Wesentlichen Verdünnung der Konzentration durch vertikale und horizontale Mischungsvorgänge – herauszurechnen. Dies stellt zwei wesentliche Forderungen an den Tracer: Erstens muss die Quellverteilung ähnlich derjenigen des zu untersuchenden Spurenstoffs sein und zweitens darf der Tracer auf dem Weg zur Station keine nennenswerte Senke besitzen, oder sie muss – wie beim radioaktiven Zerfall – genau bekannt sein. Glatzel-Mattheier [1997] entwickelte ein solches Modell, mit dessen Hilfe er Methanflüsse im Einzugsgebiet Heidelbergs (49°24'N, 8°42'E, 116 m ü.N.N.) abschätzte. Als Tracer verwendete er das radioaktive Edelgas ^{222}Rn (Halbwertszeit 3.8 Tage), ein Zerfallsprodukt der ^{238}U -Reihe, dessen einzige Quelle der Boden ist. Die Exhalationsrate von ^{222}Rn aus

kontinentalen Böden ist relativ homogen. [Glatzel-Mattheier, 1997 und dort zitierte Arbeiten; Levin et al., 1999].

Die ursprünglich für diese Arbeit geplante Übertragung dieses Modells auf die Station Alert führte in mehrerer Hinsicht zu Problemen. Die für einen Tracer-Ansatz benötigten Events treten an der Station Alert nur in den Wintermonaten auf. Die arktische Zirkulation wird durch stabile Systeme von Hoch- und Tiefdruckgebieten kontrolliert: Im Sommer schränkt ein Hochdruckgebiet über dem Nordpol den Luftmassenaustausch mit niedrigeren Breiten und somit den direkten Einfluss von Quellen ein. Im Winter dagegen bestimmt ein System aus vier Druckgebieten die arktische Meteorologie. Zusammen mit einer ausgeprägten Schichtungsstabilität sorgt es für einen schnellen Transport von kontinentalen Luftmassen (Europa, Asien und Nordamerika) in hohe Breiten [Worthy et al., 1994, 1999a]. Aber selbst im Winter sind die ^{222}Rn -Events sehr klein [Levin und Poß, 2003], sodass eine gute Korrelation mit der Methanüberhöhung, wie sie für den Ansatz nötig ist, nicht gegeben ist. Zudem liegen keine genauen Kenntnisse über die Exhalationsraten von ^{222}Rn in Sibirien v.a. für die Wintermonate, wenn der Boden gefroren ist, vor. Ein weiteres Problem bringt die unterschiedliche Lage der Stationen mit sich: Heidelberg ist eine kontinentale Station, die unmittelbar von Quellen beeinflusst ist. Die Luftmassen kommen auf Grund der vorherrschenden Westwinddrift sehr oft vom Atlantischen Ozean über den Kontinent; sie nehmen also – ausgehend von maritimem Background – Spurenstoffe über Westeuropa auf, deren Signal man dann in Heidelberg misst. Alert dagegen liegt weit entfernt von Quellgebieten. Die Wege der Luftmassen, die über Quellgebiete wie dem Eurasischen Kontinent streichen, führen danach über einige tausend Kilometer quellfreies Gebiet, bis sie in Alert ankommen. Da ^{222}Rn auf dem Weg nach Alert großenteils radioaktiv zerfällt, sind auch deshalb die Rn-Events oft sehr klein.

Dies waren die Gründe, einen anderen Modellansatz zu verfolgen. In einer ersten Studie hat Schmidt [2001] ein solches Modell entwickelt. Als Tracer verwendete sie Kohlendioxid, dessen kurzzeitige Konzentrationsschwankungen in Alert während des gesamten Winters eine ausgesprochen gute Korrelation mit denjenigen des Methans zeigen. Die Quellstärken von CO_2 , die in dieses Modell eingehen, setzen sich aus einem biogenen und einem anthropogenen Teil zusammen. Schmidt verwendete für die Biosphärenflüsse Modellrechnungen des TURC-Modells [Ruimy et al., 1996] (siehe Kapitel 3.3.3). In den Wintermonaten sind die biogenen Nettoflüsse in den betrachteten Gebieten positiv, also von der Biosphäre in die Atmosphäre. Den anthropogenen CO_2 -Fluss hat Schmidt der EDGAR-Datenbank entnommen [Olivier et al., 2001a-c] (siehe Kapitel 3.4). In dem Modell von Schmidt ist die Nordhemisphäre entlang von Längengraden in sechs Sektoren eingeteilt (Alaska, Kanada, Atlantik, Europa, Russland und Sibirien). Jede Trajektorie – es standen nur solche, die fünf Tage zurück gerechnet sind, zur Verfügung – wurde einem Sektor zugeordnet, wenn sie sich in diesem, und nur in diesem, bewegte; ansonsten wurde sie ausgesondert. Alle Trajektorien eines Monats wurden auf diese Weise einem der Sektoren zugeordnet. Aus allen zu den Ankunftszeiten der Trajektorien in Alert korrespondierenden CH_4 - und CO_2 -Konzentrationsüberhöhungen wurde je Sektor für jeden Monat eine mittlere Korrelation zwischen Methan und Kohlendioxid berechnet. Für diese Vorgehensweise ergeben sich zwei wesentliche Kritikpunkte: Erstens wurden bei der Selektion der Trajektorien in Sektoren sehr viele ausgesondert; die Zuordnung war zudem nicht sehr eindeutig, da viele der Trajektorien sich nur über dem Ozean bewegen und gar nicht bis zum Kontinent reichen. Inzwischen stehen allerdings Trajektorien zur Verfügung, die zehn Tage zurück gerechnet sind. Das zweite Problem lag in der Art der Mittelung. Durch das Zusammenfassen aller Events eines Monats geht die spezifische Information der einzelnen Events verloren. Dies geschieht zudem auf Kosten der Güte der Korrelation.

Daher wurde im Rahmen dieser Arbeit ein neues Modell entwickelt. Es ist eine wesentliche Weiterentwicklung des Potential Source Contribution Function (PSCF)-Modells [Cheng et al., 1993]. Das PSCF-Modell basiert ebenfalls auf atmosphärischen Messungen eines Spurenstoffs und gerechneten Rückwärts-Trajektorien. Anhand derer werden potenzielle Quellgebiete identifiziert (siehe Kapitel 3.5). Der Fortschritt des hier vorgestellten OTTER-Modells (Observation, Trajectory and Tracer based Emission Rates) besteht in der Hinzunahme eines Tracers, der es ermöglicht, Quellflüsse abzuschätzen. Wie in dem Modell von Schmidt [2001] wird CO_2 als Tracer verwendet. OTTER ruht also auf drei Säulen: Den Konzentrationsmessungen in Alert, den aus meteorologischen Messungen berechneten Trajektorien sowie einer als hinreichend bekannt vorausgesetzten CO_2 -Quellverteilung. Bevor in Kapitel 3.5 das Modell detailliert beschrieben wird, soll im Folgenden auf diese drei Eingangsgrößen eingegangen werden.

3.1 Kontinuierliche CH_4 - und CO_2 -Zeitreihen in Alert

3.1.1 Messungen

Wie bereits in Kapitel 2 erwähnt, misst der Meteorological Service of Canada (MSC, ehemals Atmospheric Environment Service) seit Ende 1987 an der Station Alert kontinuierlich die atmosphärische CH_4 -Konzentration und seit Anfang 1987 die atmosphärische CO_2 -Konzentration (verlässliche Daten sind seit Januar 1988 vorhanden) [Worthy et al., 1999b; Higuchi et al., 1999]. In den ersten Jahren wurde Kohlendioxid mit einem Ultramat III (Siemens) gemessen; im November 1999 wurde der Ultramat durch einen LICOR 6251 ersetzt [Worthy, persönliche Mitteilung, 2003]. Beide Geräte messen Kohlendioxid über Infrarotabsorptionsspektroskopie. Methan wird gaschromatographisch mit einem HP-5890 über einen Flammenionisationsdetektor (FID) gemessen.

Abbildung 3.1 zeigt exemplarisch die CO_2 - und CH_4 -Stundenmittelwerte des Winters 1998/1999 (November-März, im Folgenden meist kurz Winter 98/99). Zusätzlich ist für beide Spurenstoffe ein gemittelttes Backgroundsignal zwischen 53.1°N bis 90°N eingetragen. Dieses basiert auf den Daten des Cooperative Atmospheric Data Integration Project GLOBALVIEW. In GLOBALVIEW werden die CH_4 - und CO_2 -Konzentrationsmessungen des NOAA/CMDL-Netzwerkes (siehe Kapitel 1) und anderer Messnetze zusammengefasst, geglättet und auf breitenabhängige Mittelwerte interpoliert bzw. extrapoliert. Die Daten stehen in einer zeitlichen Auflösung von einer Woche und einer Breitengradauflösung von 0.05 (Sinus des Breitengrades) zur Verfügung und sind via FTP zugänglich (<ftp.cmdl.noaa.gov>). Für die in Abbildung 3.1 aufgetragenen Hintergrundkonzentrationen wurden die Daten zwischen 53.1°N ($\text{Sinus}(53.1^\circ) = 0.8$) und 90°N ($\text{Sinus}(90^\circ) = 1$) entsprechend des Sinus gewichtet und mit einer harmonischen Funktion [Thoning et al., 1989] gefittet. Diese Fits hat bereits Schmidt [2001] in ihrem Modell benutzt, sie wurden ihr von Dlugokencky [persönliche Mitteilung, 2001] zur Verfügung gestellt. Da das Modell Trajektorien verwendet, die zehn Tage zurück gehen, und damit die aktuellen Messungen in Alert mit entsprechenden Hintergrundkonzentrationen verglichen werden müssen, sind diese um zehn Tage geschiftet.

In Abbildung 3.1 fallen verschiedene Dinge auf: Während des ganzen Winters treten starke Konzentrationsüberhöhungen über Background (Events) auf (bis zu $\Delta\text{CO}_2=8.5$ ppm bzw. $\Delta\text{CH}_4=10$ ppb peak-to-peak), die einige Stunden bis mehrere Tagen andauern. Wie bereits

angesprochen, sorgen eine stabile Schichtung (Inversion) und große Windgeschwindigkeiten dafür, dass innerhalb weniger Tage Luft aus großer Entfernung an die Station Alert transportiert werden kann. War diese Luft in den Tagen zuvor über Quellgebieten wie dem eurasischen Kontinent oder Nordamerika, so misst man in Alert solche ausgeprägten Events, wie sie in Abbildung 3.1 zu erkennen sind. Desweiteren fällt die starke Korrelation zwischen Methan und Kohlendioxid auf. Diese lässt darauf schließen, dass neben den meteorologischen Parametern wie Inversions-Mischungshöhe und laterale Verdünnung auch die Quellverteilung für beide Spurenstoffe in ihrer Relation zueinander annähernd gleich sein muss, zumindest aus der Distanz von Alert betrachtet. Die enorm gute Korrelation legt die Idee nahe, CO_2 als Tracer für die Abschätzung von CH_4 -Quellflüssen zu benutzen. Ein letzter Punkt betrifft die Background-Kurve: Diese liegt immer wieder über den in Alert gemessenen Werten, was daran liegt, dass Alert selbst eine Reinluftstation ist. Da sie weit entfernt von allen Quellgebieten liegt, bilden ihre minimalen Konzentrationen – wenn die Station also nicht unter direktem Quelleinfluss steht – ebenfalls ein perfektes Hintergrundsignal für die nördliche Nordhemisphäre.

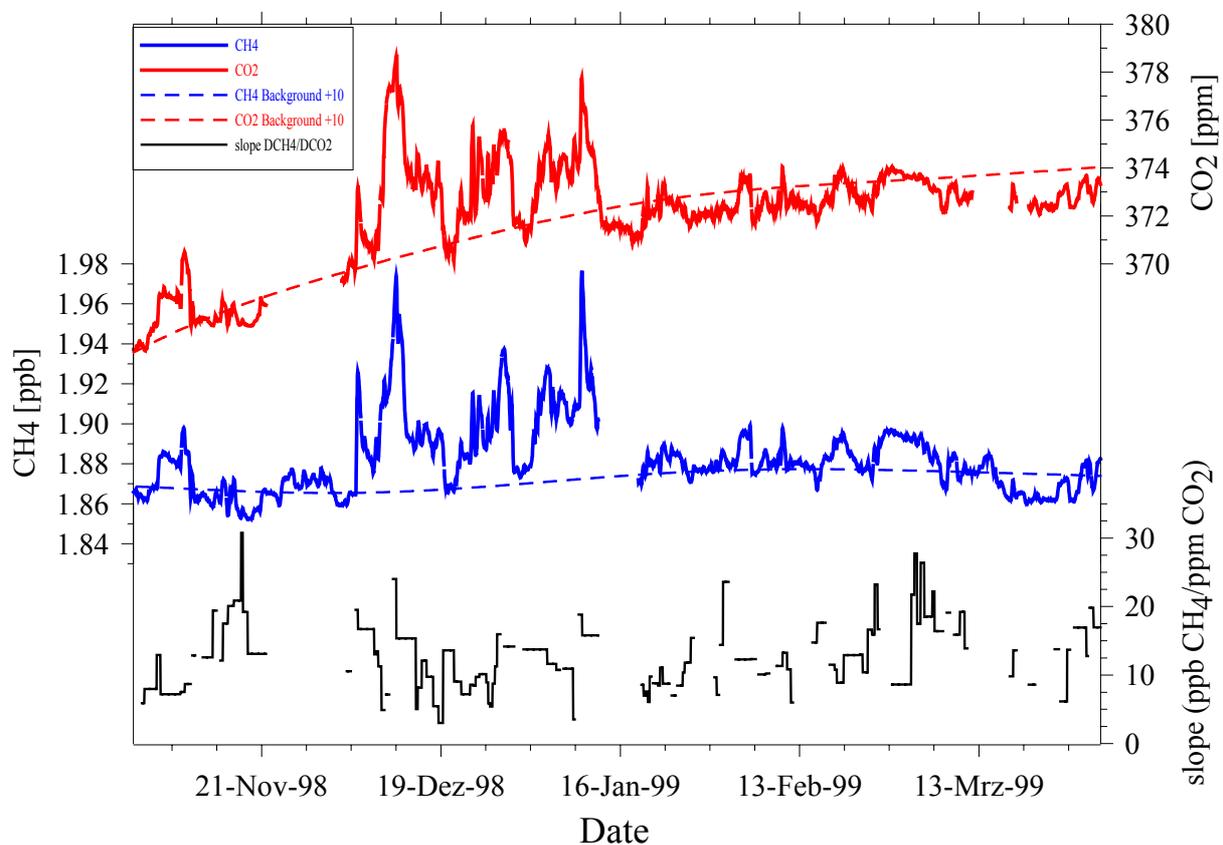


Abbildung 3.1 CO_2 - und CH_4 - Konzentrationen im Winter 1998/1999 (November bis März) an der Station Alert (durchgezogene Linien) und gemittelte, um zehn Tage nach vorn geschiftete Backgroundkonzentrationen (gestrichelte Linien). Unten sind die korrespondierenden $\Delta\text{CH}_4/\Delta\text{CO}_2$ -Verhältnisse (Erhöhungen gegenüber Background), also die Steigungen der jeweiligen Korrelationsgeraden bei Auftragung von ΔCH_4 gegen ΔCO_2 , gezeigt. Zum Verfahren der Bestimmung der $\Delta\text{CH}_4/\Delta\text{CO}_2$ -Verhältnisse vergleiche Kapitel 3.1.2.

3.1.2 Analyse der Events

Die grundlegende Gleichung für den dem Modell zugrunde liegenden Tracer-Ansatz ist eine Variante der Kontinuitätsgleichung:

$$(3-1) \quad \frac{\Delta c_i}{\Delta t} \cdot H = j_i$$

Hierbei bezeichnet Δc die Konzentrationsänderung im Zeitintervall Δt ; im vorliegenden Fall ist dies die Differenz zwischen in Alert gemessener Konzentration und Backgroundwert von vor 10 Tagen. j_i ist der Fluss des Spurenstoffs i in die atmosphärische Mischungsschicht der Höhe H . Für zwei Gase (hier CH_4 und CO_2), die eine ähnliche Quellverteilung haben, die auf ihrem Weg von der Quelle zur Messstation keine nennenswerten (weiteren) Quellen oder Senken besitzen und die zudem die gleiche Verdünnung – etwa über die (gemeinsame) turbulente Mischung – erfahren, ergibt sich dann durch Division die folgende Gleichung:

$$(3-2) \quad \frac{\Delta c_{\text{CH}_4}}{\Delta c_{\text{CO}_2}} = \frac{j_{\text{CH}_4}}{j_{\text{CO}_2}}$$

Unter den genannten Annahmen stimmt das Verhältnis der Konzentrationsdifferenzen dann mit demjenigen der entsprechenden Quellflüsse überein. Eine detailliertere Betrachtung dieses Ansatzes und seiner speziellen Anwendung folgt in Kapitel 3.5.

Im Weiteren soll beschrieben werden, wie jedem Zeitpunkt (d.i. stündlich) ein Verhältnis der Konzentrationsänderungen $\Delta\text{CH}_4/\Delta\text{CO}_2$ zugeordnet wird. Abbildung 3.2 zeigt auf der linken Seite einen Ausschnitt der in Abbildung 3.1 gezeigten Records, rechts ist für die entsprechenden Datenpunkte ΔCH_4 gegen ΔCO_2 aufgetragen. Die offensichtlich sehr gute Korrelation von Abbildung 3.1 spiegelt sich im R^2 wider, in diesem Fall beträgt es 0.99. Es

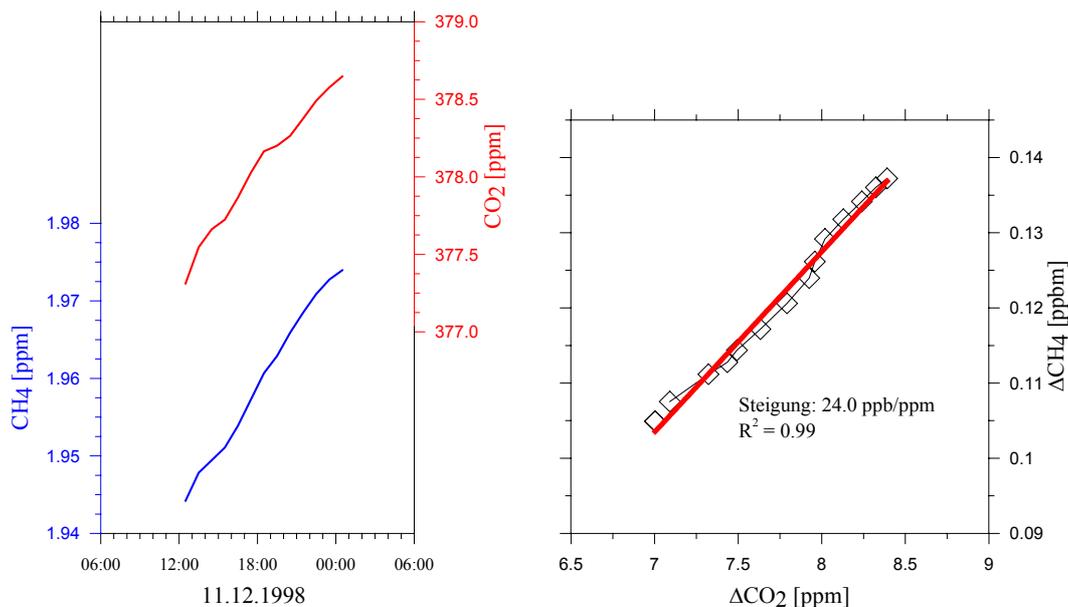


Abbildung 3.2 Beispiel für die Analyse des in Abbildung 3.1 gezeigten Datensatzes: Links ein Ausschnitt (CH_4 und CO_2) der Konzentrationszeitreihen: Scheitel des Events um den 11.12.1998, rechts ist ΔCH_4 gegen ΔCO_2 aufgetragen und korreliert.

ergibt sich hier eine Steigung von 24.0 ppb CH₄/ppm CO₂, die jetzt jedem der ihr zugrundeliegenden (Zeit-)Punkte zugeordnet wird. Derart wurde mit dem gesamten Datensatz der Winter 1987/1988 bis 1998/1999 verfahren. Hierbei wurden nur Events betrachtet, deren Korrelation $R^2 \geq 0.7$ ist, und die aus mehr als sechs Punkten (also ≥ 6 Stunden) bestehen. Ist eines der beiden Kriterien nicht erfüllt, oder ergibt die Korrelation eine negative Steigung (was nur selten vorkommt), so wird keine Steigung definiert. Entsprechende Zeiträume fließen nicht weiter in das Modell ein, da in solchen Fällen keine gesicherte Aussage über ein definiertes ΔCH_4 -zu- ΔCO_2 -Verhältnis möglich ist. Abbildung 3.1 zeigt im unteren Teil die für die einzelnen Events ermittelten Steigungen im Winter 1998/1999. Neben diesen werden weitere Zusatzinformationen wie Dauer des Ereignisses und Differenzen zwischen Maxima und Minima ermittelt, um später ggf. Einschränkungen vornehmen und damit differenziertere Analysen durchführen zu können. Es wird außerdem unterschieden, ob es sich um ansteigende oder abfallende Spurenstoffkonzentrationen handelt.

Abbildung 3.3 zeigt eine Zusammenfassung der Analysen aller Events der Winter 87/88 bis 98/99. Aufgetragen sind die Mittelwerte aller Teilevents, die zwölf Stunden oder länger andauerten. Die Selektion der längeren Events soll verhindern, dass kurzzeitige Ereignisse, wie etwa lokale Einflüsse oder instrumentenbedingte „Ausreisser“, mit berücksichtigt werden. Der Vergleich der Mittelwerte bei Berücksichtigung aller Events (zwischen 31 und 71 pro Winter, unterschieden nach Anstieg und Abfall) mit denjenigen, in deren Berechnung nur Anstiege eingehen (zwischen 14 und 37 pro Winter), zeigt keinen signifikanten Unterschied. In der Abbildung sind außerdem Analysen von Worthy et al. [2003] eingetragen, die er am gleichen Datensatz mit einer etwas anderen Methode durchgeführt hat: Worthy berechnet die Verhältnisse von $\Delta\text{CH}_4/\Delta\text{CO}_2$ anhand nur der Amplituden der Events, also aus den Differenzen der Maxima und der dazugehörigen Minima; letztere bestimmt er aus den Konzentrationswerten vor einem solchem Event. Er wertete alle Events eines Winters aus (von November-März, zwischen 25 und 43 pro Winter). Bis auf wenige Ausnahmen stimmen seine Ergebnisse mit den hier präsentierten $\Delta\text{CH}_4/\Delta\text{CO}_2$ -Verhältnissen sehr gut überein. Zur weiteren Verwendung in der Kombination mit Trajektorien werden allerdings die mit der zeitlich höher aufgelösten, an der Güte des R^2 orientierten Methode der Korrelation gewonnenen Verhältnisse herangezogen.

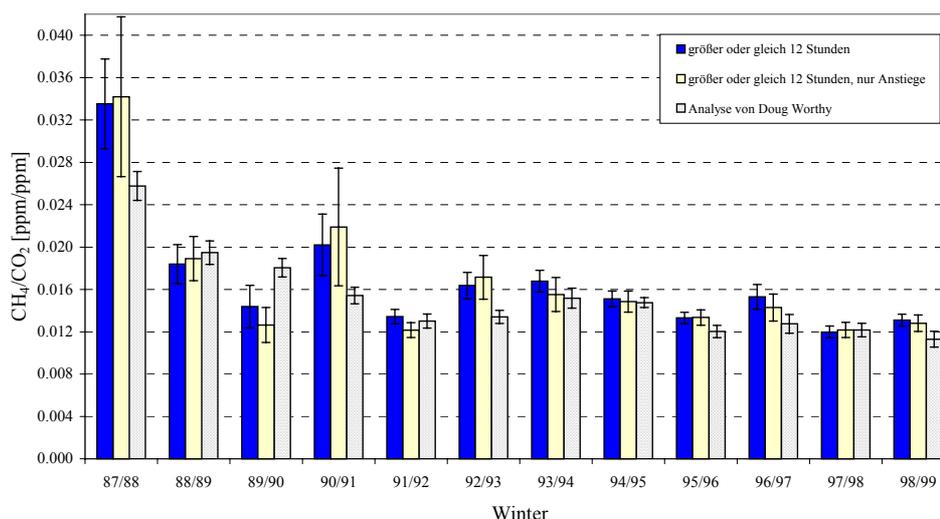


Abbildung 3.3 Winter-Mittelwerte (November-März) der $\Delta\text{CH}_4/\Delta\text{CO}_2$ -Verhältnisse aufgetragen gegen die Zeit (1987/1988 bis 1998/1999). In die Kalkulation gehen nur Teilevents ein, die zwölf Stunden oder länger andauern. Mittelwerte, bei denen sowohl Konzentrationsanstiege als auch -abnahmen berücksichtigt wurden, sind blau eingezeichnet; solche, die nur aus ansteigenden Anteilen berechnet wurden, gelb. Zum Vergleich sind mit einer anderen Methode von Worthy et al. [2003] gewonnene Analysen des gleichen Datensatzes aufgetragen (karierte Balken; zur Methodik s. Text).

Auffallend an Abbildung 3.3 ist v.a. ein negativer Trend der mittleren Verhältnisse. Lässt man den Winter 87/88 mit seinem außergewöhnlich hohen $\Delta\text{CH}_4/\Delta\text{CO}_2$ -Verhältnis unberücksichtigt, so beträgt der Trend -0.0005 ppb/ppm pro Jahr, das sind ca. 3.3 % des Mittelwertes aller Winter mit Ausnahme von 87/88. Berücksichtigt man auch 87/88 so ergibt sich sogar ein Trend von -0.0011 ppb/ppm pro Jahr, oder 7.2 % bezogen auf den selben Mittelwert. Vorausgesetzt, dass weder das Einflussgebiet Alerts noch die CO_2 -Quellstärken sich über die Jahre geändert haben, lässt dies auf eine Verminderung von CH_4 -Quellstärken schließen. Dies soll durch das Modell mit Hilfe von Trajektorien und CO_2 -Emissionsdaten überprüft werden.

3.2 Trajektorien

In der vorliegenden Arbeit wurden Trajektorien zweier unterschiedlicher Modelle verwendet, die im Folgenden beschrieben werden. In beiden Fällen handelt es sich um zehn Tage rückwärts gerechnete Trajektorien.

3.2.1 MSC-Trajektorien

Die Trajektorien des MSC (Meteorological Service of Canada) werden mit dem Lagrange'schen LRTAP (Long Range Transport of Air Pollutants)-Modell von Olson et al. [1978] berechnet. Es basiert auf dreidimensionalen meteorologischen Daten (zeitlich und räumlich interpolierte Windgeschwindigkeitsfelder, Isobarenhöhen und Temperaturfelder); bei der untersten Isobaren geht die Topographie in die Berechnung ein. Im Rahmen dieser Arbeit standen für den beobachteten Zeitraum (1987-1999) vier Trajektorien pro Tag (0, 6, 12, 18 Uhr GMT) in jeweils vier Höhen (925, 850, 700, 500 mbar) zur Verfügung. Diese enden an der Station Alert und reichen 10 Tage in Zeitschritten von sechs Stunden zurück. Eine solche Trajektorie besteht also aus 41 Paaren geographischer Breite und Länge (inklusive Start- und Endpunkt), für die jeweils die Parameter Höhe und Geschwindigkeit des Luftpakets angegeben sind. Für das Modell wurden die untersten, bodennahen Trajektorien verwendet, die in einer Höhe von etwa 700m über N.N. (925mbar) in Alert ankommen.

Da im Modell *jedem* Punkt einer Trajektorie das zum Zeitpunkt ihrer Ankunft in Alert „herrschende“ $\Delta\text{CH}_4/\Delta\text{CO}_2$ -Verhältnis zugeordnet wird (vgl. Kapitel 3.1, ggf. ist das Verhältnis nicht definiert; dann ist es auf -99999 gesetzt), war eine stündliche Auflösung *je* Trajektorie wünschenswert, um eine bessere Statistik in den Quellgebieten zu erhalten. Daher wurden die 41 Punktepaare je Trajektorie linear interpoliert, sodass mit 241 Punkten pro Trajektorie weiter gerechnet werden konnte. Eine lineare Interpolation ist auf der Kugeloberfläche natürlich geometrisch nicht richtig und kann insbesondere in Polnähe zu großen Fehlern führen. Da aber der Verlauf der Trajektorien nur über Quellgebieten ($< 75^\circ\text{N}$) betrachtet wird und die Distanzen innerhalb von sechs Stunden nicht groß sind, ist der Fehler, den man gegenüber der korrekten Interpolationsmethode über Großkreise macht, vernachlässigbar. Abbildung 3.4 zeigt die (interpolierten) Trajektorien für den Zeitraum des in Abbildung 3.2 dargestellten Ausschnitts. In diesem Beispiel legen die Luftmassen innerhalb von zehn Tagen über 5000 km zurück, im Mittel also etwa 5.8 m/s (entspricht Windstärke 4). Die Abbildung zeigt aber auch die hinreichende Genauigkeit der Interpolation.

3.2.2 HYSPLIT-Trajektorien

Das HYSPLIT (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory)-Modell resultiert aus einer Zusammenarbeit der NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration) und des Australia's Bureau of Meteorology, ist ebenfalls ein Lagrange'sches Modell und kann neben Trajektorien auch Ausbreitungen von Spurenstoffen und Depositionsraten berechnen [Draxler und Hess, 1997] (<http://www.arl.noaa.gov/ss/models/hysplit.html>). Verschiedene meteorologischen Datensätze – sogenannte Treiberfelder – können als Input gewählt werden; die für das in der vorliegenden Arbeit präsentierte Modell verwendeten Trajektorien wurden mit den NCEP/NCAR-reanalysierten Daten berechnet. Wie der Name bereits sagt, sind diese Treiberfelder ebenfalls das Ergebnis einer Zusammenarbeit – zwischen dem National Centers for Environmental Prediction (NCEP) und dem National Center for Atmospheric Research (NCAR) (<http://www.arl.noaa.gov/ready-bin/cdc.pl>, Daten erhält man auf der Seite <http://www.cdc.noaa.gov>). Diese Felder bieten gegenüber anderen einige Vorteile:

- state-of-the-art Anpassung aller eingehenden Daten
- Verwendung von mehr Beobachtungen
- verbesserte Qualitätskontrolle
- konsistente Bearbeitung aller eingehenden Daten
- die Felder sind global
- bessere vertikale Auflösung

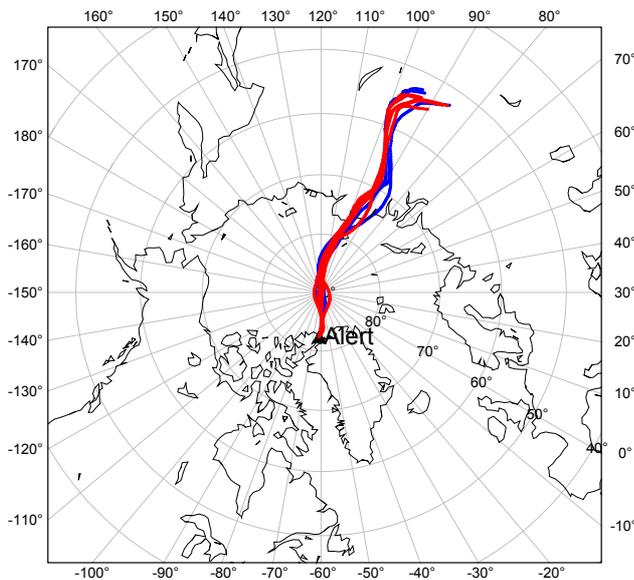


Abbildung 3.4 Gezeigt sind die Trajektorien für den in Abbildung 3.2 dargestellten Zeitraum (11.12.1998). Blau eingetragen sind die (interpolierten) MSC-Trajektorien (alle sechs Stunden eine), rot die Hysplit-Trajektorien (alle drei Stunden eine).

Das NCEP/NCAR Reanalysis Project stellt somit eine geschlossene Datenbank an Treiberfeldern der Jahre 1948 bis (zur Zeit) 2001 zur Verfügung. Mit diesen und dem von Roland Draxler zur Verfügung gestellten Programmcode des Hysplit_4-Modells konnten Trajektorien in Zusammenarbeit mit dem Max-Planck-Institut für Biogeochemie in Jena (Manuel Gloor) gerechnet werden, im Gegensatz zu den MSC-Trajektorien mit einer Frequenz von acht pro Tag (0, 3, 6, 9, 12, 15, 18, 21 Uhr GMT) und einer von vorneherein stündlichen Auflösung pro Trajektorie. Die Ankunftshöhe in Alert ist mit 500m über Grund vergleichbar mit derjenigen des MSC-Modells. In Abbildung 3.4 sind zum Vergleich neben den MSC- auch die Hysplittrajektorien für den gleichen Zeitraum eingezeichnet. Leider standen diese Trajektorien bis zur Fertigstellung der Arbeit nicht in ausreichender Anzahl zur Verfügung, um die Analysen mit ihnen durchzuführen. Es wurden im Rahmen der Arbeit also nur die MSC-Trajektorien verwendet.

3.3 Modelle zur Berechnung biogener CO₂-Flüsse

Das dritte Standbein des Modells sind die CO₂-Flüsse, aus denen schließlich Methanflüsse bestimmt werden. Man muss unterscheiden zwischen anthropogenen und biogenen CO₂-Flüssen. Die anthropogenen CO₂-Flüsse stammen aus der EDGAR-Datenbank und werden in Kapitel 3.4 beschrieben, für die biogenen standen drei Modelle zur Verfügung, die im Folgenden zunächst einzeln und danach im Vergleich dargestellt werden. Anhand der Beschreibung einzelner Details der jeweiligen Modelle wird sukzessiv in die Terminologie des CO₂-Kreislaufes eingeführt.

3.3.1 BIOME-BGC-Modell

Das erste hier verwendete Modell zur Berechnung von Prozessen im Ökosystem – BIOME-BGC (BIOME-BioGeochemical Cycles) – wurde entwickelt, um auf globaler Skala interannuale Schwankungen sowohl der Nettoprimärproduktion als auch der heterotrophen Respiration der terrestrischen Biosphäre zu bestimmen [Hunt et al., 1996; Thornton, 1998; Churkina et al., 2003]. Es simuliert Wasser-, Kohlenstoff- und Stickstoffkreislauf und arbeitet mit zwei Zeitschritten: Auf täglicher Basis werden Photosynthese, autotrophe und heterotrophe Respiration und der Wasserhaushalt berechnet, mit einem Zeitschritt von einem Jahr das Kohlenstoff- und Stickstoffbudget, Entlaubung, Mortalität und Erneuerung sowie Stickstoffmineralisierung.

Das Modell hat eine räumliche Auflösung von 1°x1°. Die Eingangsgrößen pro Gradzelle sind Breitengrad, Höhe ü. N.N., Vegetationstyp, Blattbedeckungsindex (Leaf area index (LAI)) und für den Boden Texturklasse, Tiefe und Kohlenstoffinhalt. Weitere Eingangsgrößen für das Modell mit einem Zeitschritt von einem Tag sind Maximum und Minimum der Lufttemperatur, Niederschlagsmenge sowie Taglänge, solare Einstrahlung, photosynthetisch aktive Strahlung, mittlere relative Feuchte, Bodentemperatur in 10 cm Tiefe und CO₂-Konzentrationen. Die eingehenden Klimadaten stammen vom U.S. Climate Prediction Center (CPC). (<http://www.cpc.ncep.noaa.gov/>).

Die von Churkina et al. [2003] zur Verfügung gestellten CO₂-Fluss-Daten zur Verwendung in dem hier präsentierten Modell stellen die aktuellen Resultate des BIOME-BGC dar. In einer Auflösung von 1°x1° enthalten sie für die Jahre 1988 bis 2001 pro Monat Bruttoflüsse, aus denen sich der Nettofluss wie folgt berechnet:

$$(3-3) \quad \text{NEE} = \text{MR} + \text{GR} + \text{HR} + \text{Fire} - \text{GPP}$$

Hierin bedeuten

- NEE (Net Ecosystem Exchange) der Nettoaustausch von Kohlenstoff zwischen Biosphäre und Atmosphäre,
 GPP (Gross Photosynthetic Production) die totale Aufnahme von Kohlenstoff durch Photosynthese.

Die Autotrophe Respiration (AR), also die Abgabe von Kohlenstoff durch die Stomata der Blätter und durch die Wurzeln im Boden, teilt sich in zwei Flüsse – MR und GR:

- MR (Maintenance Respiration) ist der Teil zur Erhaltung des Status Quo der Pflanzen,
 GR (Growth Respiration) derjenige bei (zusätzlichem) Wachstum.

HR (Heterotrophic Respiration) ist die Abgabe von Kohlenstoff durch Bodenorganismen, Fire (Natural Fire) sind natürliche Brände mit einer geschätzten Häufigkeit.

GPP und AR zusammen ergeben die NPP (Net Primary Production), das ist die Nettoaufnahme von Kohlenstoff durch Photosynthese; es gilt $NPP = GPP - AR$.

Der Nettofluss wurde mit Gleichung (3-3) für alle Daten (Januar 1988 bis Dezember 2001) berechnet, die Einheit wurde zur weiteren Verwendung der CO_2 -Flüsse als Tracer von $[kg\ C/(m^2\ Tag)]$ in $[mol/(m^2\ Monat)]$ umgerechnet. Ein Beispiel wird in Kapitel 3.3.4 im Vergleich mit den anderen Modellen betrachtet.

3.3.2 LPJ-Modell

Neben den Flüssen aus BIOME-BGC standen Daten des LPJ (Lund-Potsdam-Jena Dynamic Global Vegetation)-Modells zur Verfügung, das mit einer räumlichen Auflösung von $0.5^\circ \times 0.5^\circ$ arbeitet. Das von Sitch et al. [2003] generierte Modell berechnet wie BIOME-BGC Wasser- und Kohlenstoffkreislauf, aber keinen Stickstoffkreislauf, mit ähnlichen Zeitschritten wie dieses: Je Vegetationstyp und $0.5^\circ \times 0.5^\circ$ -Zelle wird in Abhängigkeit des LAI, der Populationsdichte und klimatischer Daten quasitäglich die GPP berechnet. Die Berechnung erfolgt für den 15. eines Monats, durch Interpolation erhält man Tageswerte für die GPP. Es werden zehn Vegetationstypen unterschieden: Acht Baumtypen vom tropischen immergrünen Laub- bis zum borealen sommergrünen Nadelbaum und zwei Arten krautförmige Pflanzen (boreal und gemäßigt). Wie BIOME-BGC differenziert das LPJ-Modell bei der Autotrophen Respiration zwischen MR und GR. Erstere wird mit einem Zeitschritt von einem Tag aus der Größe der Pools der sogenannten lebenden Materie – eingeteilt in Blätter, Wurzeln und Splintholz –, einem diesen Pools zugeordneten (fixen) C:N-Verhältnis und klimatischen Daten berechnet, zweitere wird proportional zur Nettoprimärproduktion (NPP) angenommen. Die Kohlenstoff-Budgetierung in diesen Pools wird analog zu BIOME-BGC mit einem Zeitschritt von einem Jahr berechnet, inklusive Entlaubung, Mortalität und Erneuerung sowie dem Übergang von Splint- zum (nichtlebenden) Kernholz. Die Heterotrophe Respiration wird monatlich aus den Flüssen dreier Pools mit verschiedenen, temperaturabhängigen Turnover-Zeiten bestimmt: direkter pflanzlicher Abfall mit einer Turnover-Zeit von 2.86 Jahren, mittlerer Pool (Boden) mit einer Turnover-Zeit von 33.3 Jahren und langsamer Pool (Boden) mit einer Turnover-Zeit von 1000 Jahren (alle für $10^\circ C$). [McGuire et al., 2001; Sitch et al., 2003; Scholze, 2003]

Die von Scholze zur Verfügung gestellten CO_2 -Fluss-Daten sind Resultate des LPJ-Modells mit Climatic Research Unit (CRU)-Klimadaten als Eingangsgrößen [New et al., 1999; 2000] (<http://www.cru.uea.ac.uk/>). CRU05 (1901-1998) enthält monatliche Angaben über mittlere Temperatur, Niederschlag und Wolkenbedeckung auf $0.5^\circ \times 0.5^\circ$ -Basis, per Interpolation erlangt man auch hier eine quasitägliche Auflösung. Für die Jahre 1988 bis 1998 stehen pro Monat die Flüsse Heterotrophe Respiration (HR) und Nettoprimärproduktion (NPP) in $0.5^\circ \times 0.5^\circ$ -Auflösung zur Verfügung, aus denen man durch Subtraktion die Nettoflüsse erhält:

$$(3-4) \quad NEE = HR - NPP$$

Auch hier wurde der Nettofluss (nach Gleichung (3-4)) für alle Daten (Januar 1988 bis Dezember 1998) berechnet und Mittelwerte für $1^\circ \times 1^\circ$ -Zellen in $[mol/(m^2\ Monat)]$ gebildet. Ergebnisse des Modells anhand eines konkreten Beispiels finden sich in Kapitel 3.3.4.

3.3.3 TURC-Modell

Als drittes CO₂-Biosphärenmodell soll TURC (Terrestrial Uptake and Release of Carbon) von Ruimy et al. [1996; Lafont et al., 2002] vorgestellt werden. Es handelt sich hierbei um ein neutrales Biosphärenmodell, d.h. die Jahressumme von HR-NPP ist in jeder Gitterzelle Null. Dem Modell zu Grunde liegen Messungen der Bruttoprimaryproduktion (GPP) über verschiedenen Baum- und Strauchbeständen und deren Zusammenhang zur einfallenden Sonnenstrahlung. In diesen Untersuchungen fand man einen systematischen Zusammenhang zum NDVI (Normalized Difference Vegetation Index), der sich wie folgt berechnet:

$$(3-5) \quad NDVI = \frac{\rho_{NIR} - \rho_R}{\rho_{NIR} + \rho_R}$$

ρ bezeichnet den von Satelliten gemessenen Reflexionsgrad im nahen Infrarot (NIR) bzw. im Roten (R). Je aktiver das Chlorophyll der Pflanzen ist, desto mehr verschiebt sich der Reflexionsgrad hin zum nahen Infrarot [Hurcom und Harrison, 1998]. Der NDVI steht im direkten Zusammenhang mit dem Blattbedeckungsgrad (LAI), Ruimy et al. [1996] geben einen empirisch ermittelten linearen Zusammenhang zwischen NDVI und $\exp(LAI)$ an. Aufgrund der gefundenen Zuordnung zwischen NDVI und GPP berechnet TURC diese mit Zeitschritten von einem Tag aus Satellitenmessungen und der einfallenden Sonnenstrahlung.

Die Autotrophe Respiration wird in TURC ähnlich wie in LPJ und BIOME-BGC berechnet: Der Anteil MR ergibt sich wiederum aus der Größe der drei Pools Blätter, Wurzeln und Splintholz und einem jeweiligen, temperaturabhängigen Koeffizienten; der Anteil GR aus der Proportionalität zur NPP. Die Heterotrophe Respiration wird in Beziehung gesetzt mit der Bodentemperatur auf Basis einer Q₁₀-Zuordnung (Q₁₀=2; bei einer Temperaturerhöhung von 10 Grad steigt die HR um einen Faktor 2). Sie ist im Jahresmittel so normiert, dass der Nettofluss pro Jahr und Zelle verschwindet. Da es sich um ein neutrales Modell handelt, machen interannuale Simulationen wenig Sinn. Es wurde daher ein Jahr gerechnet - von April 1998 bis März 1999 - in 1°x1°-Auflösung. Der NDVI wird von dem 1998 gestarteten Satelliten SPOT4 gemessen. Dieser tastet täglich die Erdoberfläche mit einer Auflösung von einem Kilometer durch. Die eingehenden Klimadaten stammen vom Europäischen Zentrum für mittelfristige Wettervorhersage (ECMWF) (<http://www.ecmwf.int/>). Für das TURC-Modell stehen pro Monat die Flüsse HR, AR und GPP zur Verfügung, aus denen wieder der Nettofluss NEE [mol/(m² Monat)] berechnet wurde. Diese Daten wurden für den ganzen hier beobachteten Zeitraum (1987-1999) übernommen, jedes Jahr hat also die selben Flüsse.

3.3.4 Vergleich der Modelle

Tabelle 3.1 zeigt im Überblick noch einmal die wichtigsten Eckdaten der drei verwendeten Modelle. Die grundlegenden Prozesse zur Bestimmung von Bruttoprimaryproduktion, Autotropher und Heterotropher Respiration sind in allen drei Modellen gleich, die Berechnungen unterscheiden sich allerdings in den Details. Die wichtige Eingangsgröße für die GPP, der Leaf Area Index (LAI) bzw. der mit diesem zusammenhängende Normalized Difference Vegetation Index (NDVI), wird aufgrund völlig unterschiedlicher Konzepte bestimmt, zum einen aus pflanzenphysiologischen Zusammenhängen (LPJ), zum anderen aus Satellitenmessungen (BIOME-BGC und TURC). Während die beiden anderen Modelle in allen Flüssen mit einer zeitlichen Auflösung von einem Tag arbeiten, berechnet LPJ Bruttoprimaryproduktion und Heterotrophe Respiration auf Monatsbasis. LPJ budgetiert mit einem Zeitschritt von einem Jahr den Kohlenstoffinhalt aller Pools, BIOME-BGC

darüberhinaus mit dem gleichen Zeitschritt noch den Stickstoffinhalt. TURC ist dagegen ein neutrales Biosphärenmodell, die Jahressumme von HR-GPP ist in allen Gitterpunkten Null.

	BIOME-BGC	LPJ	TURC
räumliche Auflösung	1°x1°	0.5°x0.5°	1°x1°
berechnet GPP aus	— Klimadaten, Informationen über die Vegetationstypen und dem NDVI (basierend auf Satellitenmessung)	LAI (pflanzen-physiologisch bestimmt)	— NDVI (Satellitenmessung)
Zeitschritt (GPP)	ein Tag	ein Monat (interpoliert ein Tag)	ein Tag
berechnet MR aus	_____	Größe der drei Pools Blätter, Wurzeln und Splintholz mit temperaturabhängigen Koeffizienten	_____
berechnet GR	_____	proportional zu NPP bzw. (GPP-MR)	_____
Zeitschritt (MR + GR)	ein Tag	ein Tag	ein Tag
berechnet HR	_____	in Abhängigkeit von Bodentemperatur und -feuchte	_____ n.b.: neutrale Biosphäre
Zeitschritt (HR)	ein Tag	ein Monat	ein Tag
Klimadaten Input	CPC	CRU	ECMWF
jährliche Budegetierung	C und N	C	-/-
Referenzen	[Hunt et al., 1996] [Churkina et al., 2003] [Thornton, 1998]	[Sitch et al., 2003] [Scholze, 2003] [McGuire et al., 2001]	[Ruimy et al., 1996] [Lafont et al., 2002]

Tabelle 3.1: Informationen zu den drei verwendeten CO₂-Biosphären-Modellen im Überblick.

Abbildung 3.5 a-c zeigt in stereographischer Projektion der nördlichen Nordhemisphäre die Nettoflüsse aller drei Modelle für Dezember 1998 nördlich von 45°N im Vergleich. Die Abbildung zeigt, dass sich die Modelle sowohl qualitativ als auch v.a. quantitativ unterscheiden: Während das BIOME-BGC-Modell bei 60° N relativ hohe Quellstärken fast über dem gesamten eurasischen Kontinent zeigt, sind diese bei den beiden anderen Modellen schwächer und zeigen ein wesentlich weniger differenziertes Bild. Auch in Kanada zeigt BIOME-BGC eine höher aufgelöste Struktur. In der vorliegenden Arbeit gehen die CO₂-Flüsse als Mittelung sowohl über den jeweiligen Winter (November-März, pro Winter und 1°x1°-Zelle ein Wert) als auch über größere Gebiete ein. Wie sich die Unterschiede dort bemerkbar machen, zeigt sich also in der Anwendung. Zum Vergleich zeigt Abbildung 3.5 d die anthropogenen CO₂-Flüsse nach EDGAR für Dezember 1998 in der gleichen farblichen Kodierung wie Abbildung 3.5 a-c (siehe nächstes Kapitel). Für die Analysen der vorliegenden Arbeit werden alle drei biosphärischen CO₂-Modelle verwendet und miteinander verglichen. Die konkreten Ergebnisse in Kapitel 3.6 werden meist auf Basis des BIOME-BGC-Modells dargestellt, da dieses mehr Spurenstoffe modelliert als die anderen (zusätzlich Stickstoff, Netto-¹³C-Fluss) und eine höhere zeitliche Auflösung besitzt. Entsprechende Abbildungen auf Grundlage der beiden anderen Modelle befinden sich im Anhang.

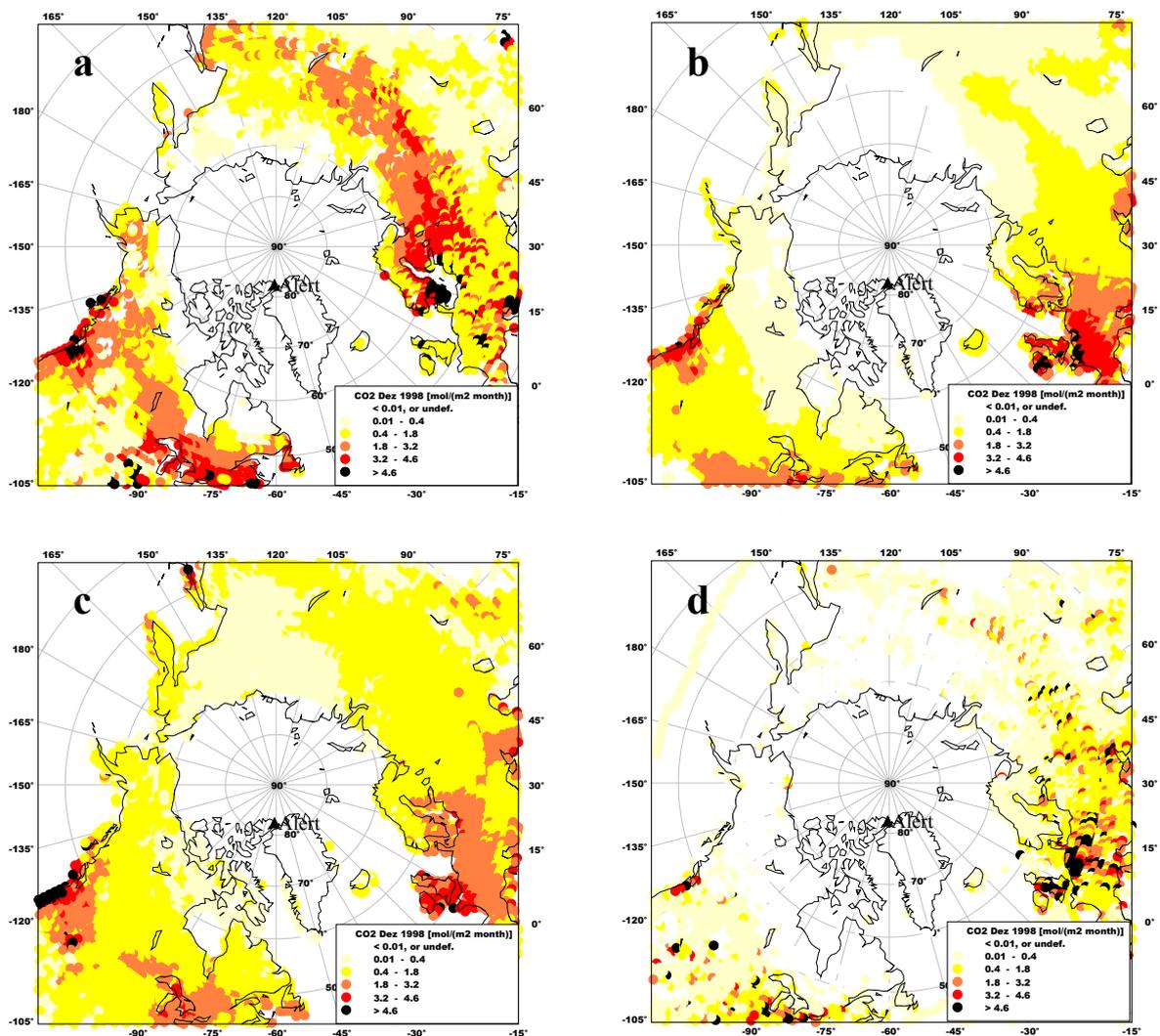


Abbildung 3.5: Biogene (a-c) und anthropogene (d) CO₂-Flüsse der nördlichen Nordhemisphäre für Dezember 1998 in [mol/(m² Monat)]: BIOME-BGC (a), LPJ (b) und TURC (c), sowie EDGAR (d) (siehe Kapitel 3.4).

3.4 EDGAR-Statistik anthropogener Spurenstoff-Flüsse

Die EDGAR (Emission Database for Global Atmospheric Research)-Datenbank ist aus einer Zusammenarbeit zwischen dem Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu (RIVM) in Bilthoven, und der Nederlandse Organisatie voor toegepast-natuurwetenschappelijk onderzoek TNO, Milieu, Energie en Procesinnovatie (TNO-MEP) in Apeldoorn, beide Niederlande, entstanden. Sie erfasst anthropogene Emissionen aller im Kyoto-Protokoll aufgeführten Spurenstoffe, neben CO₂ und CH₄ also auch N₂O, HFCs (Hydrofluorcarbons), PFCs (Perfluorcarbons) und SF₆. Darüber hinaus enthält sie auch Informationen über Emissionen von CO, NO_x, NMVOC (Non-Methane Volatile Organic Compounds) und SO₂. Die Abschätzungen basieren auf internationalen Statistiken über Energieverbrauch, Förderung etc. und internationalen Veröffentlichungen über Emissionsfaktoren [Olivier et al., 2001a-c]. (<http://arch.rivm.nl/env/int/coredata/edgar>)

3.4.1 EDGAR CO₂

EDGAR enthält für Kohlendioxid (und für Methan) aufgeschlüsselt nach verschiedenen Quelltypen ein Emissionskataster in 1°x1°-Auflösung für die Jahre 1990 und 1995. Die Quelltypen für CO₂ sind im Einzelnen:

<u>Fossile Brennstoffe</u>	<u>Biobrennstoffe</u>
F 10 Industrie (exkl. Kohleöfen, Raffinerien, ...)	B 10 Industrie (exkl. Kohleöfen, Raffinerien, ...)
F 20 Energieerzeugung (inkl. Kraft-Wärme-Kopplung)	B 20 Energieerzeugung (inkl. Kraft-Wärme-Kopplung)
F 30 weitere Bereiche (Raffinerien, Kohleöfen, Gaswerke, ...)	B 40 Privatwohnungen (Gewerbe und andere Bereiche verbrauchen keine Biobrennstoffe)
F 40 Privatwohnungen, Gewerbe und andere Bereiche	
F 51 Transport Straße	<u>Industrie-Prozesse</u>
F 54 Transport Land ohne Straße (Eisenbahn, Binnenschifffahrt, ...)	I 41 Zementproduktion
F 58 Transport Internationaler Schiffverkehr	
F 61 Nicht-Energie Verbrauch	<u>Landwirtschaft und Biomassen-Verbrennung</u>
F 62 Chemische Rohstoffe	
F 80 Ölproduktion, Weiterleitung und Bearbeitung	L 41 Biomassen-Verbrennung

Tabelle 3.2: EDGAR CO₂-Quelltypen der 1°x1°-Daten

Erzeugung eines Jahresgangs der anthropogenen CO₂-Flüsse

Bei den Emissionsdaten von EDGAR handelt es sich um Jahresmittelwerte. Einige Quellen unterliegen allerdings jahreszeitlichen Schwankungen, die in EDGAR nicht berücksichtigt sind. Gewiss ist dies im Sektor Heizung (F 40 und B 40) der Fall, damit auch teilweise in den Bereichen F 20 und B 20 (betreffen u.a. Elektroheizung und Kraft-Wärme-Kopplung). Levin et al. [in Vorbereitung] haben fossile CO₂-Flüsse für das Einzugsgebiet zweier Messstationen in Deutschland bestimmt. Mit quasikontinuierlichen ¹⁴C-CO₂- und kontinuierlichen ²²²Rn-Messungen konnten sie mittels der Radon-Tracer-Methode den fossilen, ¹⁴C-freien Anteil der CO₂-Flüsse abschätzen. Dieser zeigt für die Messstation Heidelberg (49°24' N, 8°42' O, 116 m. ü. NN) einen ausgeprägten Jahresgang mit Maximum im Februar/März und Minimum im August/September, wobei die Maximalwerte mehr als doppelt so groß sind wie die Minima. Die gleichen Abschätzungen zeigen für die Station Schauinsland (47°55' N, 7°55' O, 1205 m. ü. NN) einen Jahresgang mit ähnlicher Phase aber geringerer Amplitude. Das Maximum ist etwa um einen Faktor 1.5 größer als das Minimum. Darüber hinaus ist das Minimum absolut etwas niedriger als das für Heidelberg abgeschätzte. Während Heidelberg im direkten Einzugsgebiet lokaler und regionaler Quellen liegt, ist die Station Schauinsland aufgrund ihrer exponierten Lage ca. 1000 m oberhalb des Rheintales und damit meist oberhalb nächtlicher und winterlicher Inversionsschichten eine kontinentale Reinluftstation. Unter der Annahme, dass Industrie und Verkehr keinen Jahresgang in ihren CO₂-Emissionen zeigen, wird das extreme Maximum im Winter v.a. durch Heizungen verursacht, weshalb dieser Effekt in Heidelberg unter lokalem Einfluss erheblich größer ist als am Schauinsland.

Diese Ergebnisse gaben den Anlass, über entsprechende Quellen (in der 1°x1°-Auflösung) einen Jahresgang zu modellieren, mit Maximum im Februar und Minimum im August (in der

Nordhemisphäre; Südhemisphäre entsprechend 180°-phasenverschoben). Der große Jahresgang in Heidelberg war die Grundlage, die Amplitude für die Quellen F 40 und B 40 (Heizung) mit 100 % anzunehmen, diese Flüsse haben im August also den Wert Null und sind im Februar zweimal so groß wie der Mittelwert. F 20 und B 20 (Energieerzeugung) erhalten einen 20-prozentigen Jahresgang mit Faktor 1.2 vom Jahresmittelwert im Februar und Faktor 0.8 im August. Nach Addition aller EDGAR-Quellen erhält man auf diese Art einen mittleren Jahresgang von z.B. 24% für Europa, 26% für die ehemalige Sowjetunion und 22% für Kanada, in guter Übereinstimmung mit den Messungen am Schauinsland. Diese Hochskalierung einer kontinentalen Messung auf die globale Skala insbesondere auf alle Breiten ist sicher problematisch, bildet aber eine bessere Abschätzung als die Verwendung der Jahresmittelwerte. Zudem sind diese Abschätzungen in guter Übereinstimmung mit Rotty [1987], der auf Basis der Emissionsabschätzungen fossiler Brennstoffe für 21 Länder, die zusammen etwa 86 % der weltweiten fossilen Brennstoffe emittieren, einen mittleren globalen Jahresgang zwischen 10 % und 30 % für das Jahr 1982 abgeschätzt hat. Die Jahre 1990 und 1995 der EDGAR-Daten erhalten mit diesem überlagerten Jahresgang eine monatliche Auflösung.

Berücksichtigung eines Trends der anthropogenen CO₂-Emissionen

Neben den globalen Emissionskatastern in der 1°x1°-Auflösung für die Jahre 1990 und 1995 beinhaltet EDGAR auch globale Trends von 1970 bis 1995, einerseits aufgeschlüsselt nach den in Tabelle 3.2 aufgeführten Quelltypen, andererseits differenziert nach Regionen. Tabelle 3.3 zeigt diesen Trend in Abhängigkeit der verschiedenen Gebiete für die Jahre 1988 bis 1995. Abbildung 3.6 zeigt für einen Teil der Regionen den in Tabelle 3.3 dargestellten Trend normiert auf den jeweiligen Mittelwert, gebildet aus den Emissionen von 1990 und 1995.

	1988	1989	1990	1991	1992	1993	1994	1995
01: Kanada	476	492	465	457	472	474	493	509
02: USA	5211	5277	5201	5155	5227	5394	5498	5576
03: OECD Europa	3678	3693	3711	3765	3691	3637	3664	3719
04: Ozeanien	316	332	337	341	348	352	360	371
05: Japan	1108	1154	1205	1232	1240	1230	1277	1285
06: Osteuropa	1284	1257	1098	1086	1058	999	981	1001
07: ehemalige UDSSR	3813	3857	4467	4253	3659	3499	3203	3096
08: Lateinamerika	2007	1991	1967	1972	1968	1987	2027	2014
09: Afrika	1130	1152	1165	1177	1196	1193	1204	1244
10: Mittlerer Osten	853	883	951	983	1035	1078	1119	1153
11: Südasien	1031	931	920	977	1022	1061	1112	1192
12: Ostasien	3121	3244	3287	3210	3339	3990	4177	4536
13: Südostasien	949	974	1052	1078	1107	1160	1197	1243
Total	24977	25239	25827	25686	25362	26054	26311	26939

Tabelle 3.3: EDGAR-Trends der Jahre 1988 bis 1995 für verschiedene Regionen [Tg CO₂/yr]

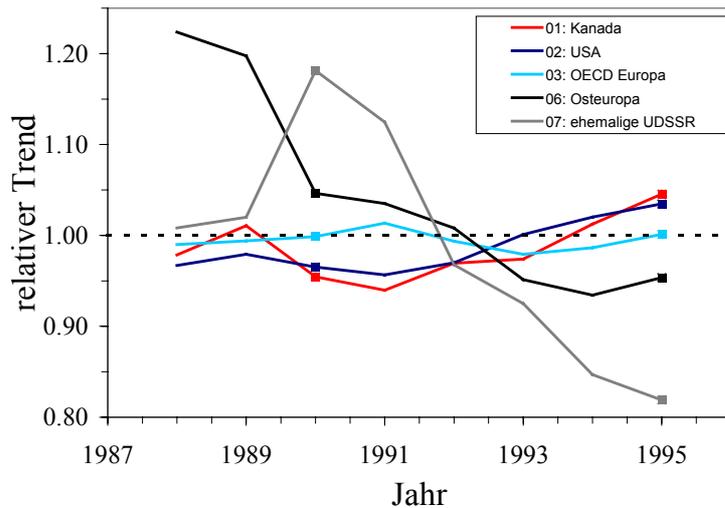


Abbildung 3.6: Normierte EDGAR-Trends der Jahre 1988 bis 1995 für einige Regionen (s. Text).

Ziel ist nun, den Trend auf die $1^\circ \times 1^\circ$ -Kataster zu übertragen, dergestalt, dass die Trendfunktion je Zelle so gestaucht oder gestreckt wird, dass sie durch die von den beiden Katastern vorgegebenen Werte von 1990 und 1995 geht. Die folgende Gleichung (3-6) - auf jede Zelle im $1^\circ \times 1^\circ$ -Netz anzuwenden - leistet dies.

$$(3-6) \quad F_G(j, m) = \frac{F_G(90, m) + F_G(95, m)}{2} \cdot \left[1 + (r_T(j, R) - 1) \cdot \underbrace{\frac{r_G(95, m) - 1}{r_T(95, R) - 1}}_k \right]$$

Hierbei bezeichnet F den Fluss in Abhängigkeit von Jahr (j) und Monat (m), der Index G bezieht sich auf das $1^\circ \times 1^\circ$ -Gitter, der Index T auf die Trenddaten in Abhängigkeit von Jahr und der Region R . Die Größe r_T ist der in Abbildung 3.6 dargestellte normierte Trend; für ihn gilt:

$$(3-7) \quad r_T(j, R) = \frac{F_T(j, R)}{\frac{F_T(90, R) + F_T(95, R)}{2}}$$

Analog gilt:

$$(3-8) \quad r_G(95, m) = \frac{F_G(95, m)}{\frac{F_G(90, m) + F_G(95, m)}{2}}$$

Die Ausdrücke $(r-1)$ bilden also normierte Abweichungen vom jeweiligen Mittelwert; Gleichung (3-6) berechnet so den Fluss – ausgehend vom Mittelwert der beiden $1^\circ \times 1^\circ$ -Kataster (1990 und 1995) – gemäß des Trends, der um den Faktor k gestreckt oder gestaucht wird. Wie man leicht nachrechnen kann, ändert sich für die Jahre 90 und 95 nichts, diese sind also Fixpunkte. Abbildung 3.7 verdeutlicht die Rechnung in einer Graphik. Sie zeigt am Beispiel zweier Zellen (Kanada und OECD-Europa) wie der relative Trend so gestreckt wird, dass er durch die Fixpunkte geht.

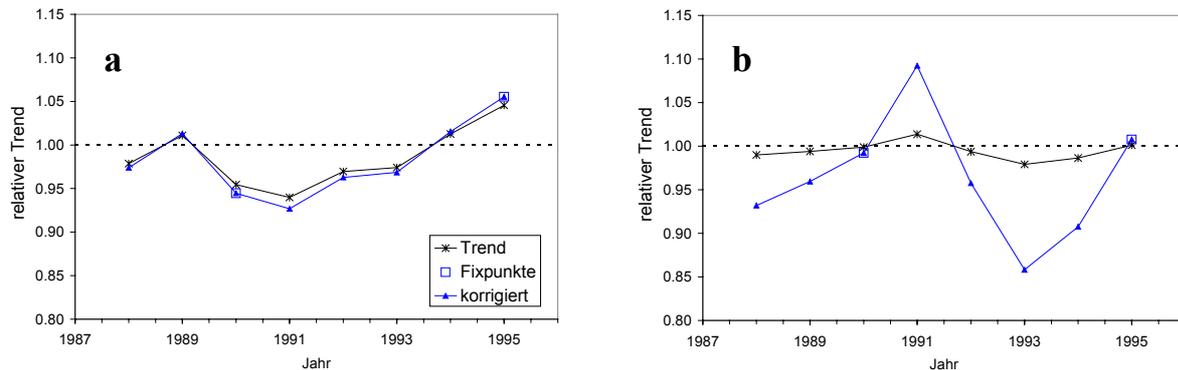


Abbildung 3.7: Beispiel einer Streckung der Trendfunktion durch Fixierung der Jahre 1990 und 1995. a) für eine Zelle in Kanada, b) für eine Zelle in OECD Europa. Beispiel b) zeigt die Problematik der Berechnung bei Division durch kleine Zahlen. Dieses Problem taucht nur in dieser Region auf und wird korrigiert (s. Text).

Ein Problem stellt der Trend in der Region OECD Europa dar, da die Daten in Tabelle 3.3 für 1990 und 1995 nahezu identisch sind, und damit der Nenner im Faktor k sehr klein wird. Dies könnte so zu einem unverhältnismäßigen „Hochschaukeln“ des insgesamt sehr geringen Trends führen, wie man an Beispiel b) in Abbildung 3.7 erkennen kann. In Abbildung 3.8 ist die maßgebliche Größe in der Berechnung $-(r_T(j,R)-1)/(r_T(95,R)-1)$ für die ausgewählten Regionen aufgetragen. Die Abbildung zeigt diese Problematik sehr deutlich, aber auch, dass sie in keiner anderen Region auftritt (auch nicht in einer der hier nicht gezeigten). Alternativ wird der Trend in OECD Europa daher wie folgt berechnet: Die Flüsse der Jahre vor 1990 werden gleich den Flüssen von 1990 gesetzt, zwischen den Jahren 1990 und 1995 wird linear interpoliert (siehe gestrichelte hellblaue Linie in Abbildung 3.8).

Da über den Trend der anthropogenen CO_2 -Flüsse nach 1995 keine Aussage getroffen wird, werden diese nach 1995 konstant auf dem Wert von 1995 gehalten. Für die Zeit bis 1995 erhält man anhand von Gleichung (3-6) und der gesonderten Behandlung der Region 03 für jedes Jahr (und jeden Monat)

Flüsse anthropogenen Kohlendioxids in $1^\circ \times 1^\circ$ -Auflösung. Diese werden wieder in die Einheit $[\text{mol}/(\text{m}^2 \text{ Monat})]$ umgerechnet und zu den in gleicher räumlicher und zeitlicher Auflösung zur Verfügung stehenden biogenen Flüssen aus Kapitel 3.3 addiert.

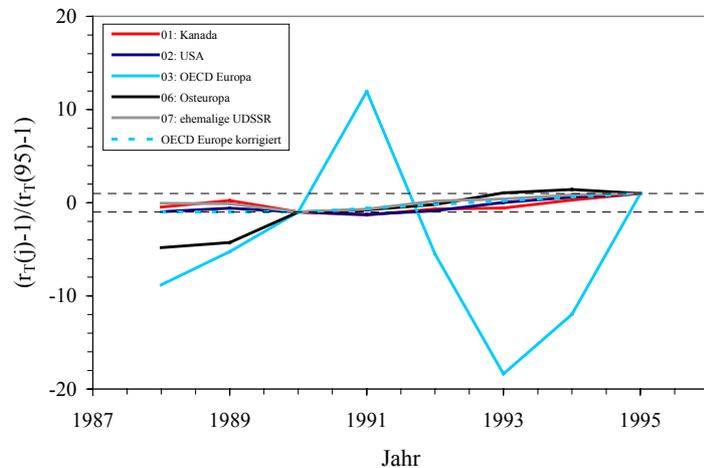


Abbildung 3.8: Quotient aus normierter Abweichung des Trends des Jahres j und normierter Abweichung des Trends des Jahres 95. Division durch eine kleine Zahl bewirkt in Region 03 eine unverhältnismäßige Verzerrung. Alternativ wird der Trend hier daher gemäß der gestrichelten hellblauen Linie berechnet (s. Text).

3.4.2 EDGAR CH₄

Auch für Methan liefert EDGAR für die Jahre 1990 und 1995 anthropogene Flüsse in $1^\circ \times 1^\circ$ -Auflösung. Die Autoren betonen, dass aufgrund der Datenlage die Unsicherheit hier, ebenso wie bei den N₂O-Flüssen, beträchtlich sein kann. Direkte Messungen an nördlichen Feuchtgebieten zeigen nur verschwindend kleine Emissionen im Winter (etwa [Whalen und Reeburgh, 1988]). Auch nach dem globalen atmosphärischen Methanmodell von Fung et al. [1991] gibt es im Nordwinter nördlich von 20°N keine biogenen Methanquellen; die Feuchtgebiete sind nur in den Sommermonaten aktiv. Demnach handelt es sich bei den Methanflüssen, die mit dem in der vorliegenden Arbeit vorgestellten Modell abgeschätzt werden, im Wesentlichen um anthropogene Quellstärken, da ausschließlich Wintermonate analysiert werden. Diese können daher mit den ebenfalls anthropogenen EDGAR-Methanflüssen verglichen werden.

3.5 OTTER

Observation, Trajectory and Tracer based Emission Rates

Nachdem nun alle Eingangsgrößen bereit stehen, kann das Modell zusammengefügt werden. In früheren Arbeiten wurden bereits Trajektorien verwendet, um die eine Station beeinflussenden Quellgebiete eines Spurenstoffs zu identifizieren, der an dieser Station gemessen wird. Dabei wurden ganz unterschiedliche Spurenstoffe betrachtet. So untersuchten Zeng & Hopke [1989] die Quelle von saurem Regen in Ontario, Kanada. Auch für die Station Alert gibt es bereits eine Reihe von Arbeiten: Cheng et al. [1993] untersuchten den Ursprung von Aerosolen, Hopke et al. [1995] den von Schwefel und Cheng und Schroeder [2000] sowie Lin et al. [2001] denjenigen von Quecksilber. Cheng & Lin [2001] überprüften die Herkunft von Rauchpartikeln in Zentralamerika. Diese Studien arbeiten alle mit dem Potential Source Contribution Function (PSCF)-Modell (etwa [Cheng et al., 1993]). Dieses Modell betrachtet in einem Zeitraum von einem Monat bis zu einem Jahr alle an der Messstation ankommenden Trajektorien, deren Gesamtzahl im betrachteten Zeitraum sei N . Die Endpunkte der Trajektorien (bzw. eigentlich ihre Startpunkte) liegen in einer z.B. $5^\circ \times 5^\circ$ -Zelle, die Gesamtzahl der in der Zelle ij liegenden Startpunkte sei n_{ij} . Nun kommt der Spurenstoff ins Spiel, der an der Station gemessen wird, und für den ein kritischer Wert definiert wird, oberhalb dessen man von einem Event sprechen kann. Die Gesamtzahl der in einer Zelle ij liegenden Trajektorien-Startpunkte, deren korrespondierende Messung (zur Ankunftszeit der Trajektorie an der Messstelle) den kritischen Wert überschreitet, sei nun m_{ij} , dann ist die PSCF für die Zelle ij definiert durch

$$(3-9) \quad PSCF_{ij} = \frac{m_{ij}}{n_{ij}}$$

$PSCF_{ij}$ gibt dann eine Wahrscheinlichkeit an, mit der Trajektorien, die in der Zelle ij starten, zu einem Event führen. Um zu verhindern, dass diese Wahrscheinlichkeit in Fällen, wo n_{ij} klein ist, aufgrund der schlechten Statistik groß wird (etwa $m_{ij}=3$ und $n_{ij}=4$, dann $PSCF_{ij} = 80\%$), führen die Autoren Wichtungsfaktoren für kleine n_{ij} ein. Mit dem PSCF-Modell entstehen so Karten vom Einzugsgebiet der Messstation, in denen jeder $5^\circ \times 5^\circ$ -Zelle eine Wahrscheinlichkeit $PSCF_{ij}$ zugeordnet wird und somit potentielle Quellgebiete identifiziert und klassifiziert werden.

3.5.1 Erste Näherung (ohne Einfluss benachbarter Quellregionen)

Das hier entwickelte Modell OTTER geht einen Schritt weiter, indem es mit Hilfe eines Tracers (CO_2) die Quellstärke des Spurenstoffs (CH_4) in den identifizierten Gebieten berechnet. Abbildung 3.9 zeigt den schematischen Aufbau von OTTER. Ausgehend von den kontinuierlichen Messungen an der Station Alert wird jedem Zeitpunkt (also jeder Stunde) nach der in Kapitel 3.1 beschriebenen Methode ein $\Delta\text{CH}_4/\Delta\text{CO}_2$ -Verhältnis zugeordnet. Eine in Alert ankommende Trajektorie bekommt dann das ermittelte Verhältnis ihrer Ankunftszeit zugewiesen. Im nächsten Schritt wird dieser Wert über die Trajektorie in das von ihr überstrichene Quellgebiet projiziert. Hierzu wird das Gradnetz der Erde in $5^\circ \times 5^\circ$ große Zellen eingeteilt. Da jede Trajektorie über ihre ganze Länge Informationen der überstrichenen Gebiete sammelt, wird das $\Delta\text{CH}_4/\Delta\text{CO}_2$ -Verhältnis nicht nur in die Zelle projiziert, wo sie startet, sondern in alle Zellen entlang ihres Weges.

Abbildung 3.9: Schematischer Aufbau des OTTER-Modells. Blau unterlegte Felder kennzeichnen die Ausgangsdaten, grüne die (Zwischen-)Ergebnisse und weiße die Arbeitsschritte. Weitere Erläuterungen im laufenden Text.

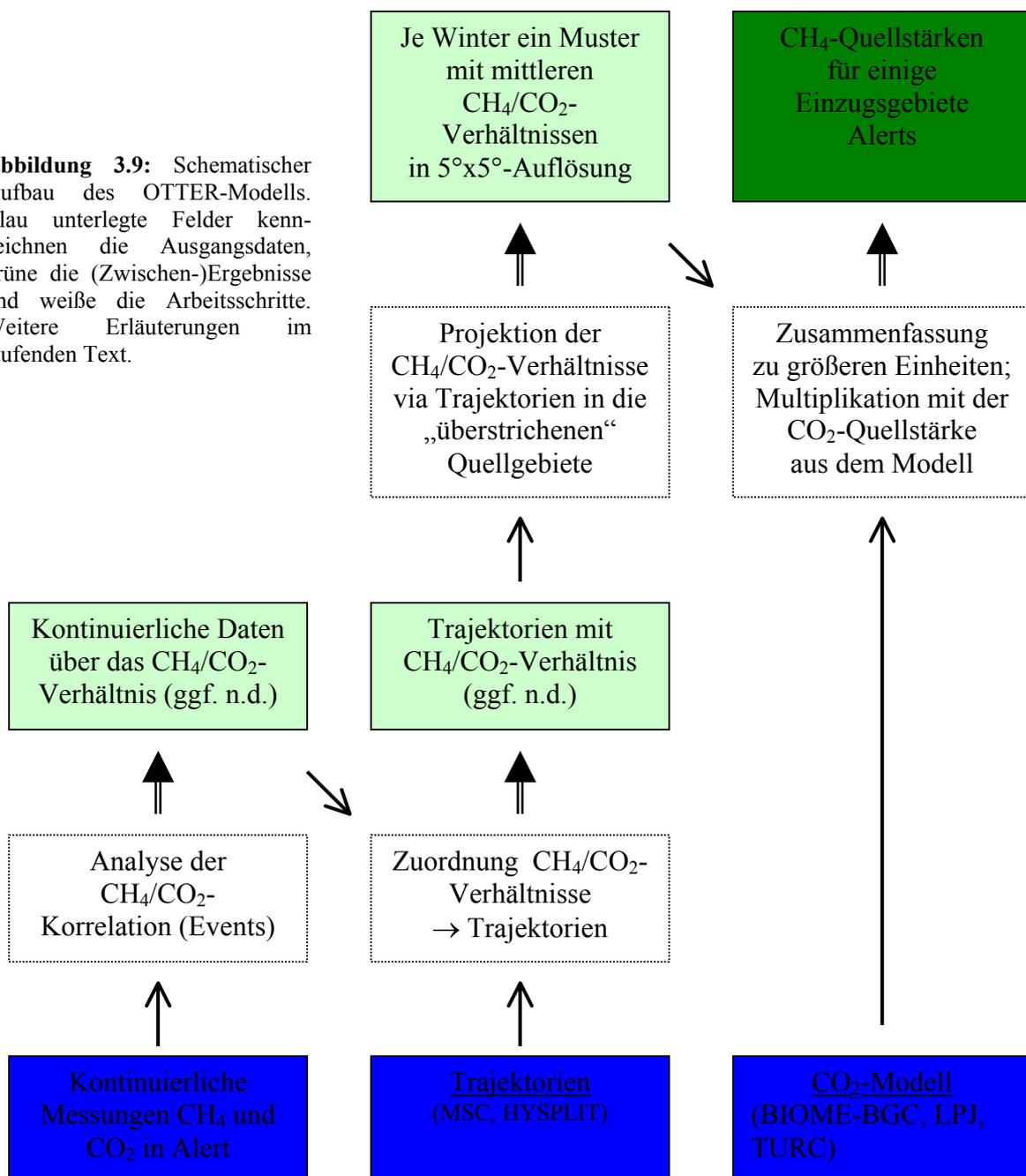


Abbildung 3.10 verdeutlicht die Vorgehensweise. Herausgegriffen ist eine der Trajektorien aus Abbildung 3.4. Das Bild zeigt einen Zoom in das potenzielle Quellgebiet, die Trajektorie ist unterlegt mit einer $5^\circ \times 5^\circ$ -Einteilung. Jeder Punkt der Trajektorie entspricht einer Stunde, jede dieser Trajektorienstunden trägt den $\Delta\text{CH}_4/\Delta\text{CO}_2$ -Wert in die entsprechende Zelle ein. Auf diese Art berücksichtigt man eine Wichtung mit der Aufenthaltszeit: Je länger sich eine Trajektorie über einer Zelle aufhält, umso öfter wird der Wert dort eingetragen, da ihre

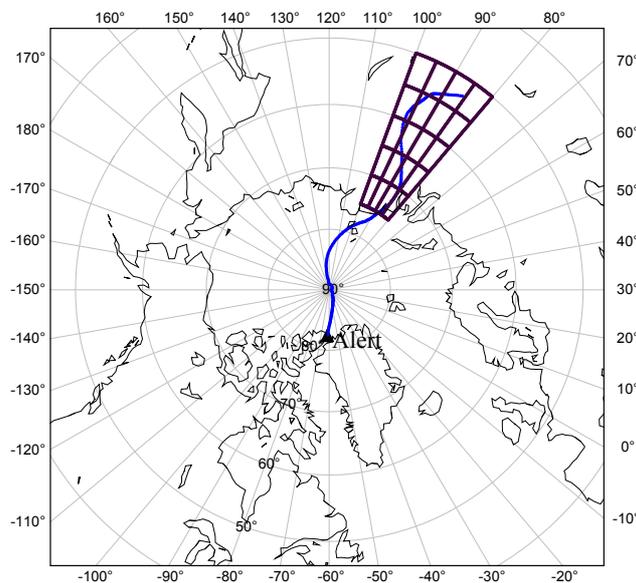


Abbildung 3.10: Beispiel einer Trajektorie mit unterlegter $5^\circ \times 5^\circ$ -Einteilung zur Erläuterung der Zuordnung des $\Delta\text{CH}_4/\Delta\text{CO}_2$ -Verhältnisses inklusive der Wichtung mit der Aufenthaltszeit über dem Quellgebiet (s. Text).

Luftmasse ja auch vermeintlich umso mehr Information aus dieser Zelle enthält. Derart verfährt man mit allen Trajektorien eines Winters (November-März). Wie in Kapitel 3.2 erwähnt, werden nur die bodennahen Trajektorien (925mbar) betrachtet. Das entsprechende Programm, welches dies leistet, wurde – wie alle für dieses Modell verwendeten Programme – mit Matlab 5.3[®] auf einem herkömmlichen PC geschrieben. Die Zuordnung der $\Delta\text{CH}_4/\Delta\text{CO}_2$ -Verhältnisse zu allen Trajektorien eines Winters (ca. 600 (MSC) bzw. 1200 (HYSPLIT)) dauert etwa 10 (20) Minuten; das Auslesen der Trajektorien und die Projektion ihrer Werte in die $5^\circ \times 5^\circ$ -Zellen benötigt mit allen noch zu beschreibenden statistischen Rechnungen ca. 3 (6) Minuten pro Winter.

Um die jeweilige Signifikanz der in Kapitel 3.1 beschriebenen ΔCH_4 - ΔCO_2 -Korrelation zu berücksichtigen, werden pro $5^\circ \times 5^\circ$ -Zelle ij mit dem Fehler der Korrelation gewichtete Wintermittelwerte des $\Delta\text{CH}_4/\Delta\text{CO}_2$ -Verhältnisses bestimmt. Gleichung (3-10) stellt diese Mittelung dar. Der Index ij steht wieder für die entsprechende $5^\circ \times 5^\circ$ -Zelle, der Index k_{ij} für die zu der Zelle ij gehörigen Werte der k -ten Trajektorie. Summiert wird über alle N Trajektorien eines Winters, wobei pro Zelle nur die N_{ij} Trajektorien beitragen, die über die Zelle gestrichen sind und die ein wohldefiniertes $\Delta\text{CH}_4/\Delta\text{CO}_2$ -Verhältnis R mit sich tragen. p ist der Wichtungsfaktor; dieser berücksichtigt nicht nur die übliche Wichtung mit dem Fehler (σ), sondern auch die oben beschriebene Wichtung mit der Aufenthaltszeit (vgl. Gleichung (3-11)); U_{kij} ist die Anzahl der Trajektorienstunden der k -ten Trajektorie in der Zelle ij . Als Standardabweichung wird das Maximum aus innerem und äußerem Fehler genommen, die Division durch $\sqrt{N_{ij}}$ liefert den Fehler des Mittelwertes (alle Gleichungen [Kohlrausch, 1968], Gleichung (3-11) modifiziert).

$$(3-10) \quad \overline{R_{ij}} = \frac{\sum_{k_{ij}=1}^{N_{ij}} p_{k_{ij}} \cdot R_{k_{ij}}}{\sum_{k_{ij}=1}^{N_{ij}} p_{k_{ij}}} \quad (\text{Mittelwert})$$

$$(3-11) \quad p_{kij} = \frac{U_{kij}}{\sigma_{kij}^2} \quad (\text{Wichtungsfaktor})$$

$$(3-12) \quad \sigma_{ij}^A = \frac{1}{\sqrt{\sum_{kij=1}^{N_{ij}} p_{kij}}} \quad (\text{innerer Fehler})$$

$$(3-13) \quad \sigma_{ij}^B = \sqrt{\frac{\sum_{kij=1}^{N_{ij}} p_{kij} \cdot (R_{kij} - \overline{R_{ij}})^2}{(N_{ij} - 1) \cdot \sum_{kij=1}^{N_{ij}} p_{kij}}} \quad (\text{äußerer Fehler})$$

$$(3-14) \quad \sigma_{ij} = \text{Max}(\sigma_{ij}^A, \sigma_{ij}^B) \quad (\text{Fehler des Einzelwertes})$$

$$(3-15) \quad \sigma_{ij}(\overline{R_{ij}}) = \frac{\sigma_{ij}}{\sqrt{N_{ij}}} \quad (\text{Fehler des Mittelwertes})$$

Das Modell liefert also pro Winter ein Muster von 5°x5°-Zellen mit folgenden Informationen je Zelle: Anzahl der „guten“ Trajektorien („gut“ = mit wohldefiniertem R_k) N_{ij} ; Anzahl aller Trajektorienstunden; Anzahl der „guten“ Trajektorienstunden (Summe über alle U_{kij}) sowie Mittelwert von R mit Standardabweichung und Fehler des Mittelwertes. Das Modell bietet darüber hinaus bei der Erstellung dieser Muster die Möglichkeit, nach gewissen Kriterien zu selektieren. In Variante 1 werden nur Steigungen betrachtet, bei denen sich die Methankonzentration mindestens um einen festgelegten Wert ändert (z.B. 5ppb), in Variante 2 werden nur solche berücksichtigt, die zu einem *Anstieg* in den Konzentrationen gehören. Die dritte Variante schaut sich nur die Steigungen an, bei denen das zugehörige Event länger als zwölf Stunden dauert, Variante 4 rechnet mit allen Werten, und Variante 5 ist eine Schnittmenge aus 2 und 3, betrachtet also nur ansteigende Events, die länger als zwölf Stunden andauern.

Im weiteren Verlauf werden, um die Statistik zu verbessern und um der Unsicherheit der Trajektorien Rechnung zu tragen, mehrere Zellen (M) zu größeren Einheiten geeignet zusammengefasst. Diese Einheiten ergeben sich aus der konkreten Betrachtung der bis hierher gewonnenen Modellergebnisse, werden also in Kapitel 3.6 beschrieben, sie bestehen aus bis zu 21 5°x5°-Zellen. Da es sich bei den Ergebnissen der einzelnen Zellen um unabhängige Messungen handelt, wird für die übergeordnete Einheit ein einfacher Mittelwert berechnet, also weder mit Fehler noch mit Aufenthaltszeiten gewichtet (Gleichung (3-16)). Dessen

Fehler wird wiederum aus dem Maximum zweier Fehler bestimmt – einerseits der durch (lineare) Fehlerfortpflanzung gewonnene Fehler (Gleichung (3-17)), andererseits der des neuen Mittelwertes (Gleichung (3-18)).

$$(3-16) \quad \overline{R_E} = \frac{1}{M} \cdot \sum_{ij=1}^M \overline{R_{ij}}$$

$$(3-17) \quad \sigma_E^A = \frac{1}{M} \cdot \sum_{ij=1}^M \sigma_{ij}(\overline{R_{ij}})$$

$$(3-18) \quad \sigma_E^B = \sqrt{\frac{\sum_{ij=1}^M (\overline{R_{ij}} - \overline{R_E})^2}{M \cdot (M - 1)}}$$

Die Aussage der $\overline{R_E}$ -Werte ist nun folgende: Im Mittel trägt eine Trajektorie, die über eine Einheit gestrichen ist, das CH_4/CO_2 -Verhältnis $\overline{R_E}$ mit sich. In erster Näherung kann nun angenommen werden, dass dieses auch dem tatsächlichen mittleren Verhältnis der Quellen in dieser Einheit entspricht. Dann ergibt sich die Methan-Quellstärke aus der Multiplikation dieses Wertes mit der mittleren CO_2 -Quellstärke dieser Einheit (vgl. auch Gleichung (3-2) in Kapitel 3.1). Diese Vorgehensweise, nämlich zuerst getrennt über die CH_4/CO_2 -Verhältnisse und die CO_2 -Quellstärken zu mitteln und dann erst das Produkt zu bilden, wird hier dem umgekehrten Weg, zunächst pro $5^\circ \times 5^\circ$ -Zelle die Methan-Quellstärke zu berechnen und dann über diese zu mitteln, vorgezogen. Der Grund liegt in der Ungenauigkeit der Trajektorien, die bereits bei fünf Tage zurückgerechneten in der Größenordnung von 1000 km liegt [Kahl et al., 1989]. Eine $5^\circ \times 5^\circ$ -Zelle hat eine Ausdehnung in Nord-Süd-Richtung von etwa 550 km; in West-Ost-Richtung hängt sie vom Breitengrad ab, für 52.5° N beträgt sie etwa 340 km, für 67.5° N etwa 210 km. Der Fehler der Trajektorienkoordinaten überdeckt also einige $5^\circ \times 5^\circ$ -Zellen. Die $5^\circ \times 5^\circ$ -Auflösung des Modells kann also von den Trajektorien (in der Anwendung auf die Station Alert) nicht geleistet werden, daher wird hier auf die Zusammenfassung zu größeren Einheiten übergegangen. Bei der Diskussion der Modellergebnisse für den eurasischen Kontinent erfolgt allerdings ein Vergleich mit der Methode, zuerst die Methanquellen einer $5^\circ \times 5^\circ$ -Zelle zu berechnen und dann über diese zu mitteln.

3.5.2 Lambda-Ansatz für den Einfluss benachbarter Quellregionen

Im Unterschied zu der oben beschriebenen Näherung (ohne Einfluss benachbarter Quellregionen) wird es aber so sein, dass das gemessene CH_4/CO_2 -Verhältnis einer Einheit nicht nur von den Quellflüssen in dieser Einheit bestimmt wird, sondern zusätzlich von Einträgen aus den benachbarten Einheiten. Eine einzelne Trajektorie wird ja genau in diesem Sinn betrachtet, nämlich dass ihre Information sich aus Beiträgen aller überstrichenen Gebiete zusammensetzt. Dieser Effekt wird zwar durch die Mittelung über alle Trajektorien eines Winters reduziert, eventuelle systematische Beeinflussungen der Einheiten untereinander, etwa über häufig auftretende Wetterlagen, bleiben aber bestehen. Es soll daher hier der sogenannte Lambda-Ansatz vorgestellt werden, der solche Einflüsse von benachbarten

Einheiten berücksichtigt. Ausgangspunkt ist die Feststellung, dass das für die Einheit E berechnete $\Delta\text{CH}_4/\Delta\text{CO}_2$ -Verhältnis R sich aus den Quellflüssen der Einheit E und solchen zusätzlichen Flüssen zusammensetzt:

$$(3-19) \quad \overline{R}_E = \frac{j_{\text{CH}_4,E} + j_{\text{CH}_4,ad}}{j_{\text{CO}_2,E} + j_{\text{CO}_2,ad}} \Leftrightarrow \underbrace{\overline{R}_E \cdot j_{\text{CO}_2,E}}_{\text{Ergebnis erste Näherung}} = \underbrace{j_{\text{CH}_4,E}}_{\text{'wahrer' Wert}} + \underbrace{\left[j_{\text{CH}_4,ad} - \overline{R}_E \cdot j_{\text{CO}_2,ad} \right]}_{\text{Restglied}}$$

Die erste Näherung ist also dann gut, wenn das Restglied in Gleichung (3-19) verschwindet, entweder, weil es keinen zusätzlichen Einfluss gibt oder, wenn dieser das gleiche CH_4/CO_2 -Verhältnis \overline{R}_E hat. Ist dies nicht der Fall, muss der Fluss aus den Nachbareinheiten parametrisiert werden. Dazu wird ein aus q Einheiten zusammenhängendes Gebiet betrachtet. Der Ansatz geht von zwei Annahmen aus:

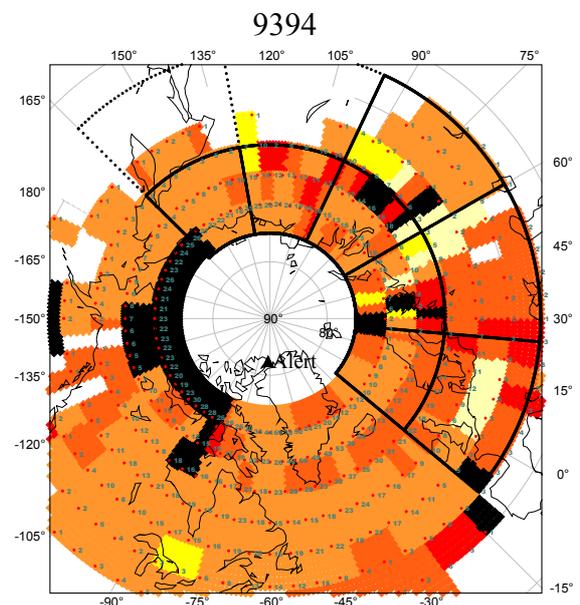
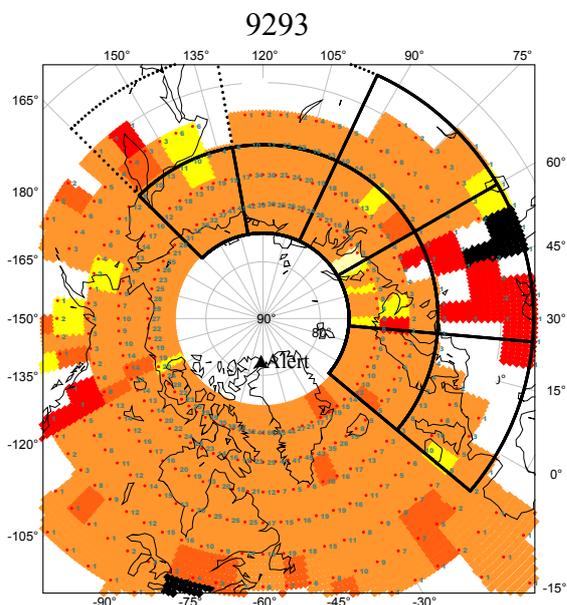
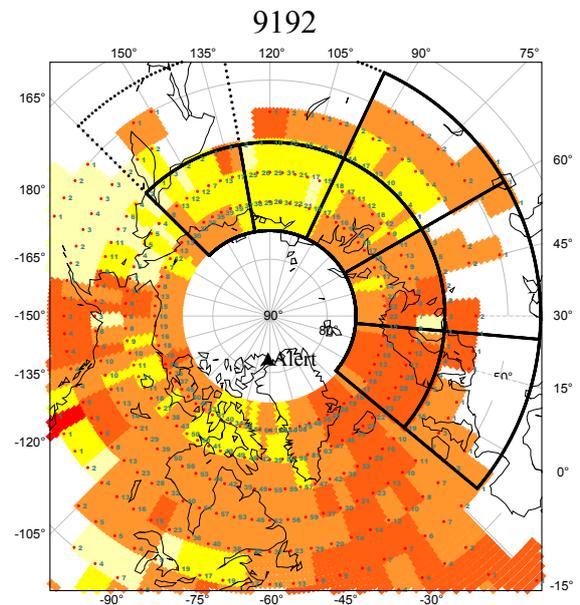
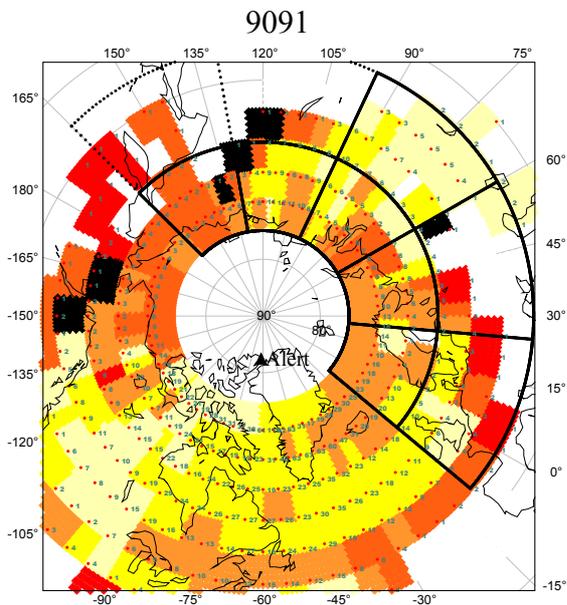
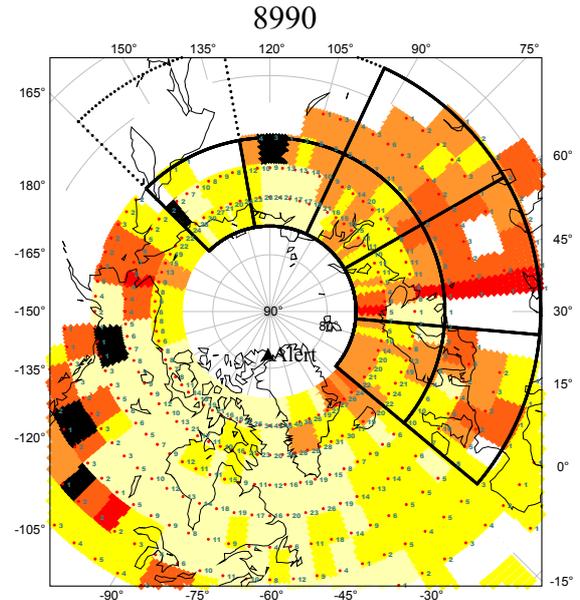
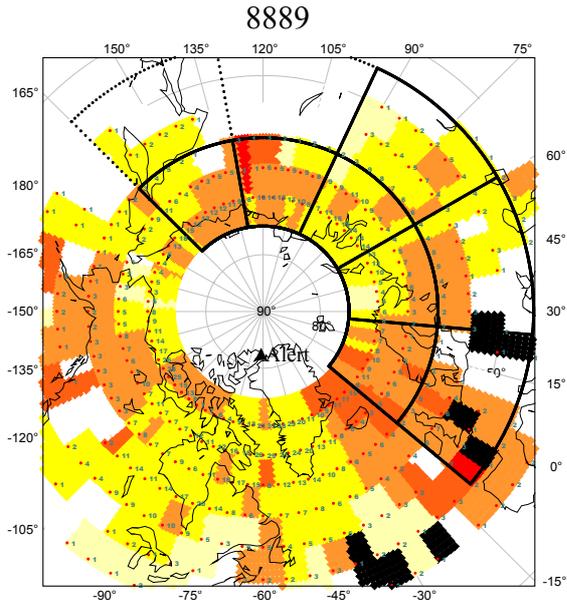
1. Es gibt keinen Einfluss von außerhalb dieses Gebietes. Die Grenzen werden sich, wie schon die Einteilung in Einheiten, konkret in Kapitel 3.6 durch die Reichweite der Trajektorien und die Kontinentalgrenzen ergeben.
2. Der Einfluss von benachbarten Einheiten ist proportional zu den dortigen Quellflüssen, der Proportionalitätsfaktor heisst λ . Für die Einheit 1 z.B. ergibt sich dann aus Gleichung (3-19):

$$(3-20) \quad j_{\text{CH}_4,1} + \lambda_{12} \cdot j_{\text{CH}_4,2} + \lambda_{13} \cdot j_{\text{CH}_4,3} + \dots = \overline{R}_1 \cdot \left[j_{\text{CO}_2,1} + \lambda_{12} \cdot j_{\text{CO}_2,2} + \lambda_{13} \cdot j_{\text{CO}_2,3} + \dots \right]$$

Schreibt man die Flüsse und die gemessenen CH_4/CO_2 -Verhältnisse aller Einheiten in je einen Vektor, so kann man Gleichung (3-20) für alle Einheiten in einer Matrixgleichung ausdrücken:

$$(3-21) \quad M \cdot \overrightarrow{j_{\text{CH}_4}} = \overline{R} \cdot (M \cdot \overrightarrow{j_{\text{CO}_2}})$$

M ist eine Matrix, deren Einträge die Lambdas sind. In der Zeile i der Matrix stehen die zu R_i gehörigen Lambdas. In der Hauptdiagonalen stehen also Einsen. Man beachte das „ \cdot “ (punktmal) hinter R; dies stellt kein Skalarprodukt dar, sondern die komponentenweise Multiplikation zweier Vektoren, so dass wieder ein Vektor entsteht. Ist M regulär, so kann man Gleichung (3-21) nach den Methanflüssen auflösen. Bei der Frage, welche Werte die Lambdas annehmen sollen, sei ein letztes Mal auf die konkreten Rechnungen im folgenden Kapitel verwiesen, zu dem nun aber endgültig alle Grundlagen gelegt sind.



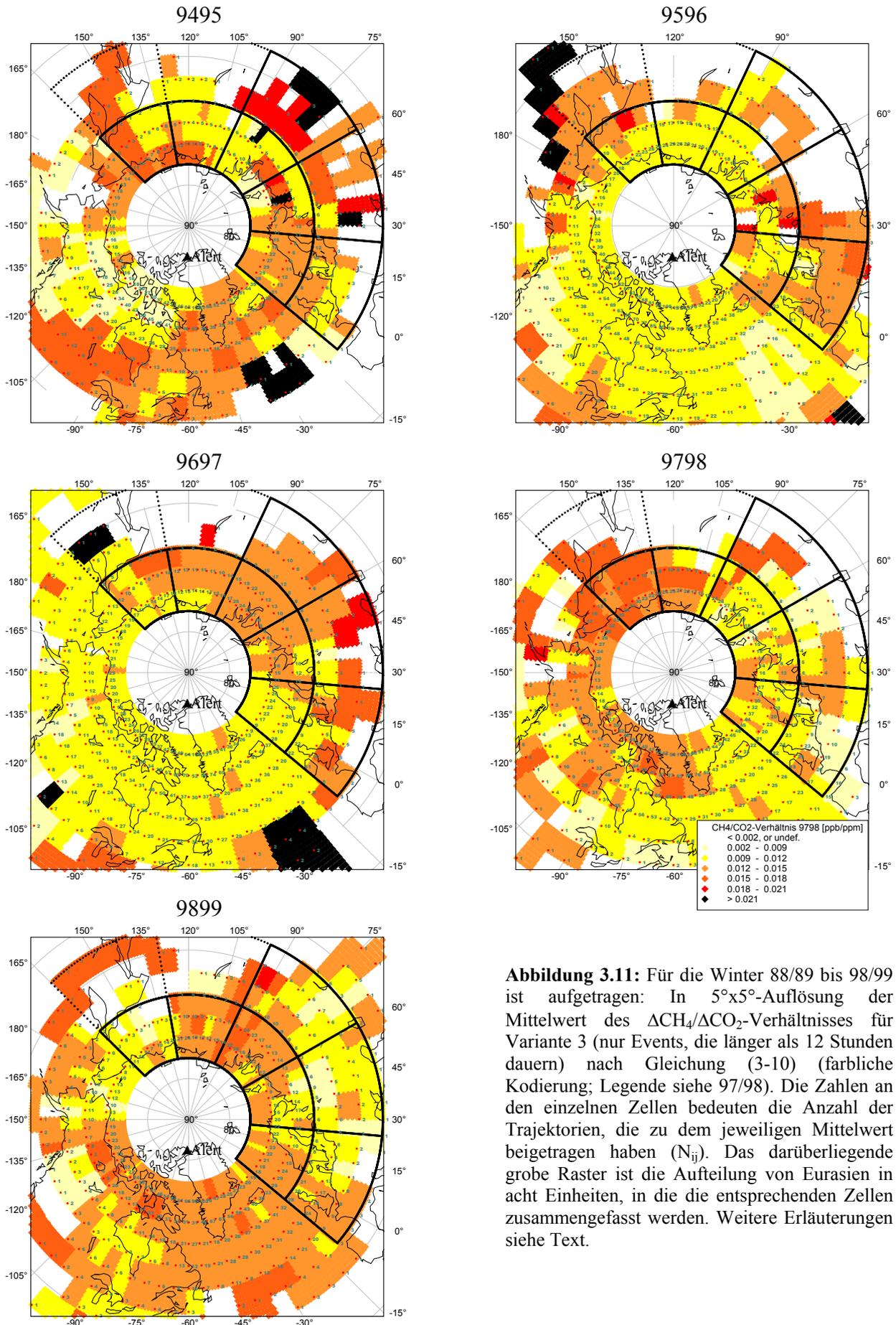


Abbildung 3.11: Für die Winter 88/89 bis 98/99 ist aufgetragen: In $5^\circ \times 5^\circ$ -Auflösung der Mittelwert des $\Delta\text{CH}_4/\Delta\text{CO}_2$ -Verhältnisses für Variante 3 (nur Events, die länger als 12 Stunden dauern) nach Gleichung (3-10) (farbliche Kodierung; Legende siehe 97/98). Die Zahlen an den einzelnen Zellen bedeuten die Anzahl der Trajektorien, die zu dem jeweiligen Mittelwert beigetragen haben (N_{ij}). Das darüberliegende grobe Raster ist die Aufteilung von Eurasien in acht Einheiten, in die die entsprechenden Zellen zusammengefasst werden. Weitere Erläuterungen siehe Text.

3.6 Ergebnisse des OTTER-Modells

Abbildung 3.11 (auf den vorhergehenden zwei Seiten) zeigt die nach Gleichung (3-10) berechneten Mittelwerte des $\Delta\text{CH}_4/\Delta\text{CO}_2$ -Verhältnisses in $5^\circ \times 5^\circ$ -Auflösung für die Winter 88/89 bis 98/99 in Variante 3. Es gehen hier also nur Teilevents in die Berechnung ein, die zwölf Stunden oder länger dauern. In der Darstellung von Abbildung 3.11 erkennt man zunächst einmal das Einzugsgebiet Alerts im Winter. Innerhalb von 10 Tagen wird Luft aus zum Teil weiten Entfernungen herantransportiert. Insbesondere über Europa und Westasien reichen manche Trajektorien bis zu 45°N , einige noch weiter südlich. Es sei darauf hingewiesen, dass die Muster in Abbildung 3.11 nur von Trajektorien bestimmt werden, die zu einem definierten Methan-zu- CO_2 -Verhältnis in Alert führen. Die Abbildung zeigt, dass sich das Einzugsgebiet bis auf Details in den Jahren qualitativ nicht ändert.

Die Farbskala in Abbildung 3.11 gibt die Größe von $\overline{R_{ij}}$ an, sie reicht von 0.002 ppb/ppm bis 0.021 ppb/ppm. Hier erkennt man nun bedeutende Unterschiede zwischen den verschiedenen Jahren; v.a. zeigt sich im Vergleich zur einfachen Analyse der Konzentrationsmessungen in Alert (Abbildung 3.3) die Notwendigkeit der Hinzunahme von Zusatzinformationen über die Luftmassenherkunft. Erst dieser Ansatz erlaubt, Aussagen über die Ursache von Trends in den Konzentrationsmessungen zu treffen. Das mittlere Methan-zu- CO_2 -Verhältnis im Winter 90/91 z.B. ist größer als in den anderen Jahren (Abbildung 3.3), eine Erhöhung im Muster von Abbildung 3.11 lässt sich aber nur im pazifischen Raum lokalisieren. Dagegen zeigt der Winter 93/94 flächendeckend hohe $\Delta\text{CH}_4/\Delta\text{CO}_2$ -Werte ohne in Abbildung 3.3 hervorstechen. Ein direkter Vergleich dieser beiden Abbildungen verbietet sich aber ohnehin aufgrund der unterschiedlichen Art der Bildung von Mittelwerten. Als weitere Information enthält Abbildung 3.11 die Anzahl der „guten“ Trajektorien, die über eine $5^\circ \times 5^\circ$ -Zelle gestrichen sind. Sie gibt Auskunft über die Verlässlichkeit der Information aus der jeweiligen Zelle; basiert diese etwa auf den Einträgen vieler Trajektorien, so ist der Wert zuverlässiger als das bei ein oder zwei Trajektorien der Fall ist.

Eine Sonderstellung nimmt auch hier wie in Abbildung 3.3 der Winter 87/88 ein. Er ist daher – zum Vergleich zusammen mit 88/89 – in Abbildung 3.12 dargestellt. Der obere Teil zeigt die beiden Winter in der gleichen farblichen Kodierung wie Abbildung 3.11, man sieht kaum Differenzierungen in 87/88. Daher wurde im unteren Teil der Abbildung die Auflösung zu höheren Werten angepasst. Auf den ersten Blick sieht es so aus, als ob das ungewöhnlich hohe $\Delta\text{CH}_4/\Delta\text{CO}_2$ -Verhältnis von 87/88 aus Abbildung 3.3 in alle Regionen projiziert wird, oder andersherum, dass Einträge aus dem gesamten Einzugsgebiet zu diesem Wert beitragen. Inwieweit eine solche Folgerung plausibel ist, soll später diskutiert werden. Der letzte Schritt des Modells, nämlich die Abschätzung von Methanflüssen, soll für zwei unabhängige Gebiete durchgeführt werden, Eurasien und Nordamerika.

3.6.1 Eurasien

In den Abbildungen 3.11 und 3.12 ist über den eurasischen Kontinent bereits ein Raster von Einheiten gelegt, das den in Kapitel 3.5 dargelegten Ansprüchen genügt: Im Norden (75°N), Westen (10°W) und Osten (165°O) ist es durch Ozeane begrenzt, die Reichweite der Trajektorien definiert die südliche Grenze bei 45°N , über die diese nur in wenigen Fällen hinausreichen. Um nach Längen- und Breitengrad differenziert Aussagen treffen zu können, ist das Kuchenstück in fünf gleich große Segmente aufgeteilt, die je bei 60°N geteilt sind. So entstehen Einheiten mit einer Fläche von 2.5 Mio km^2 (Norden) bzw. 3.9 Mio km^2 (Süden).

Die beiden Einheiten im Südosten werden nicht weiter betrachtet, da die Informationen aus diesen Teilen in allen Jahren nicht ausreichen. Nur wenige Trajektorien reichen bis hierher, von diesen verlaufen die meisten über dem pazifischen Ozean oder haben nur eine geringe „Eindringtiefe“ über dem Kontinent. Aus den übrigen acht Segmenten liegen bis auf wenige Ausnahmen über die gesamte Zeit fundierte Informationen vor.

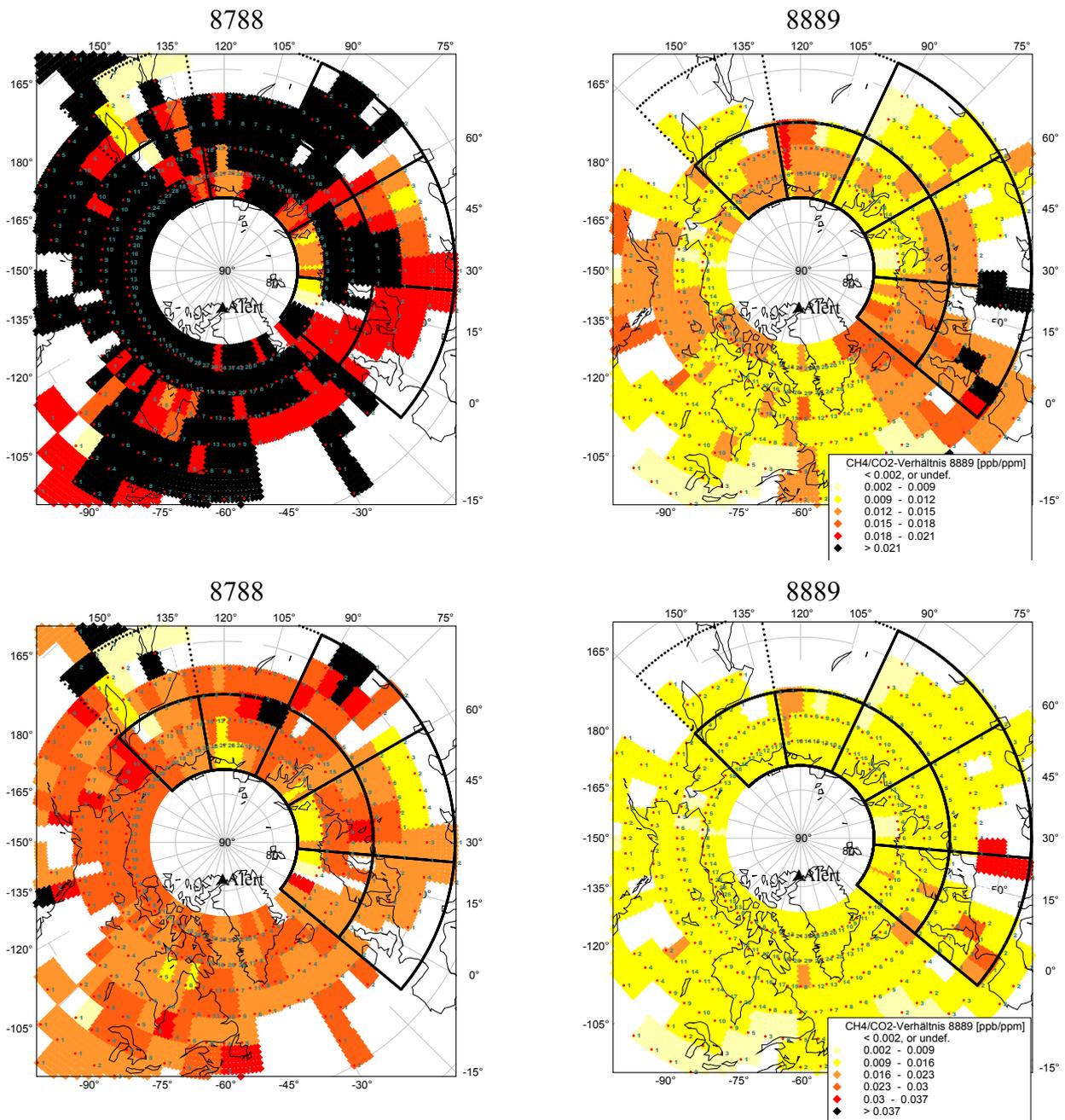


Abbildung 3.12: $\Delta\text{CH}_4/\Delta\text{CO}_2$ -Verhältnisse im Winter 87/88 und zum Vergleich 88/89 wie in Abbildung 3.11; oben in der gleichen Farbkodierung wie dort, unten mit größerer Auflösung.

Erste Näherung

Als Standardlauf des Modells wird im Folgenden immer Variante 3 und BIOME-BGC als CO₂-Modell genommen. Die beiden anderen CO₂-Modelle als Eingangsgrößen werden zum Vergleich weiter unten diskutiert. Weitere Varianten (außer der Variante 3) werden hier nicht betrachtet, da sie sich für diese Anwendung des Modells als nicht sinnvoll erwiesen (siehe weiter unten). In den folgenden Balkendiagrammen (Abbildungen 3.13 ff.) sind für verschiedene Gruppierungen der oben beschriebenen Einheiten die Methanflüsse dargestellt. Der kleine Kartenausschnitt in der rechten oberen Ecke gibt jeweils die Gebiete an. Die angegebenen Fehlerbalken beruhen auf den Fehlern in der Bestimmung der Steigungen, statistischen Fehlern bei der Mittelung über alle Trajektorien und entsprechender Fehlerfortpflanzung, wie in Kapitel 3.5 beschrieben. Als Fehler der CO₂-Flüsse wird nur die Mittelung der 1°x1°-Daten zu den Einheiten (als Fehler des Mittelwertes) berücksichtigt; ein Fehler in den Modelldaten selbst geht nicht ein. Einschätzungen entsprechender Unsicherheiten werden im Vergleich mit den anderen CO₂-Biosphärenmodellen diskutiert. Wie in Kapitel 3.4.2 erläutert, handelt es sich bei den mit dem OTTER-Modell berechneten CH₄-Flüssen um anthropogene Quellstärken (im Wesentlichen Förderung und Transport fossiler Brennstoffe, Wiederkäuer und Mülldeponien). Da man davon ausgehen kann, dass die Saisonalität dieser Quellen nur gering ist, werden die für die Wintermonate November bis März abgeschätzten mittleren Flüsse auf ein Jahr hochgerechnet. Sie sind daher in den folgenden Abbildungen in [Tg/Jahr] (pro Fläche des jeweiligen Gebiets) angegeben. Für die Jahre 1990 und 1995 enthält die EDGAR-Datenbank CH₄-Flüsse in 1°x1°-Auflösung (siehe Kapitel 3.4.2). Diese sind – für die entsprechenden Gebiete aufsummiert – in den folgenden Diagrammen zum Vergleich schraffiert in den Wintern 89/90 und 90/91 bzw. 94/95 und 95/96 aufgetragen.

Abbildung 3.13 gibt einen Überblick über das ganze Gebiet, aufgeteilt in einen westlichen (blau, a)) und einen östlichen Teil (rot, b)). Es zeigt sich, dass die Ergebnisse dieses Ansatzes in ihrer Größenordnung sehr gut mit den statistischen Daten von EDGAR übereinstimmen. Man beachte in diesem Zusammenhang v.a. die verschiedenen Skalen in den beiden Teilabbildungen; zwar ist die blaue Fläche knapp vier mal so groß wie die rote, der Gesamtfluss unterscheidet sich aber im Mittel um einen Faktor 36! Die Flussdichte (pro m²) in dem westlichen Teil ist also um eine Größenordnung höher als in dem östlichen. Bei EDGAR beträgt der Faktor blau-zu-rot etwa 51. Betrachtet man das ganze Gebiet (rot + blau), so ergibt sich für die Gesamtfläche von etwa 24 Mio km² zwischen 88/89 und 98/99 ein mittlerer Methanfluss von (77 ± 10) Tg/Jahr. Der Mittelwert aus den beiden EDGAR-Jahren beträgt 55 Tg/Jahr, er liegt also etwa 30 % unter den Modellergebnissen. Im Vergleich dazu: Die globale Gesamtquelle von Methan in die Atmosphäre wird im IPCC-Bericht [Ehhalt et al., 2001] zwischen 500 Tg/Jahr und 600 Tg/Jahr angegeben, der Anteil der anthropogenen Quellen ohne Reisanbau mit (250-330) Tg/Jahr (vgl. Kapitel 1).

Interessant ist v.a. der Trend der berechneten Quellflüsse über den gesamten Zeitraum. Für den blau markierten Bereich in Abbildung 3.13 ergibt sich ein signifikanter Trend von (-3.1 ± 0.7) Tg/Jahr, wenn man 87/88 mit berücksichtigt, und (-2.5 ± 0.6) Tg/Jahr ohne 87/88. Dies entspricht (-4.2 ± 1.0) % pro Jahr bzw. (-3.4 ± 0.8) % pro Jahr des Mittelwertes von 88/89 bis 98/99. Über den ganzen Zeitraum zeigen die CO₂-Quellen aus BIOME-BGC für den Bereich einen Trend von (-0.9 ± 0.2) % pro Jahr. EDGAR 1995 unterscheidet sich in diesem Gebiet von EDGAR 1990 um einen Faktor 0.81, was einem Trend von -4.3 % pro Jahr entspricht, in sehr guter Übereinstimmung mit den Modellergebnissen. Für den rot markierten Bereich ergibt das Modell einen Trend von (-2.9 ± 1.7) % pro Jahr inkl. 87/88 bzw. (-1.7 ± 1.2) % pro Jahr exkl. 87/88, während EDGAR einen Trend von -2.3 % pro Jahr aufweist. Die der

Berechnung zu Grunde liegenden CO₂-Flüssen haben hier einen Trend von $(-1.9 \pm 0.7) \%$ pro Jahr.

In Abbildung 3.14 erfolgt die Aufteilung des blau markierten Gebiets aus Abbildung 3.13 in einen nördlichen und einen südlichen Teil. Die Modelldaten zeigen, dass der Gesamt-Methanfluss im südlichen Teil im Mittel um einen Faktor 6.0 ± 0.8 höher ist als im Norden. In den EDGAR-Daten beträgt der Faktor 6.4. Man beachte, dass die südliche Fläche 1.6 mal so groß ist wie die nördliche, womit die mittleren Methanflüsse pro Flächeneinheit sich also um einen Faktor 3.8 ± 0.5 bzw. 4.0 unterscheiden. Die CO₂-Gesamtflüsse der beiden Regionen haben ebenfalls ein Verhältnis von 5.6 ± 0.3 . Da die relative Aufteilung in Nord und Süd für Modell und EDGAR-Statistik sehr gut übereinstimmen, ergibt sich für den Vergleich der absoluten CH₄-Flüsse das gleiche Bild wie für den gesamten Bereich: Die EDGAR-Werte sind um 31 % Prozent (Nord) bzw. 28 % (Süd) kleiner als die Modell-Daten (Mittelwert 88/89-98/99). Da 85 % der Quellen im südlichen Teil liegen, zeigt sich der oben angegebene Trend des gesamten Gebietes auch hier: Er beträgt für Nord $(-2.4 \pm 0.5) \text{ Tg/Jahr}$ bzw. $(-3.7 \pm 0.8) \%$ pro Jahr ohne Berücksichtigung des Winters 87/88 und für Süd $(-2.9 \pm 0.6) \text{ Tg/Jahr}$ bzw. $(-4.5 \pm 0.9) \%$ pro Jahr unter Einbeziehung von 87/88. Der Unterschied zwischen den beiden EDGAR-Werten entspricht einem Trend von -4.4% pro Jahr. Zum Vergleich: Die CO₂-Quellen zeigen in diesem Bereich einen Trend von $(-1.0 \pm 0.3) \%$ pro Jahr über den gesamten Zeitraum. Im nördlichen Teil ergeben die Methanflüsse des Modells dagegen keinen signifikanten Trend $(-0.7 \pm 0.8) \%$ pro Jahr ohne 87/88 und $(-1.4 \pm 1.1) \%$ pro Jahr mit 87/88), während EDGAR auch hier einen deutlichen Trend von -3.4% pro Jahr angibt. Die CO₂-Flüsse nehmen um $(0.4 \pm 0.2) \%$ pro Jahr ab.

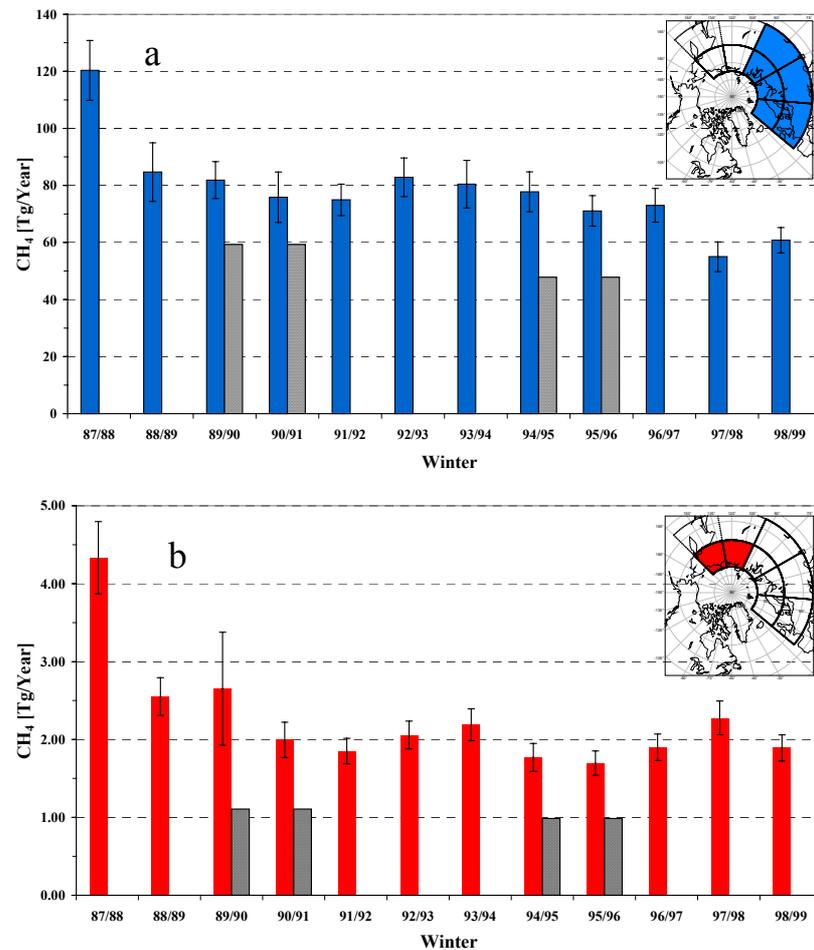


Abbildung 3.13: Methanflüsse in [Tg/Jahr] für die jeweils im Kartenausschnitt oben rechts schraffierten Bereiche von 87/88 bis 98/99, berechnet aus den CO₂-Flüssen des BIOME-BGC-Modells. In den Wintern 89/90 und 90/91 bzw. 94/95 und 95/96 sind zusätzlich die entsprechenden Abschätzungen der Jahre 1990 bzw. 1995 aus der EDGAR-Datenbank schraffiert eingetragen.

In Abbildung 3.15 wird das blau markierte Gebiet aus Abbildung 3.13 differenziert nach West, Mitte (unterer Teil der Abbildung) und Ost (oberer Teil der Abbildung, zusammen mit dem rot markierten Gebiet aus Abbildung 3.13) betrachtet. Bei dieser Aufteilung entlang des

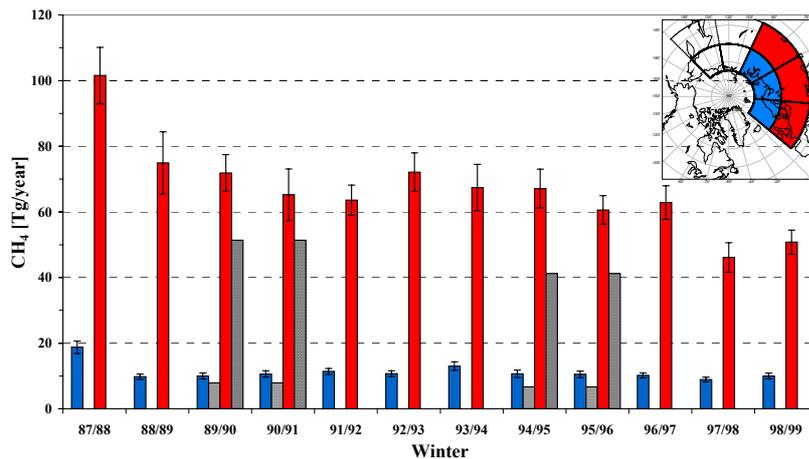


Abbildung 3.14: wie Abbildung 3.13

Großteil der Quellen zwischen 45°N und 60°N liegt, macht sich ein Fehler aufgrund schlechter Statistik hier bemerkbar, während er bei der vorher betrachteten Einteilung nicht ins Gewicht fällt, denn die Statistik ist nie in zwei der drei südlichen Regionen gleichzeitig ungenügend. Man kann diesen Effekt an der Anzahl der unterschiedlichen Trajektorien pro Einheit festmachen, eine Zahl, die nicht unmittelbar aus den Abbildungen 3.11 und 3.12 hervorgeht, da die Nummern sich dort auf einzelne $5^{\circ}\times 5^{\circ}$ -Zellen beziehen. In Abbildung 3.14 sind solche Regionen mit einem Sternchen (*) gekennzeichnet, wo die Anzahl der unterschiedlichen Trajektorien sechs oder weniger beträgt. Die entsprechenden Jahre gehen bei der Bildung von Mittelwerten und bei der Berechnung von Trends in diesen Regionen im Folgenden nicht ein. Im Vergleich mit den anderen Jahren sieht man allerdings, dass nur der östliche Teil im Winter 94/95 um mehr als 2σ vom generellen Trend abweicht.

Auch die Aufteilung entlang der Längengrade (Abbildung 3.15) zeigt im Mittel eine hervorragende Übereinstimmung mit den Relationen in EDGAR. Setzt man den Methanfluss des westlichen Teils ins Verhältnis zu dem der mittleren bzw. der östlichen Region, so ergeben sich für das Modell die Faktoren 0.9 ± 0.2 bzw. 2.1 ± 0.6 und für

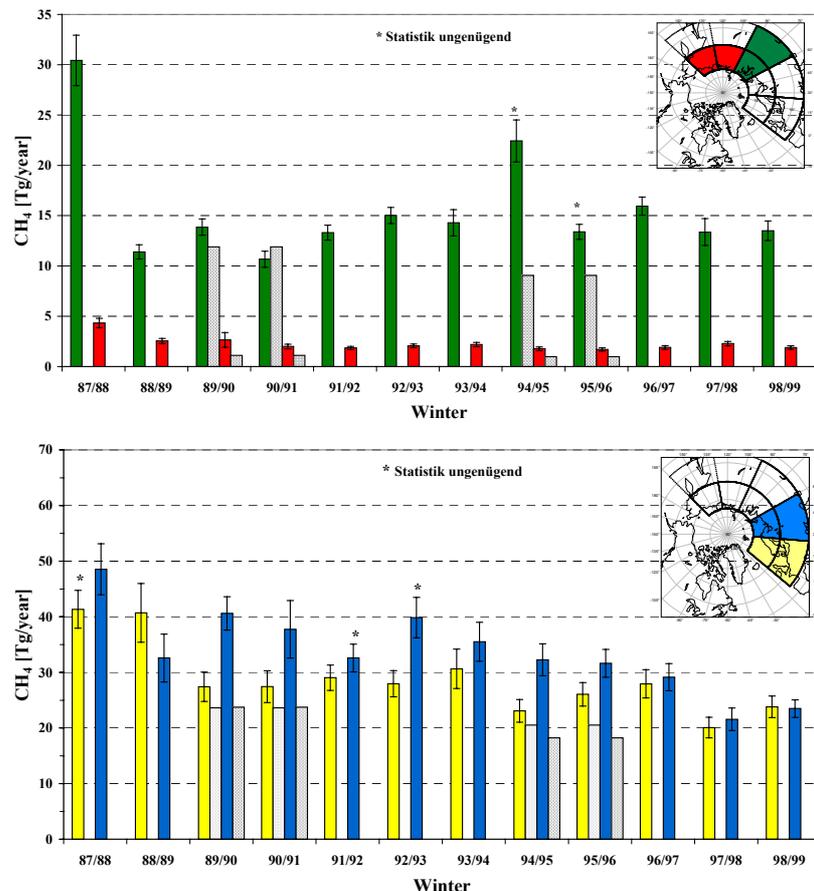


Abbildung 3.15: wie Abbildung 3.13

25. und des 60. Längengrades ergibt sich für manche Jahre ein Problem, das bei der vorherigen Aufteilung innerhalb der Fehler keine Rolle spielte: In manchen Jahren ist die Datenlage in einer der südlichen Einheiten nicht ausreichend. Dies ist bereits in den Abbildungen 3.11 und 3.12 erkennbar; man sieht z.B., dass im Winter 91/92 nur wenige Trajektorien aus der mittleren, südlichen Region kommen. Da aber der

Edgar 1.1 bzw. 2.1. Die entsprechenden CO₂-Flüsse stehen im Verhältnis 0.9 ± 0.1 bzw. 1.8 ± 0.1 . Der Unterschied der Gesamtflüsse zwischen Modell und EDGAR verschiebt sich innerhalb der einzelnen Regionen ein klein wenig im Vergleich zum gesamten Gebiet. Sind die EDGAR-Flüsse für das ganze Gebiet um 27 ± 9 % niedriger als die Modellflüsse, so ergeben sich nun Werte von (22 ± 14) %, (31 ± 13) % und (18 ± 7) % für West (gelb), Mitte (blau) und Ost (grün). Auch die Trends in den Modellergebnissen passen für Europa wieder sehr gut zu den aus den EDGAR-Daten abgeleiteten: Zwischen 10°W und 25°O ergibt das Modell (-0.85 ± 0.30) Tg/Jahr bzw. (-3.1 ± 1.1) % pro Jahr ohne Berücksichtigung des Winters 87/88 und EDGAR $-2,8$ % pro Jahr. (Aus den oben erläuterten Gründen entfällt hier die Einbeziehung des Winters 87/88 wegen ungenügender Statistik). Für den Bereich zwischen 25°O und 60°O fällt der Vergleich ähnlich aus. Die Modelldaten ohne den Winter 87/88 ergeben einen Trend von (-1.75 ± 0.35) Tg/Jahr bzw. (-5.5 ± 1.1) % pro Jahr, mit 87/88 erhält man (-1.88 ± 0.31) Tg/Jahr bzw. (-6.0 ± 1.0) % pro Jahr. Der Vergleich von EDGAR 1990 mit EDGAR 1995 führt zu einem Trend von -5.2 % pro Jahr. Anders sieht es zwischen 60°O und 95°O aus. Während die EDGAR-Daten auch hier einen klaren Trend von -5.4 % pro Jahr zeigen, ergibt das Modell einen leichten positiven Trend von (2.1 ± 1.1) % pro Jahr, der nicht signifikant ist, wenn man den Winter 87/88 mit berücksichtigt: (1.3 ± 2.0) % pro Jahr.

Über die Ursachen der gezeigten Trends kann hier nur spekuliert werden. Dlugokencky et al. [1998] geben unter Berufung auf die British Petrol (BP) einen Rückgang von Methanemissionen bei der Förderung und dem Transport von Erdgas in der ehemaligen Sowietunion an, um den globalen Trend in der Methankonzentration zu erklären. Unter www.bp.com findet man, dass die Erdgasförderung dort von 1991 bis 1997 stetig von $756 \cdot 10^9$ m³ auf $627 \cdot 10^9$ m³ zurückgegangen ist. Dies entspricht einer Abnahme von etwa 3 % pro Jahr. In den folgenden Jahren stieg die Förderung allerdings wieder auf $677 \cdot 10^9$ m³ im Jahr 2001 an. Entscheidend für das atmosphärische Methan ist nicht die Förderung des Erdgases, sondern die Verluste bei der Förderung, beim Transport und beim Verbrauch. Abbildung 3.16 zeigt die Erdgasfelder in Sibirien und rund um das Kaspische Meer, sowie die Transportwege von dort nach Westeuropa (Quelle: <http://www.ruhrgas.de>). Bemerkenswert ist, dass die Modellergebnisse keinen negativen Trend zwischen 60°O und 95°O zeigen, also dort, wo die sibirischen Fördergebiete liegen. Dagegen ist die größte Abnahme westlich des Urals zwischen 25°O und 60°O zu sehen (Russische Föderation, Baltische Staaten, Weißrussland und Ukraine). Die EDGAR-Datenbank liefert zwar Trends für den Zeitraum 1970 bis 1995, diese sind aber entweder nach Regionen oder nach Quelltypen differenziert. Für die ehemalige Sowietunion ist hier von 1988 bis 1995 ein Trend von etwa -5.5 % pro Jahr verzeichnet, für Osteuropa ca. -4.9 % pro Jahr. Für die europäischen Mitgliedstaaten der OECD gibt EDGAR eine Abnahme um etwa 1.8 % pro Jahr an. Dies ist in sehr guter Übereinstimmung mit den Modellergebnissen.



Abbildung 3.16 Erdgasfördergebiete in Sibirien und rund um das Kaspische Meer, sowie Transportwege nach Europa. (<http://www.ruhrgas.de>)

Nach Quelltypen *und* Staaten differenziert liefert EDGAR allerdings Daten für die Jahre 1990 und 1995 (also die, die auch als 1°x1°-Auflösung vorliegen) [Olivier et al., 2001a-c]. Tabelle 3.4 gibt für verschiedene Staaten(gemeinschaften) den jeweiligen relativen Anteil der drei wichtigsten Quellen – fossile Quellen, Viehzucht und Mülldeponien – gemäß der EDGAR-Daten an, sowie einen aus den Emissionen der beiden Jahre 1990 und 1995 abgeschätzten Trend. Demnach zeigen in OECD-Europa v.a. die fossilen Quellen, die hier knapp 30 % der Methanquellen ausmachen, einen starken Trend von –4.0 % pro Jahr. Den größten Anteil an der fossilen Methanquelle in OECD-Europa hat die Kohleförderung. Die starke Reduktion bei der Methanemission aus der Kohleförderung von etwa 3.2 Tg im Jahr 1990 auf etwa 2.1 Tg im Jahr 1995 überwiegt den positiven Trend der anderen fossilen Quellen um einen Faktor 2. Eine solche Emissionsminderung ist in guter Übereinstimmung mit Levin et al. [1999], die auf Grund atmosphärischer Messungen für den Einzugsbereich von Heidelberg zwischen 1992 und 1996/1997 einen Rückgang der Methanemissionen um 20% bestimmen und eine Reduktion bei der Kohleförderung als eine der Hauptursachen angeben. Ein starker Hinweis für diese Erklärung liefern atmosphärische Methanisotopen-Messungen in Heidelberg und Izaña, Teneriffa, die einen Trend der mittleren Quellisotopie für den Einzugsbereich von Heidelberg von –47.4 ‰ im Jahr 1992 bis –52.9 ‰ in 1995/1996 zeigen. Hierzu bedarf es der Reduktion des isotopisch schweren Methans aus der Kohleförderung ((-35...-30) ‰) [Levin et al., 1999]. Auch die wichtigste Quelle in OECD-Europa – die Viehzucht – zeigt laut EDGAR einen Trend von etwa -1.7 % pro Jahr, das sind -0.65 Tg in den fünf Jahren. Allerdings gibt der Informationsdienst des Statistischen Amtes der Europäischen Gemeinschaften (Eurostat) in Zusammenarbeit mit dem Statistischen Bundesamt für die 15 EU Staaten einen Rückgang der CH₄-Emissionen um 0.6 Tg für den Zeitraum von 10 Jahren (1990 bis 2000) an. (Quelle: <http://www.eu-datashop.de>)

Quelle	OECD Europa		Osteuropa		ehem. UDSSR		Kanada		USA	
	Anteil [%]	Trend [%/Jahr]	Anteil [%]	Trend [%/Jahr]	Anteil [%]	Trend [%/Jahr]	Anteil [%]	Trend [%/Jahr]	Anteil [%]	Trend [%/Jahr]
fossile Quellen	26	-4.0	56	-3.1	68	-5.8	38	4.4	54	-0.5
Viehzucht	43	-1.7	29	-7.6	21	-5.1	19	1.9	17	1.1
Mülldeponien	22	-0.9	7	2.9	5	2.7	20	0.8	22	-2.3

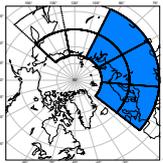
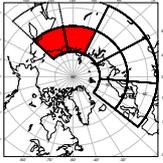
Tabelle 3.4: Nach Ländern differenzierter relativer Beitrag der drei wichtigsten Methanquellen zur Gesamtquelle. Fossile Quellen beinhalten Kohle-, Erdöl- und Erdgas-Produktion und -Verbrauch inklusive Verkehr; Viehzucht beinhaltet auch die Behandlung tierische Abfälle. Die angegebenen Trends sind aus den Jahren 1990 und 1995 berechnet (relativ zum Mittelwert aus den beiden Jahren). (Quelle: <http://arch.rivm.nl/env/int/coredata/edgar/>)

In Osteuropa und der ehemaligen Sowietunion dominiert die fossile Quelle mit 56 % bzw. 68 % der gesamten Methanemission; hierbei macht in Osteuropa der Anteil der Kohle ähnlich wie in OECD-Europa ungefähr 60 % aus, während etwa vier Fünftel der fossilen Methanemission in der ehemaligen Sowietunion auf die Produktion und den Transport von Erdgas zurückgehen. Die ehemalige Sowietunion deckt in Abbildung 3.15 in etwa sowohl den Bereich zwischen 25°O und 60°O als auch den Bereich zwischen 60°O und 95°O ab, während OECD-Europa und auch ein großer Teil Osteuropas zu dem Gebiet westlich von 25°O gehören. Nach Tabelle 3.4 ist in der ehemaligen UDSSR auch der Trend in den fossilen Quellen am größten, wobei sowohl die Methanemission bei der Kohleförderung von 5.0 Tg im Jahr 1990 auf 2.8 Tg im Jahr 1995 als auch die Erdgasemission von 23.9 Tg im Jahr 1990

auf 19.4 Tg im Jahr 1995 stark zurückgegangen sind. Laut EDGAR ist der Anteil von Erdgas-Produktion und -Transport an der zuletzt genannten Quelle etwa paritätisch, die Hauptabnahme aber, nämlich 3.1 Tg, verzeichnet EDGAR beim Transport. Die Diskrepanz zwischen den Modellergebnissen und der EDGAR-Statistik beim Trend zwischen 60°O und 95°O kann aber nicht geklärt werden.

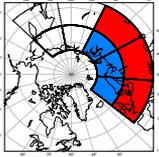
CO₂-Modelle LPJ und TURC

Die Tabellen 3.5-3.7 fassen noch mal alle Aussagen über Absolutwerte und Trends im Überblick zusammen. Zum Vergleich sind die Ergebnisse auch für die beiden anderen CO₂-Modelle als Eingangsgröße angegeben. Die den Abbildungen 3.13 und 3.15 entsprechenden Diagramme finden sich im Anhang (Abbildungen A.1 - A.6). Der Vergleich zeigt, dass die absolute Methanmenge mit allen drei CO₂-Quellen sehr ähnlich berechnet wird. Daneben fallen zwei Gesichtspunkte auf, die Aufschluss über die Hypothesen des Modells geben. Der eine betrifft die räumlichen Muster, der andere den zeitlichen Verlauf.

	EDGAR-CH ₄	Modell-CH ₄ auf Grundlage von			
		BIOME-BGC	EDGAR-CO ₂ + LPJ	TURC	
 <p>absolut: [Tg/Jahr]</p> <p>Trend: [Tg/Jahr] [%/Jahr]</p> <p>CO₂-Trend: [Tg/Jahr] [%/Jahr] [%/Jahr]</p>	53.6	74.4 ± 9.3	86.1 ± 16.0	80.8 ± 11.2	
			-2.5 ± 0.6 (o)	-4.6 ± 0.7 (o)	-3.2 ± 0.6 (o)
		-4.3	-3.4 ± 0.7 (o)	-5.3 ± 0.9 (o)	-3.9 ± 0.7 (o)
			-3.1 ± 0.7 (m)	-4.9 ± 0.7 (m)	-3.7 ± 0.6 (m)
			-4.2 ± 0.9 (m)	-5.6 ± 0.8 (m)	-4.6 ± 0.8 (m)
			-0.9 ± 0.2	-1.6 ± 0.7	-1.0 ± 0.1 *
 <p>absolut: [Tg/Jahr]</p> <p>Trend: [Tg/Jahr] [%/Jahr]</p> <p>CO₂-Trend: [Tg/Jahr] [%/Jahr] [%/Jahr]</p> <p>BLAU/ROT</p>	1.0	2.1 ± 0.3	0.12 ± 0.04	2.6 ± 0.3	
			-0.030 ± 0.025 (o)	-0.005 ± 0.002 (o)	+0.008 ± 0.026 (o)
		-2.3	-1.7 ± 1.2 (o)	-4.1 ± 1.8 (o)	+0.3 ± 1.0 (o)
			-0.056 ± 0.036 (m)	-0.006 ± 0.002 (m)	-0.012 ± 0.035 (m)
			-2.9 ± 1.7 (m)	-5.1 ± 1.8 (m)	-0.5 ± 1.4 (m)
			-1.9 ± 0.7	-4.0 ± 2.0	-0.05 ± 0.01 *
	51	36 ± 6	711 ± 157	31 ± 5	
		34 ± 3	702 ± 159	30 ± 1	

*Trend nur durch EDGAR

Tabelle 3.5: Zusammenfassung der Modellergebnisse für Eurasien entsprechend der Aufteilung in Abbildung 3.13 für die drei zu Grunde liegenden CO₂-Modelle. Trends in den Methandaten des Modells sind sowohl ohne (o) als auch mit (m) Berücksichtigung des Winters 87/88 angegeben, Mittelwerte wurden immer von 88/89 bis 98/99 gebildet, die Prozentangaben in den Trends beziehen sich alle auf diese Mittelwerte. Im Vergleich dazu sind in der linken Spalte die Daten aus der EDGAR-Statistik aufgelistet. Außerdem sind die Trends in den CO₂-Daten zwischen 87/88 und 98/99 relativ zum Mittelwert des gesamten Zeitraums angegeben. Zusätzlich ist für die Modell- und die EDGAR-Methanflüsse sowie für die CO₂-Flüsse das mittlere Verhältnis zwischen den Regionen angegeben.

	EDGAR-CH ₄	Modell-CH ₄ auf Grundlage von			
		BIOME-BGC	EDGAR-CO ₂ + LPJ	TURC	
 <p>BLAU absolut:</p> <p>Trend:</p> <p>CO₂-Trend:</p> <p>ROT absolut:</p> <p>Trend:</p> <p>CO₂-Trend:</p> <p>ROT/BLAU</p> <p>CH₄</p> <p>CO₂</p>	[Tg/Jahr]	7.3	10.5 ± 1.0	6.7 ± 1.6	7.5 ± 0.7
	[Tg/Jahr]		-0.07 ± 0.08 (o)	-0.27 ± 0.11 (o)	-0.04 ± 0.05 (o)
	[%/Jahr]	-3.4	-0.7 ± 0.8 (o)	-4.0 ± 1.7 (o)	-0.5 ± 0.7 (o)
	[Tg/Jahr]		-0.15 ± 0.13 (m)	-0.29 ± 0.10 (m)	-0.10 ± 0.08 (m)
	[%/Jahr]		-1.4 ± 1.1 (m)	-4.3 ± 1.5 (m)	-1.3 ± 1.1 (m)
	[%/Jahr]		-0.4 ± 0.2	-2.0 ± 1.7	-0.13 ± 0.04 *
	[Tg/Jahr]	46.3	63.9 ± 8.8	79.4 ± 14.9	73.3 ± 11.0
	[Tg/Jahr]		-2.4 ± 0.5 (o)	-4.2 ± 0.7 (o)	-3.1 ± 0.6 (o)
	[%/Jahr]	-4.4	-3.7 ± 0.8 (o)	-5.3 ± 0.8 (o)	-4.2 ± 0.8 (o)
	[Tg/Jahr]		-2.9 ± 0.6 (m)	-4.4 ± 0.6 (m)	-3.5 ± 0.6 (m)
[%/Jahr]		-4.5 ± 0.9 (m)	-5.6 ± 0.7 (m)	-4.8 ± 0.8 (m)	
[%/Jahr]		-1.0 ± 0.3	-1.6 ± 0.6	-1.1 ± 0.2 *	
CH ₄	6.4	6.0 ± 0.8	12.1 ± 1.7	9.8 ± 1.7	
CO ₂		5.6 ± 0.3	11.4 ± 1.8	9.1 ± 0.4	

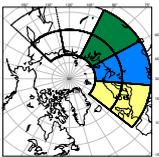
*Trend nur durch EDGAR

Tabelle 3.6: Wie Tabelle 3.5 für die in Abbildung 3.14 vorgenommene Aufteilung.

Wie man bereits in den vorangegangenen Abschnitten sehen konnte, unterscheiden sich die Trends in den berechneten Methan-Flüssen von denen der zu Grunde liegenden CO₂-Flüsse. Diese sind zwar natürlich in jenen enthalten, werden aber von den Trends der Methan-zu-CO₂-Verhältnisse überlagert. Betrachtet man das gesamte Gebiet, so dominieren letztere sogar. Es liegt in der Natur des Modells, dass sich unterschiedliche CO₂-Trends in entsprechend unterschiedlichen CH₄-Trends widerspiegeln. Im gesamten Gebiet zeigt LPJ den größten Trend. Bemerkenswert ist, dass man in den EDGAR+TURC-Daten den reinen EDGAR-CO₂-Trend sieht, da TURC für alle Jahre gleich angenommen wurde! Daraus folgt, dass auch der Trend in BIOME-BGC für die gesamte Region im Mittel (Tabelle 3.5) annähernd Null ist und LPJ dort einen Trend zeigt, der nicht signifikant von Null verschieden ist. Auch in den Differenzierungen der Tabellen 3.6 und 3.7 zeigen die drei Modelle meist ähnliche Resultate.

Neben diesem Aspekt des zeitlichen Verlaufs sind die räumlichen Muster auffallend. Betrachtet man in den Tabellen 3.6 und 3.7 die Relationen der modellierten Methan-Flüsse zwischen den verschiedenen Teilgebieten, so fällt sofort ins Auge, dass die Quotienten ganz klar von denjenigen der CO₂-Flüsse bestimmt werden. Das folgt aus der Homogenität der aus den Messungen bestimmten Methan-zu-CO₂-Muster, die in den Abbildungen 3.11 und 3.12 nicht direkt erkennbar ist, sondern erst durch die Mittelung über die hier betrachteten Teilgebiete deutlich wird: Der Quotient der Nord-Süd-Aufteilung (analog Tabelle 3.6) beträgt im Mittel über alle Jahre 1.1 mit einer Streuung von 0.1, die Relationen in der Aufteilung entlang der Längengrade (Tabelle 3.7) betragen 1.0 ± 0.2 bzw. 1.1 ± 0.2 . Setzt man das Gebiet östlich von 95°O in Relation zum Rest (Tabelle 3.5), so erhält man ebenfalls 1.0 ± 0.1 . Diese

Homogenität darf man nicht verwechseln mit der im Modell vorausgesetzten: Eine solche Homogenität zwischen CH₄-Quelle und CO₂-Quelle wurde nur innerhalb jeder Einheit angenommen. Dass sie sich jetzt für das gesamte Gebiet ergibt, lässt zwei Schlüsse zu: Entweder ist das Verhältnis zwischen den beiden Quellflüssen über das gesamte Gebiet (vermöge der hier betrachteten Mittelwerte) tatsächlich so homogen, oder die Signale der einzelnen Einheiten beeinflussen sich derart gegenseitig, dass in Alert stets ein gut durchmischtes mittleres Signal ankommt. Dieser zweite Fall kann anhand des im vorhergehenden Kapitel beschriebenen Lambda-Ansatz untersucht werden.

	EDGAR-CH ₄	Modell-CH ₄ auf Grundlage von			
		BIOME-BGC	EDGAR-CO ₂ + LPJ	TURC	
 <p>GELB absolut: [Tg/Jahr]</p> <p>Trend: [Tg/Jahr] [%/Jahr]</p> <p>CO₂-Trend: [%/Jahr]</p> <p>BLAU absolut: [Tg/Jahr]</p> <p>Trend: [Tg/Jahr] [%/Jahr]</p> <p>CO₂-Trend: [%/Jahr]</p> <p>GRÜN absolut: [Tg/Jahr]</p> <p>Trend: [Tg/Jahr] [%/Jahr]</p> <p>CO₂-Trend: [%/Jahr]</p> <p>GELB/BLAU CH₄ CO₂</p> <p>GELB/GRÜN CH₄ CO₂</p>	22.1	27.6 ± 5.3	45.0 ± 8.8	35.0 ± 6.8	
			-0.85 ± 0.30 (o)	-1.50 ± 0.41 (o)	-1.10 ± 0.35 (o)
		-2.8	-3.1 ± 1.1 (o)	-3.3 ± 0.9 (o)	-3.1 ± 1.0 (o)
			/ (m)	/ (m)	/ (m)
			/ (m)	/ (m)	/ (m)
			-0.7 ± 0.2	-0.9 ± 0.4	-0.6 ± 0.1 *
		21	31.6 ± 6.2	31.7 ± 9.4	32.2 ± 6.6
			-1.75 ± 0.35 (o)	-2.55 ± 0.56 (o)	-1.95 ± 0.40 (o)
		-5.2	-5.5 ± 1.1 (o)	-8.0 ± 1.8 (o)	-6.1 ± 1.2 (o)
			-1.88 ± 0.31 (m)	-2.31 ± 0.48 (m)	-2.01 ± 0.33 (m)
		-6.0 ± 1.0 (m)	-7.3 ± 1.5 (m)	-6.2 ± 1.0 (m)	
		-1.6 ± 0.4	-2.4 ± 1.2	-1.6 ± 0.3 *	
	10.5	13.5 ± 1.6	7.0 ± 1.8	11.5 ± 1.4	
		+0.29 ± 0.16 (o)	-0.14 ± 0.18 (o)	+0.11 ± 0.16 (o)	
	-5.4	+2.1 ± 1.2 (o)	-2.0 ± 2.5 (o)	+1.0 ± 1.3 (o)	
		+0.18 ± 0.27 (m)	-0.19 ± 0.19 (m)	+0.04 ± 0.22 (m)	
		+1.3 ± 2.0 (m)	-2.7 ± 2.8 (m)	+0.4 ± 1.9 (m)	
		+0.3 ± 0.5	-2.8 ± 1.4	-0.4 ± 0.1 *	
	1.1	0.9 ± 0.2	1.6 ± 0.4	1.2 ± 0.2	
		0.9 ± 0.1	1.5 ± 0.2	1.1 ± 0.1	
	2.1	2.2 ± 0.6	6.9 ± 1.8	3.2 ± 0.9	
		1.8 ± 0.1	5.7 ± 1.2	2.7 ± 0.1	

*Trend nur durch EDGAR

Tabelle 3.7: Wie Tabelle 3.6 für die in Abbildung 3.15 vorgenommene Aufteilung. Jahre, in denen die Statistik in einzelnen Regionen nicht ausreichend ist, gehen bei der Berechnung der Trends und der mittleren Verhältnisse dieser Regionen nicht ein.

Lambda-Ansatz

Es stellt sich die Frage, nach welchen Kriterien man die Beeinflussung durch Nachbareinheiten untersuchen soll. Man könnte z.B. die räumlichen Verteilungen in den EDGAR-Daten zu Grunde legen. Hier zeigt sich allerdings, dass die BIOME-BGC-Flüsse diese Relationen bereits nahezu perfekt widerspiegeln, ein Umstand, der für den ersten oben erwähnten Schluss – die tatsächliche Homogenität – spräche. Da die Relationen also grundsätzlich kein Problem darstellen, soll der Lambda-Ansatz hier als Sensitivitätsstudie für den Gesamtfluss aller acht Einheiten dienen. Zu diesem Zweck wird eine Vielzahl von

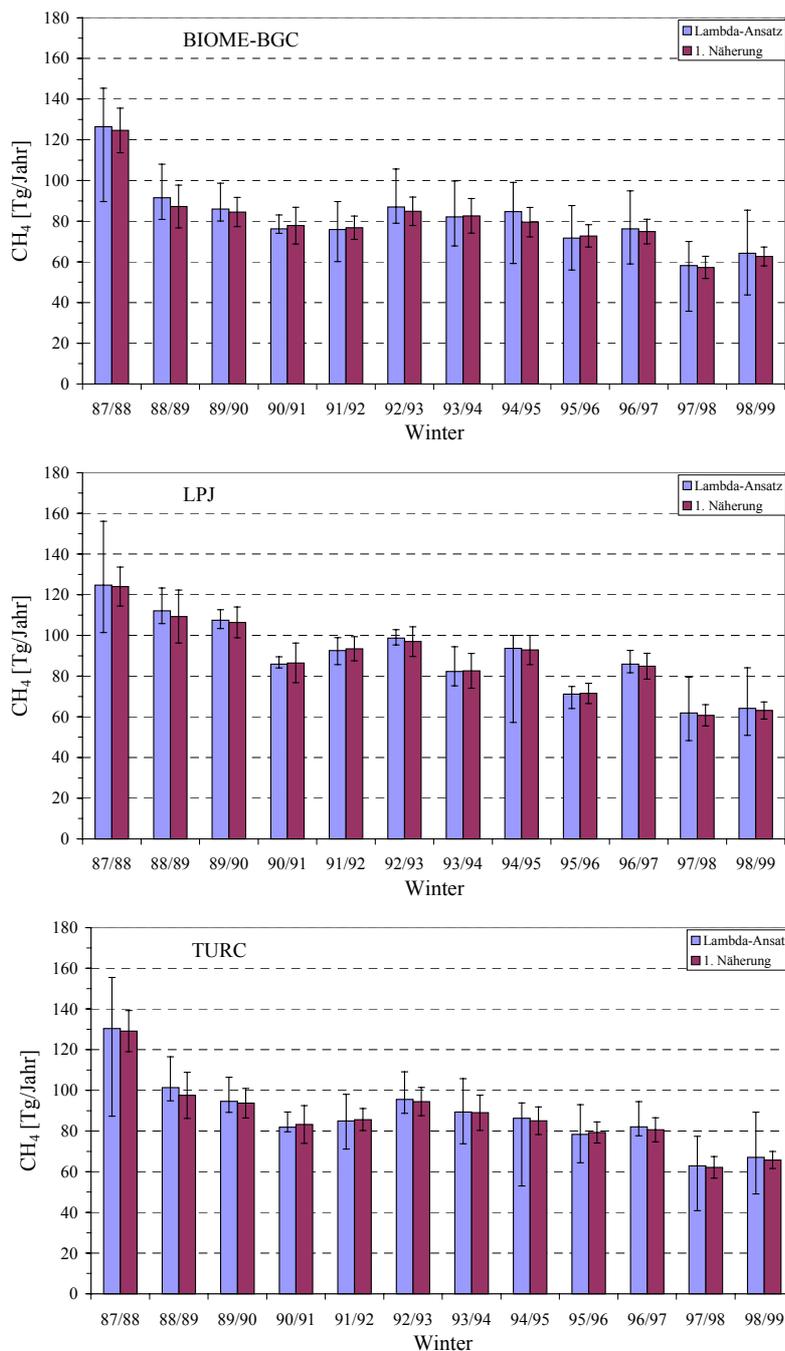


Abbildung 3.17: Methanflüsse des gesamten untersuchten Gebietes Eurasien auf Grundlage aller Lambda-Ansätze: Mittelwert, Maximalwert und Minimalwert (als Fehler) aller Fälle. Zum Vergleich sind die nach der ersten Näherung berechneten Flüsse eingetragen.

Parametern durchgespielt. Es wird angenommen, dass eine Einheit alle Einheiten in der direkten Nachbarschaft beeinflusst. Unterschieden wird, ob diese nördlich liegen (Lambda 1), südlich (Lambda 3), oder ob sie seitlich angrenzen (Lambda 2). Bei den Einheiten im Norden bzw. Süden werden nicht nur die direkt angrenzenden, sondern auch die „diagonalen“ berücksichtigt. In der Sensitivitätsstudie kann jedes dieser Lambdas unabhängig voneinander Werte zwischen 0 (keine Beeinflussung) und 1 (100 % Beeinflussung) annehmen in 10 %-Schritten. Das ergibt $11^3=1331$ Fälle, die untersucht werden. Neben der Lösbarkeit des Gleichungssystems ist die einzige Bedingung, dass die nach Gleichung (3-18) bestimmten Flüsse positiv sind.

Abbildung 3.17 a)-c) zeigt die Ergebnisse der Studie auf Grundlage der drei CO₂-Modelle. Aufgetragen ist die Summe der Methanflüsse der acht Einheiten als Mittelwert über alle Fälle. Die Fehlerbalken geben die jeweiligen maximalen bzw. minimalen Werte an. Es zeigt sich, dass sich am Gesamtfluss und damit an entsprechenden, vorher getroffenen Aussagen nichts

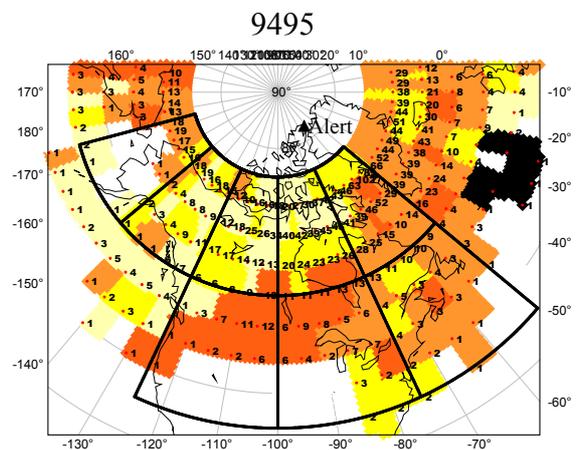
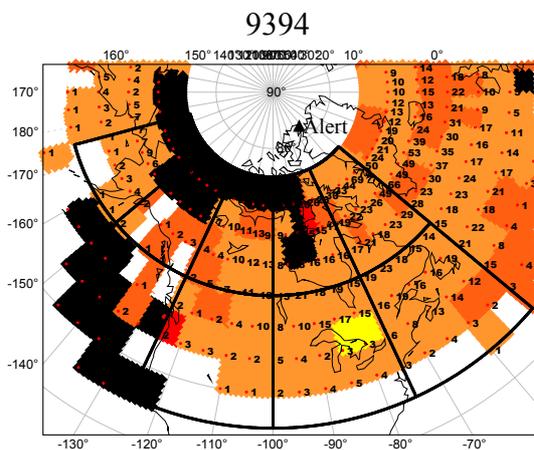
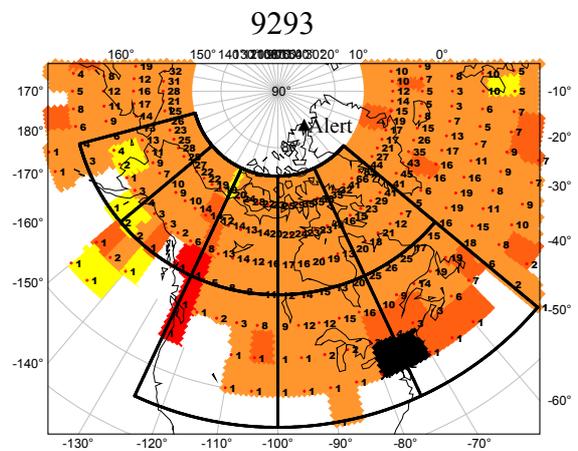
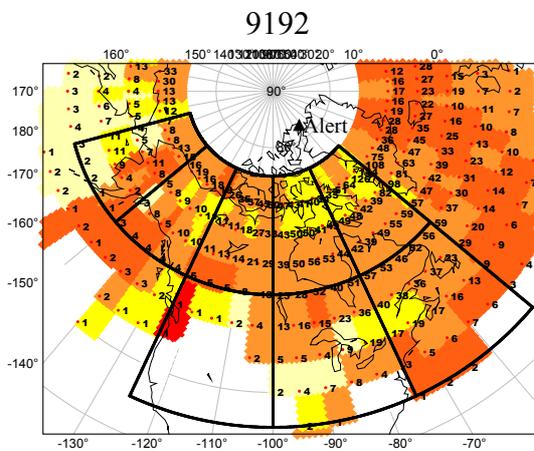
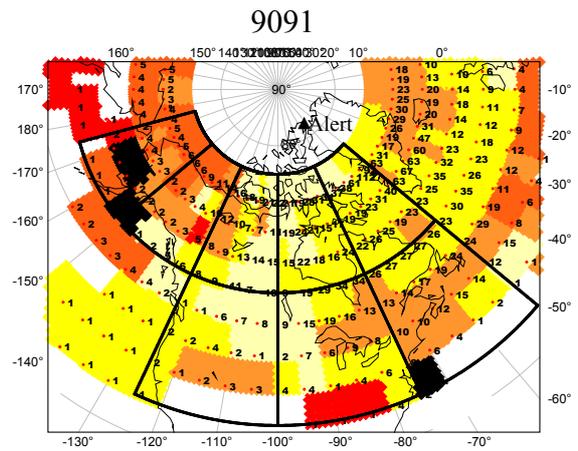
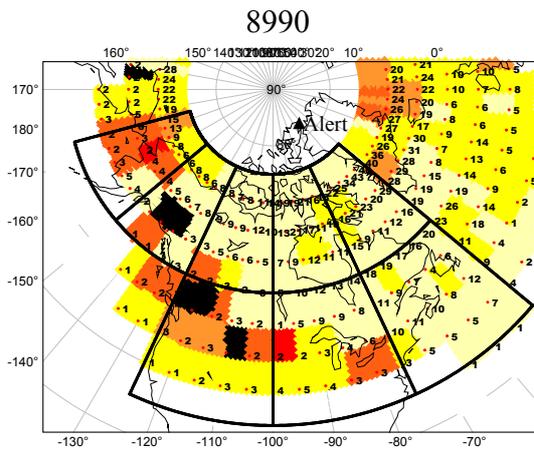
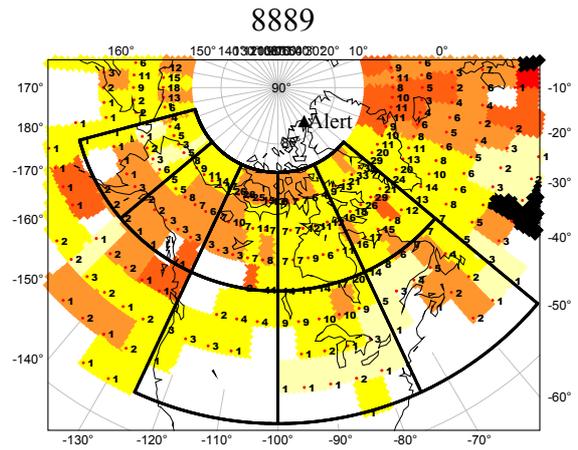
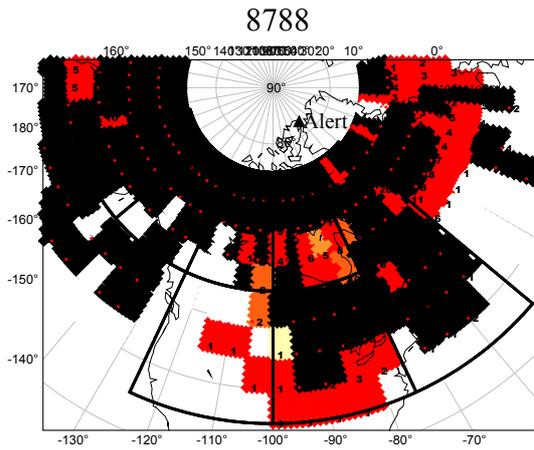
ändert. Zwar kann es zu einer Umverteilung zwischen den Einheiten kommen, die kleinen Unterschiede in den Einträgen des R-Vektors reichen aber nicht aus, den Gesamtfluss signifikant zu ändern. (n.b.: Wäre das Gebiet absolut homogen, also alle Einträge im R-Vektor identisch, käme bei der Summation über alle acht Einheiten sogar exakt der gleiche Wert heraus; da man dann diesen konstanten Wert ausklammern kann, ergeben die Eigenschaften der Matrizenrechnung die Unabhängigkeit der Summe von M.) Natürlich gründen diese Ergebnisse wesentlich auf der Voraussetzung, dass das gesamte betrachtete Gebiet keinen Einfluss von aussen erfährt. Aber auch hier gilt die Folgerung aus Gleichung (3-19), dass im Falle eines solchen Eintrages der Ansatz immer noch so gut ist, wie sich die beiden CH₄/CO₂-Verhältnisse gleichen.

Weitere Varianten

In Kapitel 3.5 wurden weitere Varianten zur Selektion der Methan-zu-CO₂-Verhältnisse diskutiert. Diese zeigten sich aber als nicht geeignet: Beschränkt man sich auf die ansteigenden Teile der Events, wird die Statistik zu schlecht. Es ist auch nicht sinnvoll, eine untere Grenze für die Amplitude eines Events anzugeben, ausschlaggebend ist hier die Güte der Korrelation. Einzig die Einschränkung auf Events, die zwölf Stunden oder länger dauern, erschien sinnvoll, um kurzzeitige „Ausreisser“ zu unterdrücken. Es bleibt daher bei der Betrachtung dieser Variante.

Alternative Art der Mittelung

Bei der Berechnung der Methanquellstärke einer Einheit wurde ja zunächst über die CO₂-Quellen und die $\Delta\text{CH}_4/\Delta\text{CO}_2$ -Verhältnisse aller 5°x5°-Zellen der Einheit getrennt gemittelt, um dann aus dem Produkt dieser beiden Mittelwerte den Methanfluss zu berechnen. Wie bereits in Kapitel 3.5.1 angekündigt, wird diese Vorgehensweise mit der umgekehrten verglichen, wo zunächst pro 5°x5°-Zelle der Methanfluss berechnet und dieser dann über eine ganze Einheit gemittelt wird. Dieses Verfahren wurde mit dem BIOME-BGC-Modell als Eingangsgröße auf den Eurasischen Kontinent angewendet. Im Rahmen der Fehler ändert sich nichts an den bisher getroffenen Aussagen. Der mittlere Methanfluss zwischen 88/89 und 98/99 für das gesamte Gebiet ist mit 77.8 Tg nur unwesentlich höher als vorher, die Aufteilung dieses Gesamtflusses auf die in den Abbildungen 3.14 und 3.15 vorgenommenen Aufteilungen bleibt identisch. Auch die Trends in den Daten bleiben etwa gleich: ohne Berücksichtigung des Winters 87/88 ergibt sich für das blau markierte Gebiet in Abbildung 3.13 nun $(-2.9 \pm 1.1) \% \text{ pro Jahr}$ (vorher $(-3.4 \pm 0.7) \% \text{ pro Jahr}$). Auch bei Unterteilung des Gebietes ändert sich kaum etwas an den Trends. Die Aufteilung entlang der Längengrade etwa (Tabelle 3.7) ergibt nun Trends von $(-3.2 \pm 2.0) \% \text{ pro Jahr}$ (gelb markiertes Gebiet, vorher $(-3.1 \pm 1.1) \% \text{ pro Jahr}$), $(-5.0 \pm 1.2) \% \text{ pro Jahr}$ (blau markiertes Gebiet, vorher $(-5.5 \pm 1.1) \% \text{ pro Jahr}$) bzw. $(+2.9 \pm 1.4) \% \text{ pro Jahr}$ (grün markiertes Gebiet, vorher $(+2.1 \pm 1.2) \% \text{ pro Jahr}$). In der Anwendung des OTTER-Modells auf die Station Alert wird zwar die erste Methode (erst mitteln, dann multiplizieren) aus in Kapitel 3.5.1 genannten Gründen bevorzugt, im Rahmen der Fehler führen aber beide Methoden zu den gleichen Ergebnissen.



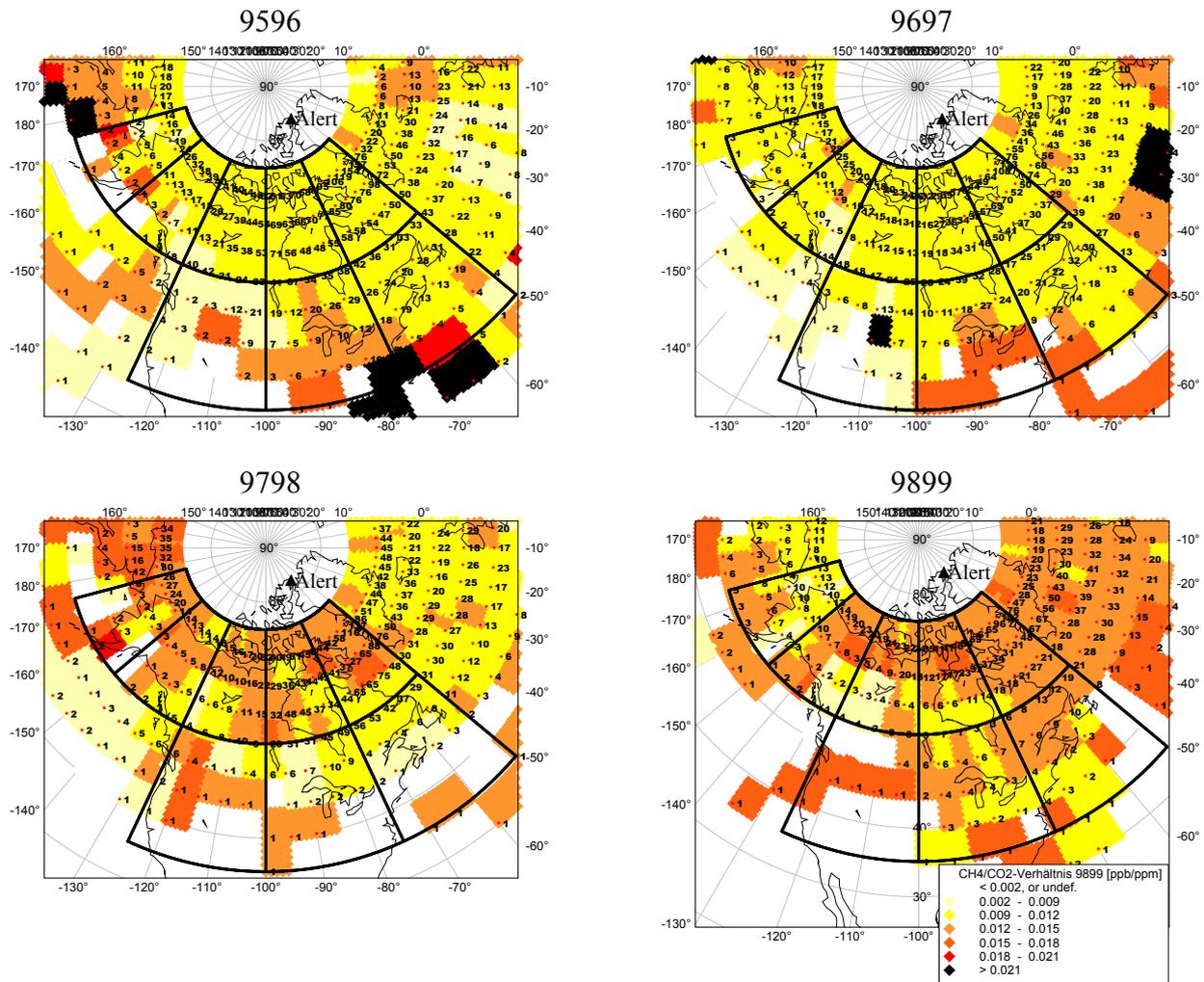


Abbildung 3.18: Für die Winter 87/88 bis 98/99 ist in einem Zoom auf Nordamerika aufgetragen: In $5^\circ \times 5^\circ$ -Auflösung der Mittelwert des $\Delta\text{CH}_4/\Delta\text{CO}_2$ -Verhältnisses für Variante 3 (nur Events, die länger als 12 Stunden dauern) nach Gleichung (3-7) (farbliche Kodierung; Legende siehe 98/99). Die Zahlen an den einzelnen Zellen bedeuten die Anzahl der Trajektorien, die zu dem jeweiligen Mittelwert beigetragen haben (N_{ij}). Das darüberliegende grobe Raster ist die Aufteilung von Nordamerika in acht Einheiten, in die die entsprechenden Zellen zusammengefasst werden.

3.6.2 Nordamerika

Analog zu den vorangegangenen Untersuchungen der CH_4 -Quellen des Eurasischen Kontinents soll nun der Methanfluss in Gebieten Nordamerikas berechnet werden. Abbildung 3.18 zeigt für diesen Bereich die mittleren $\Delta\text{CH}_4/\Delta\text{CO}_2$ -Verhältnisse aller Winter in $5^\circ \times 5^\circ$ -Auflösung. Ein ähnliches Raster wie für Eurasien ist auch hier über das Gebiet gelegt, wieder besteht es aus acht Einheiten, fünf im Norden, drei im Süden. Das Gebiet reicht diesmal bis 35°N , kaum eine Trajektorie reicht über diese Grenze hinaus. Ansonsten ist das Gebiet von Ozeanen begrenzt. Die Aufteilung in Nord und Süd erfolgt entlang des 55ten Breitengrades, die Aufteilung entlang von Längengraden geschieht zwischen 175°W und 50°W in 25° -Schritten. Die nördlichen Einheiten haben mit je 2.6 Mio km^2 um einen Faktor 1.7 kleinere Flächen als die südlichen (4.3 Mio km^2). Erneut sticht der Winter 87/88 durch sehr hohe Methan-zu- CO_2 -Verhältnisse heraus.

Erste Näherung

Die Darstellung in den folgenden Abbildungen und Tabellen entspricht derjenigen in Kapitel 3.6.1. Abbildung 3.19 zeigt einen Überblick der berechneten Methanflüsse über das gesamte Gebiet, getrennt in den kleinen nordwestlichen Teil (im Wesentlichen Alaska) und den großen Rest, auf Grundlage des BIOME-BGC-Modells. In Abbildung 3.20 wird eine Differenzierung entlang des 55. Breitengrades (oben) bzw. entlang zweier Längengrade (unten) vorgenommen. Die Tabellen 3.8–3.10 zeigen wieder alle Ergebnisse im Überblick auch für die beiden anderen CO₂-Modelle. (Die den Abbildungen 3.19 und 3.20 entsprechenden Diagramme für diese Modelle befinden sich ebenfalls im Anhang (Abbildungen A.7–A.10).)

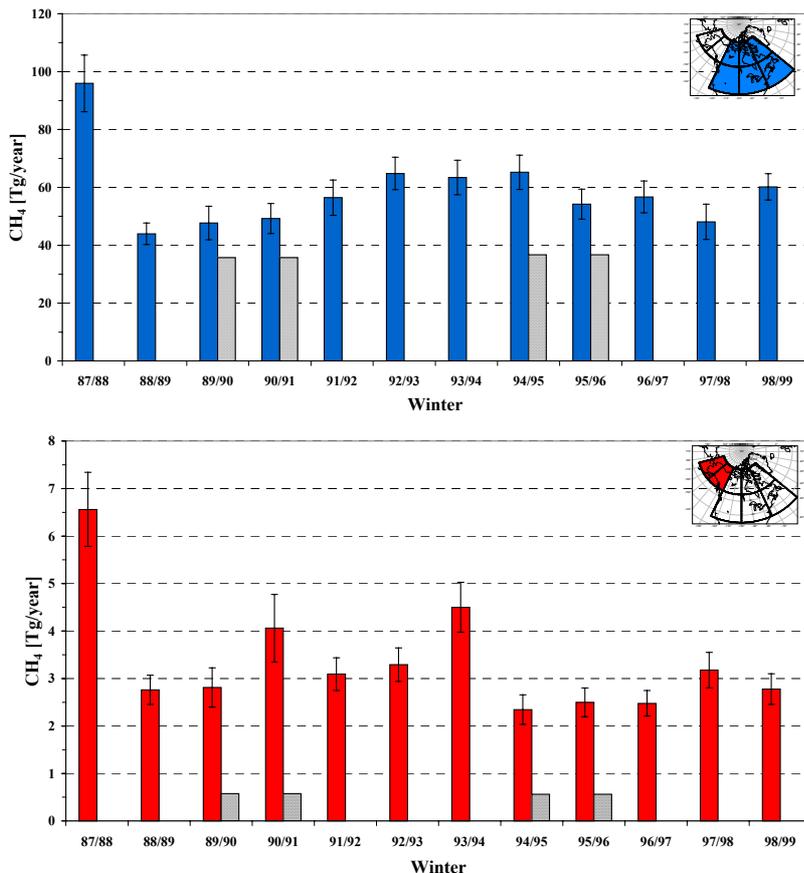


Abbildung 3.19: Aufgetragen sind Methanflüsse in [Tg/Jahr] für die jeweils im Kartenausschnitt oben rechts schraffierten Bereiche von 87/88 bis 98/99, berechnet aus den CO₂-Flüssen des BIOME-BGC-Modells. In den Wintern 89/90 und 90/91 bzw. 94/95 und 95/96 sind zusätzlich die entsprechenden Abschätzungen der Jahre 1990 bzw. 1995 aus der EDGAR-Datenbank schraffiert eingetragen.

EDAGR-Daten überein. Insbesondere in Alaska (Abbildung 3.19 oben) und im restlichen nördlichen Teil (blau markiertes Gebiet in Abbildung 3.20, oben) schätzt das Modell um bis zu eine Größenordnung höhere Flüsse ab als EDGAR. Für das gesamte Gebiet (ohne Alaska) ist über den ganzen Zeitraum ein positiver Trend von (1.2 ± 0.6) Tg/Jahr bzw. (2.2 ± 1.1) % pro Jahr zu sehen. Bis zum Winter 94/95 beträgt der Trend sogar (4.0 ± 0.5) Tg/Jahr bzw. (7.2 ± 0.9) % pro Jahr, in den Jahren danach sind die Flüsse wieder geringer und schwanken um den Mittelwert. Die EDGAR-Daten dagegen zeigen zwischen 1990 und 1995 nur einen sehr schwachen positiven Trend von 0.5 % pro Jahr für dieses Gebiet. Auch die CO₂-Quelle (BIOME-BGC) hat nur einen leicht positiven Trend von (0.6 ± 0.2) % pro Jahr, d.h. auch hier

Da der Winter 87/88 (das Jahr der ersten Messungen) in allen Diagrammen der Abbildungen 3.19 und 3.20 um mehr als 2σ vom generellen Trend abweicht, wird er im folgenden nicht bei der Berechnung von Mittelwerten und Trends berücksichtigt. Für das gesamte Gebiet in Abbildung 3.19 (rot und blau, Gesamtfläche 26 Mio km²) ergibt sich eine mittlere Methanquellstärke von (58.6 ± 8.2) Tg/Jahr. Der EDGAR-Mittelwert der Jahre 1990 und 1995 für dasselbe Gebiet beträgt 36.8 Tg/Jahr und ist damit um etwa 37 % niedriger als die Modellergebnisse. Wie im Fall Eurasien ist die Relation der Modell-Methanflüsse zwischen den einzelnen Gebieten gegeben durch die Relation der eingehenden CO₂-Flüsse (vgl. Tabellen 3.8-3.10). Anders als bei Eurasien stimmen bei keinem der verwendeten CO₂-Flüsse die Relationen befriedigend mit denen der

gilt, dass der Trend in den gemessenen Methan-zu-CO₂-Verhältnissen bei der Berechnung der CH₄-Flüsse dominiert.

Bei der Aufteilung entlang der Längengrade (Abbildung 3.20, unten) bleibt das Muster des Gesamtbildes in den einzelnen Gebieten erhalten: Alle drei Gebiete zeigen ungefähr den gleichen Trend. Da in einigen Jahren die Trajektorienstatistik für den westlichen Teil nicht ausreichend ist – dies betrifft v.a. Dingen die ersten Jahre, in denen der große Trend beobachtet wurde –, kann man hier keine zuverlässige Aussage über den Trend treffen.

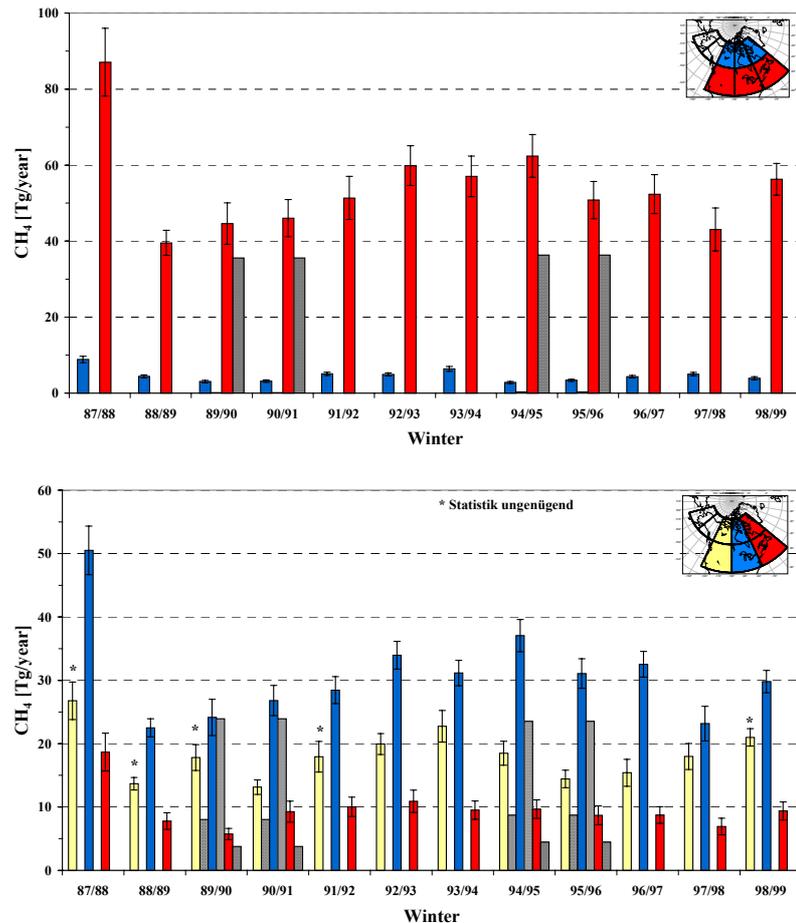
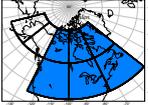
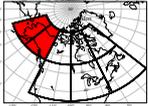


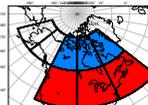
Abbildung 3.20: wie Abbildung 3.18 (Anmerkung zum oberen Teil der Abbildung: die EDGAR-Flüsse für den blau markierten Teil betragen etwa 0.3 Tg/Jahr und sind in dieser Auflösung nicht erkennbar).

Über die Gründe für den positiven Trend lässt sich wieder nur spekulieren. EDGAR gibt zwar für Kanada zwischen 1988 und 1995 einen positiven Trend von etwa 5.6 % pro Jahr an, der Anteil der kanadischen Emissionen macht aber nur einen Bruchteil des nordamerikanischen Kontinents aus (EDGAR gibt ein Verhältnis von etwa 9:1 für die Methanemissionen aus USA und Kanada an). Für die USA gibt EDGAR hingegen nur einen leichten Trend von 0.1 % pro Jahr an. Laut BP (www.bp.com) ist allerdings die Erdgas-Fördermenge in Nordamerika von $644 \cdot 10^9 \text{ m}^3$ im Jahr 1991 auf $762 \cdot 10^9 \text{ m}^3$ im Jahr 2001 angestiegen, dies entspricht etwa 1.7 % pro Jahr. Laut EDGAR ist die Methanemission durch Produktion und Transport von Erdgas von 1990 bis 1995 in den USA sogar um 1.2 Tg gestiegen; dies entspricht etwa 2.6 % pro Jahr, wird allerdings durch eine Reduktion der Emission bei der Kohleförderung um 1.5 Tg kompensiert, was zu einem Trend von -0.5% pro Jahr in den fossilen Quellen führt (siehe Tabelle 3.4). Die Diskrepanz zwischen den Modelldaten und der Statistik kann an dieser Stelle nicht geklärt werden.

	EDGAR-CH ₄	Modell-CH ₄ auf Grundlage von			
		BIOME-BGC	EDGAR-CO ₂ + LPJ	TURC	
 absolut: [Tg/Jahr]	36.2	55.5 ± 7.5	51.3 ± 9.2	60.2 ± 7.8	
	Trend: [Tg/Jahr]		+1.2 ± 0.6	+1.8 ± 0.7	+1.3 ± 0.6
	[%/Jahr]	+0.5	+2.2 ± 1.1	+3.6 ± 1.3	+2.1 ± 1.0
	CO₂-Trend: [%/Jahr]		+0.6 ± 0.2	+1.5 ± 0.7	+0.2 ± 0.0 *
	absolut: [Tg/Jahr]	0.6	3.1 ± 0.7	1.7 ± 0.6	4.0 ± 0.9
 Trend: [Tg/Jahr]		-0.03 ± 0.05	+0.01 ± 0.04	-0.06 ± 0.06	
	[%/Jahr]	-0.5	-1.1 ± 1.6	+0.5 ± 2.6	-1.5 ± 1.5
	CO₂-Trend: [%/Jahr]		+0.3 ± 0.2	+1.8 ± 1.5	+0.03 ± 0.00 *
	BLAU/ROT CH ₄	64	18.1 ± 4.6	30.1 ± 11.5	14.9 ± 3.7
	CO ₂		19.2 ± 0.5	32.7 ± 5.9	15.8 ± 0.1

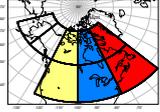
*Trend nur durch EDGAR

Tabelle 3.8: Überblick über die Modellergebnisse für Nordamerika entsprechend der Aufteilung in Abbildung 3.17 für die drei zu Grunde liegenden CO₂-Modelle. Trends in den Methandaten des Modells sind nur ohne Berücksichtigung des Winters 87/88 angegeben, Mittelwerte wurden immer von 88/89 bis 98/99 gebildet, die Prozentangaben in den Trends beziehen sich alle auf diese Mittelwerte. Im Vergleich sind auch die Daten der EDGAR-Statistik sowie die Trends in den CO₂-Daten zwischen 87/88 und 98/99 relativ zum Mittelwert des gesamten Zeitraums angegeben. Zusätzlich ist für die Modell- und die EDGAR-Methanflüsse sowie für die CO₂-Flüsse das mittlere Verhältnis zwischen den Regionen angegeben.

	EDGAR-CH ₄	Modell-CH ₄ auf Grundlage von			
		BIOME-BGC	EDGAR-CO ₂ + LPJ	TURC	
 BLAU absolut: [Tg/Jahr]	0.3	4.2 ± 1.1	1.1 ± 0.5	4.9 ± 0.9	
	Trend: [Tg/Jahr]		+0.03 ± 0.10	+0.01 ± 0.04	+0.03 ± 0.08
	[%/Jahr]	+15.7	+0.7 ± 2.3	+1.2 ± 3.7	+0.7 ± 1.7
	CO₂-Trend: [%/Jahr]		0.0 ± 0.8	+1.3 ± 2.8	0.0 ± 0.0 *
	ROT absolut: [Tg/Jahr]	36.0	51.2 ± 7.3	50.1 ± 8.9	55.3 ± 7.4
Trend: [Tg/Jahr]		+1.2 ± 0.6	+1.8 ± 0.7	+1.3 ± 0.6	
	[%/Jahr]	+0.44	+2.4 ± 1.1	+3.5 ± 1.3	+2.4 ± 1.1
	CO₂-Trend: [%/Jahr]		+0.6 ± 0.2	+1.4 ± 0.7	+0.2 ± 0.0 *
	ROT/BLAU CH ₄	160	12.1 ± 3.6	44.2 ± 21.7	11.4 ± 2.7
	CO ₂		11.7 ± 1.2	46.7 ± 13.5	10.8 ± 0.1

*Trend nur durch EDGAR

Tabelle 3.9: Wie Tabelle 3.8 für die in Abbildung 3.18 a) vorgenommene Aufteilung.

	EDGAR-CH ₄	Modell-CH ₄ auf Grundlage von			
		BIOME-BGC	EDGAR-CO ₂ + LPJ	TURC	
 <p>GELB absolut:</p> <p>Trend: [Tg/Jahr]</p> <p>[Tg/Jahr]</p> <p>[%/Jahr]</p> <p>CO₂-Trend: [%/Jahr]</p>	8.4	17.5 ± 3.4	17.4 ± 4.1	26.3 ± 4.6	
			(+0.4 ± 0.5)	(+0.2 ± 0.6)	(+0.2 ± 0.8)
		+1.7	(+2.1 ± 3.0)	(+1.4 ± 3.7)	(+0.8 ± 2.9)
			+0.4 ± 0.2	+1.0 ± 0.7	+0.1 ± 0.0 *
<p>BLAU absolut:</p> <p>Trend: [Tg/Jahr]</p> <p>[Tg/Jahr]</p> <p>[%/Jahr]</p> <p>CO₂-Trend: [%/Jahr]</p>	23.7	29.2 ± 4.6	25.6 ± 4.7	23.7 ± 3.3	
			+0.7 ± 0.4	+0.9 ± 0.3	+0.5 ± 0.3
		-0.3	+2.4 ± 1.2	+3.5 ± 1.3	+2.2 ± 1.1
			+0.6 ± 0.2	+1.5 ± 0.7	+0.3 ± 0.1 *
<p>ROT absolut:</p> <p>Trend: [Tg/Jahr]</p> <p>[Tg/Jahr]</p> <p>[%/Jahr]</p> <p>CO₂-Trend: [%/Jahr]</p>	4.1	8.8 ± 1.5	7.3 ± 1.3	9.7 ± 1.6	
			+0.2 ± 0.1	+0.3 ± 0.1	+0.2 ± 0.2
		+3.3	+2.1 ± 1.7	+3.6 ± 1.8	+2.2 ± 1.7
			+0.2 ± 0.1	+1.3 ± 0.7	+0.2 ± 0.0 *
BLAU/ROT	CH ₄	5.8	3.3 ± 0.8	3.5 ± 0.9	2.4 ± 0.5
	CO ₂		3.3 ± 0.1	3.5 ± 0.2	2.5 ± 0.0
BLAU/GELB	CH ₄	2.8	1.7 ± 0.4	1.5 ± 0.4	0.9 ± 0.2
	CO ₂		1.7 ± 0.1	1.5 ± 0.1	0.9 ± 0.0

*Trend nur durch EDGAR

Tabelle 3.10: Wie Tabelle 3.9 für die in Abbildung 3.18 b) vorgenommene Aufteilung. Jahre, in denen die Statistik in einzelnen Regionen nicht ausreichend ist, gehen bei der Berechnung der Trends und der mittleren Verhältnisse dieser Regionen nicht ein.

Lambda-Ansatz

Auch im Fall Nordamerika wird der Lambda-Ansatz nur als Sensitivitätsstudie genutzt. Zwar läge es nahe, mit diesem Ansatz zu versuchen, die für den Norden abgeschätzten Flüsse auf Kosten der südlichen zu reduzieren, um so die Relation zwischen Norden und Süden mehr derjenigen der EDGAR-Daten anzugleichen. Es zeigte sich aber, dass eine solche Randbedingung nicht ausreichend ist, um einen für alle Winter gültigen Parametersatz von Lambdas zu finden. Man müsste jedes Jahr einzeln betrachten, was wiederum auf Kosten der Konsistenz des Datensatzes ginge. In der Studie können die Lambdas also wieder die Werte 0 bis 1 annehmen (analog Kapitel 3.6.1) mit der einzigen Bedingung, dass die Flüsse positiv sind. Abbildung 3.21 zeigt die Ergebnisse dieser Studie für das gesamte Gebiet als Mittelwert, Maximal- und Minimalwert aller Fälle für alle drei CO₂-Modelle. Analog zu Eurasien ändert sich weder etwas am Absolutwert noch am Trend, was wiederum auf die relative Homogenität des $\Delta\text{CH}_4/\Delta\text{CO}_2$ -Verhältnisses zurückgeht.

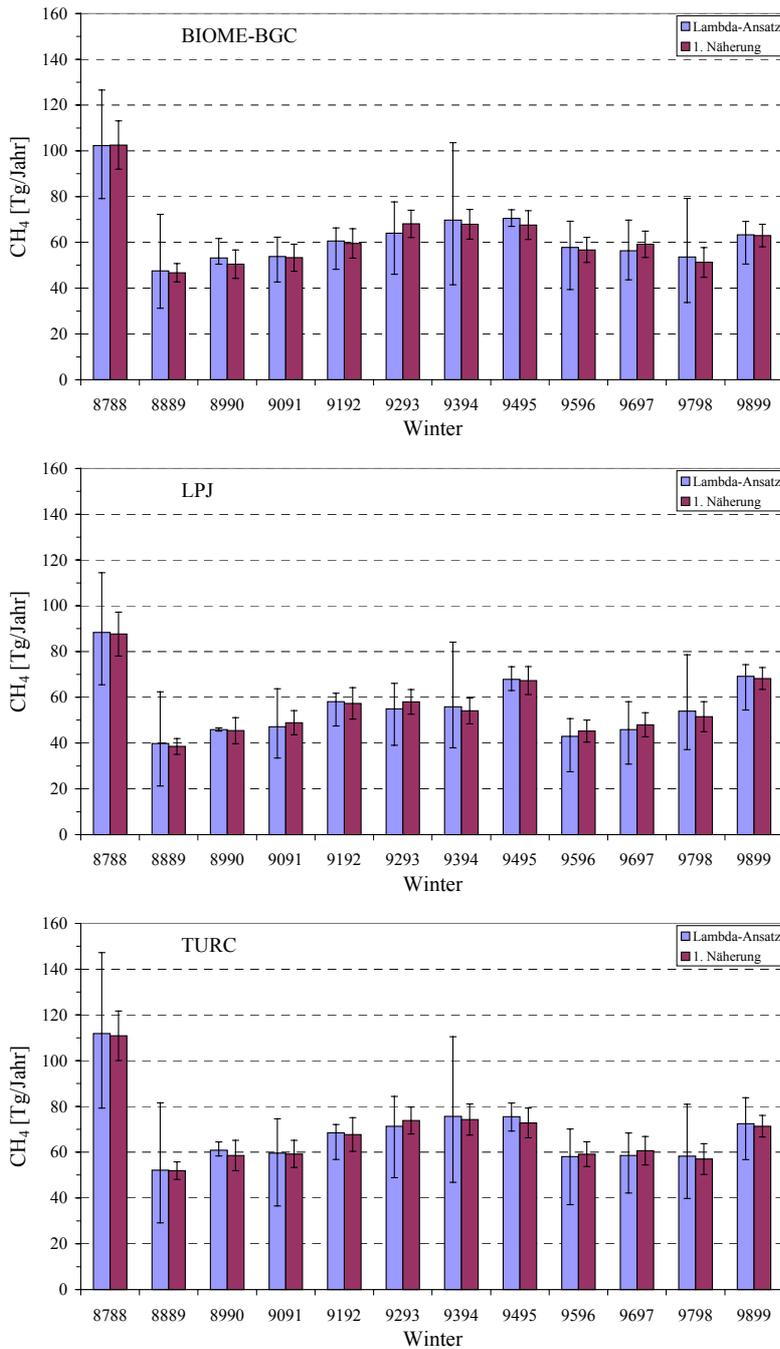


Abbildung 3.21: Methanflüsse des gesamten untersuchten Gebietes Nordamerika auf Grundlage aller Lambda-Ansätze: Mittelwert, Maximalwert und Minimalwert (als Fehler) aller Fälle. Zum Vergleich sind die nach der ersten Näherung berechneten Flüsse eingetragen.

3.6.3 Fazit aus den Modellrechnungen

Das Modell liefert für alle drei CO₂-Modelle im Rahmen der Fehler übereinstimmende Methanflüsse für den untersuchten Teil Eurasiens. Diese liegen mit (77 ± 10) Tg/Jahr (BIOME-BGC) etwa um einen Faktor 1.4 höher als die in der EDGAR-Datenbank für diese Region verzeichneten Flüsse. Mit allen drei Modellen ergeben sich signifikante, negative Trends der Flüsse, die, mit Ausnahme der Region zwischen 60°O und 95°O, in guter Übereinstimmung mit dem aus den beiden EDGAR-Jahren hergeleiteten sind. Diese Trends

rühren in erster Linie nicht von den Trends in den CO₂-Daten her, sondern werden durch die Trends der gemessenen Methan-zu-CO₂-Verhältnisse dominiert. Für das gesamte Gebiet beträgt die Reduktion der jährlichen Quelle, die sich mit dem Modell ergibt, innerhalb der betrachteten zwölf Jahre etwa 30 Tg (BIOME-BGC). Sollte die Quelle im Modell tatsächlich um einen Faktor 1.4 überschätzt sein, so beträgt die Reduktion immer noch etwa 20 Tg. Die auffallend homogenen Methan-zu-CO₂-Muster über den ganzen Sektor führen dazu, dass einer räumlichen Differenzierung die Relationen der zu Grunde liegenden CO₂-Modelldaten aufgeprägt sind. Die Frage, ob eine tatsächliche Homogenität vorliegt, oder ob in Alert ein gut durchmischtes mittleres Signal ankommt, kann nicht mit Sicherheit geklärt werden. Die Verteilung der CO₂-Flüsse in BIOME-BGC ist – im Sinne der hier vorgenommenen Mittelung – nahezu identisch mit derjenigen der EDGAR-Methanflüsse, so dass auch die Relationen der abgeleiteten Methanflüsse bereits in erster Näherung mit jenen der EDGAR-Daten übereinstimmen. Die Verlässlichkeit der Folgerungen über Absolutmengen und Trends in Teilgebieten hängt entscheidend von der Antwort zu obiger Frage (tatsächliche CH₄/CO₂-Homogenität der Quellgebiete oder Durchmischung der Luft auf dem Weg nach Alert) ab. Dies betrifft allerdings nicht den relativen Trend in [%/Jahr]. Die Aussage des Modells ist, dass die gesamte Reduktion von 30 Tg zwischen 1988 und 1999 westlich vom Ural erfolgte; die Zahl muss aber auf Grund einer eventuellen Über- oder Unterschätzung der Emission aus diesem Gebiet skaliert werden. Mit dem Lambda-Ansatz kann der gegenseitige Einfluss der Einheiten untersucht werden. Man könnte prüfen, ob eine Umverteilung an Hand gewisser Kriterien möglich ist. Solche Randbedingungen könnten z.B. die relativen Flüsse in EDGAR sein. Da die EDGAR-Daten aber nicht gesichert sind und anhand dieses unabhängigen Modells überprüft werden sollen, wurde der Lambda-Ansatz ohne Randbedingungen nur zu Sensitivitätsstudien für den gesamten Fluss verwendet. Dieser ändert kaum etwas im Vergleich zur ersten Näherung, auch am Trend ändert sich nichts.

Auch für Nordamerika überschätzt das Modell die anthropogene Methanemission mit (59 ± 8) Tg/Jahr um 60 % (BIOME-BGC), wobei auch hier alle CO₂-Modelle zu ähnlichen Ergebnissen führen. Das Modell ergibt einen positiven Trend von etwa (2-3.5) % pro Jahr (je nach CO₂-Modell), dem eine leichte positive Zunahme von 0.5 % pro Jahr in den EDGAR-Daten von 1990 bis 1995 gegenübersteht. Gerade in diesem Zeitraum ist der Anstieg in den Modelldaten aber besonders groß. Diese Diskrepanz kann nicht geklärt werden. Ein positiver Trend von 2.2 % pro Jahr entspricht einer Zunahme der Quelle um etwa 15 Tg über den gesamten betrachteten Zeitraum. Bei einer tatsächlichen Überschätzung der Gesamtquelle um 60 % muss dieser Wert auf knapp 10 Tg skaliert werden. Auch in Nordamerika wird die relative Aufteilung in Untergebiete von der zu Grunde liegenden CO₂-Quelle aufgeprägt, die aber in diesem Fall für keines der Modelle mit den Relationen der EDGAR-CH₄-Statistik übereinstimmt. Auch hier ändert die Sensitivitätsstudie mit dem Lambda-Ansatz nichts an den Ergebnissen.

Eine entscheidende Aussage ist, dass man mit dem Modell zwischen den beiden Gebieten Eurasien und Nordamerika unterscheiden kann und sich ein entgegengesetztes Verhalten im Trend der CH₄-Emissionen beobachten lässt. Einzig der Winter 87/88 bildet durch seine extrem hohen Methan-zu-CO₂-Verhältnisse sowohl in Eurasien als auch in Nordamerika eine Ausnahme. Nach Aussage von Doug Worthy [2003, persönliche Mitteilung] sind die Daten, trotzdem es sich um das erste Jahr der Messungen handelt und – zumindest für die CO₂-Daten von 1987 – die Absolutskala nicht gesichert ist, verlässlich, was ihre relative Skala betrifft; nur diese ist für die Betrachtung von Differenzen relevant. Für die Ausnahmestellung der Ergebnisse des Winters 87/88 kann daher keine Erklärung gegeben werden.

Vor allen Dingen ergibt sich aber zusammenfassend eine wichtige Folgerung aus den Resultaten des OTTER-Modells: Zählt man die Trends zusammen, so erhält man eine Gesamtreduktion der anthropogenen Methanemissionen nördlicher Breiten von etwa (18-25) Tg in den 1990er Jahren. Diese könnte die beobachtete Reduktion des CH₄-Anstiegs in dieser Zeit bis zur momentanen Stagnation [Dlugokencky et al., 1998] vollständig erklären. Damit leistet das Modell einen wichtigen Beitrag zum Verständnis des globalen Methanhaushalts.

Einige Punkte scheinen in Bezug auf die Untersuchung der nördlichen Nordhemisphäre in Ergänzung zu den bisherigen Analysen vielversprechend zu sein: Zum einen ist es sinnvoll, die Folgejahre nach 1999 zu untersuchen, um den Trend in den Quellgebieten weiter zu verfolgen. Wünschenswert ist auch die Analyse mit den HYSPLIT-Trajektorien, um diese mit den Ergebnissen der MSC-Trajektorien zu vergleichen. Außerdem stünden dann doppelt so viele Trajektorien zur Verfügung (alle drei Stunden eine), was eine bessere Statistik verspricht. Darüberhinaus könnten durch die Anwendung des OTTER-Modells auf die Langzeitmessungen in Point Barrow, Alaska (71°19'N, 156°36'W) die Ergebnisse der bisherigen Studien überprüft werden. Desweiteren ist ein Einsatz des Modells auf weitere Stationen und/oder andere Spurenstoffe außer Methan wünschenswert. Dies schließt insbesondere kontinentale Stationen ein. Auch der Gebrauch alternativer Tracer, wie etwa der des radioaktiven ²²²Radons, ist an anderen Stationen empfehlenswert. Die Anpassung der Struktur der Zellen, über die gemittelt wird, stellt hierbei kein Problem dar.

*„Was macht denn das Deuterium?
Nun kümmer dich doch mal darum!“
Gesagt, getan,
jetzt schau's dir an
vom Mini- bis zum Maximum.*

4 Methan – Konzentration und die stabilen Isotope $\delta^{13}\text{C}$ und δD

Neben den im vorangegangenen Kapitel vorgestellten Auswertungen der kontinuierlichen Methan-Konzentrationsmessungen an der Station Alert und der darauf basierenden, trajektoriengestützten Abschätzung von anthropogenen Methanflüssen nördlicher Breiten war die Messung stabiler Methanisotope ein weiteres Hauptziel dieser Arbeit. Im Vordergrund stand auch hier die Analyse von an der Reinluftstation Alert ($82^{\circ}28'\text{N}$, $62^{\circ}30'\text{W}$) gesammelten Luftproben. Antarktische Luft der Neumayer Station ($70^{\circ}39'\text{S}$, $8^{\circ}15'\text{W}$) bildet die südhemisphärische Referenz. Die Ergebnisse dieser Messungen werden im ersten Teil dieses Kapitels vorgestellt. Neben den Reinluftproben wurden auch einige Proben aus Quellgebieten untersucht, sowohl reines Quellgas – russisches Erdgas und Gashydrate aus dem Cascadia Becken an der Nordwestküste Amerikas – als auch Luftproben aus einem Feuchtgebiet im Westsibirischen Tiefland. Die isotopischen Signaturen der Quellen sind wichtige Eingangsgrößen für die Methan-Budgetierung, zusätzliche Messungen helfen, die Ungenauigkeiten dieser Größen weiter einzuschränken. Im zweiten Teil dieses Kapitels werden die Ergebnisse dieser Untersuchungen besprochen.

4.1 Die Reinluft-Stationen Neumayer und Alert

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnten die von Marik [1998] gewonnenen Messreihen stabiler Methanisotope der polaren Stationen Alert und Neumayer fortgeführt werden. Insbesondere ergab sich im Laufe der Arbeit die Möglichkeit, $\delta\text{D-CH}_4$ -Messungen an dem von Peter Bergamaschi aufgebauten TDLAS-System durchzuführen. Da diese Messung am (aufkonzentrierten) Methan erfolgt und nicht des Schrittes über die Oxidation zu kontaminationsanfälligem Wasser bedarf, war eine enorme Reduktion des Fehlers möglich (vgl. Kapitel 2). Andererseits brachte dies einige Änderungen in der Probenaufbereitung mit sich, die möglicherweise im $\delta^{13}\text{C-CH}_4$ zu einem Offset im Vergleich zu früher aufbereiteten Proben führten. Allerdings konnte dieser Offset im Rahmen der vorliegenden Arbeit noch nicht quantifiziert werden; die Anbindung an die frühere Messreihe von Marik [1998] ist also noch nicht befriedigend (s. Kapitel 2.5.2). Insbesondere Aussagen über den Trend sind im Übergangsbereich nur unter großem Vorbehalt möglich.

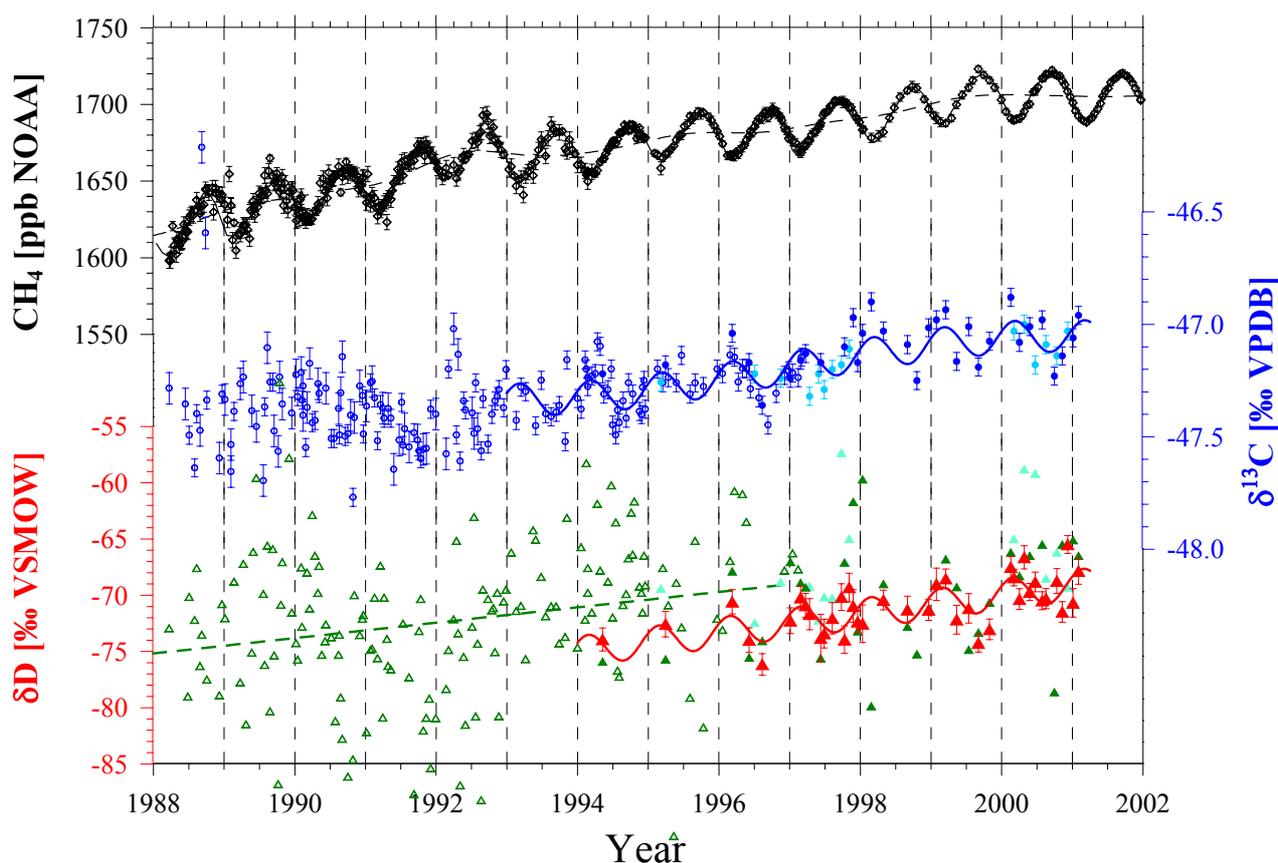


Abbildung 4.1: Messungen der atmosphärischen Methankonzentration (oben), $\delta^{13}\text{C}\text{-CH}_4$ (Mitte) und $\delta\text{D}\text{-CH}_4$ (unten) an den Spotproben der Station Neumayer (Symbole). Zusätzlich sind die NOAA/CMDL-Konzentrationsmessungen an Flaskproben der Palmer Station, Antarktis ($64^{\circ}55'\text{S}$), als Linie eingetragen [GLOBALVIEW, 2001]. Die gestrichelte Linie im oberen Teil gibt den Trend der Konzentrationen (Spotproben) wieder. Bei den Isotopendaten ist der Zeitraum der Aufbereitung berücksichtigt: Offene Symbole kennzeichnen die Messungen von Marik [1998], geschlossene Symbole die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Messungen, wobei hier die hellblauen bzw. hellgrünen Symbole die bereits von Veidt [2002] präsentierten Werte sind. Die roten Dreiecke im unteren Teil stellen die TDLAS-Messungen dar, alle anderen sind mit dem Massenspektrometer gemessen. Der Übersicht wegen sind für diese die Fehlerbalken nicht eingezeichnet. Diese betragen für frühere Proben (offene Symbole) (5-7) ‰, für die neueren (geschlossene Symbole) 3.5 ‰. Durch die Isotopendaten ist jeweils ein harmonischer Fit gelegt (Linien, siehe Text).

Abbildung 4.1 zeigt die Messungen der atmosphärischen Methankonzentration und der stabilen Methanisotope an den Proben der Station Neumayer. Desweiteren eingetragen sind die NOAA/CMDL-Konzentrationsmessungen an Flaskproben der NOAA-Station Palmer, Antarktis ($64^{\circ}55'\text{S}$), als Monatsmittel (durchgezogene Linie in Abbildung 4.1) [GLOBALVIEW, 2001]. Diese Zeitreihe ist annähernd identisch mit den Messungen an der NOAA-Station am Südpol ($89^{\circ}59'\text{S}$), was zeigt, dass man die Troposphäre südlich von 60°S als gut durchmischte Box ansehen darf. Der Vergleich ergibt eine sehr gute Übereinstimmung der Konzentrationsmessungen an den Neumayer-Spotproben mit den NOAA-Daten; dies bestätigt die Qualität der Probennahme großvolumiger Luftproben mit dem Kompressor sowie der Aufbewahrung der Luft in Hochdruck-Aluminiumtanks.

Es sind sowohl die δD -Ergebnisse der Massenspektrometer (MAT) als auch diejenigen des TDLAS aufgetragen, letztere als rote Dreiecke. Die Darstellung der Massenspektrometer-Messungen berücksichtigt – sowohl für $\delta^{13}\text{C}$ als auch δD – den Zeitraum der Probenaufbereitung: Offene Symbole kennzeichnen die Messungen von Marik [1998],

geschlossene Symbole die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Messungen, wobei hier die hellblauen bzw. hellgrünen Symbole die bereits von Veidt [2002] präsentierten Werte sind. Für die $\delta\text{D}_{\text{MAT}}$ -Messungen sind keine Fehlerbalken eingezeichnet; die Fehler betragen für die früher aufbereiteten Proben (offene Symbole) (5-7) ‰, für die neueren (geschlossene Symbole) etwa 3.5 ‰. Für die Isotopenmessungen sind neben den Einzelproben auch harmonische Fits durch die Daten aufgetragen [Thoning et al., 1989]. Die Fits genügen der Gleichung (4-1) und bestehen aus einem polynomischen Term, der den Trend, und einem trigonometrischen Term, der den Jahresgang wiedergibt. Dem Fit durch die Neumayer-Daten liegt ein Polynom ersten Grades ($K=1$) für die δD -Messungen bzw. dritten Grades ($K=3$) für die $\delta^{13}\text{C}$ -Messungen zu Grunde, es wurde nur die erste Harmonische berücksichtigt ($N=1$). Wegen der großen Ungenauigkeit der Messungen vor 1993 gehen für $\delta^{13}\text{C}$ nur die Werte ab 1993 in den Fit ein. Für die am Massenspektrometer gemessenen δD -Werte wurde nur ein linearer Trend berechnet (gestrichelt, der zweite Summand in Gleichung (4-1) entfällt), der einzig durch die mit der alten Aufbereitungsprozedur angereicherten Proben bestimmt ist [Marik, 1998].

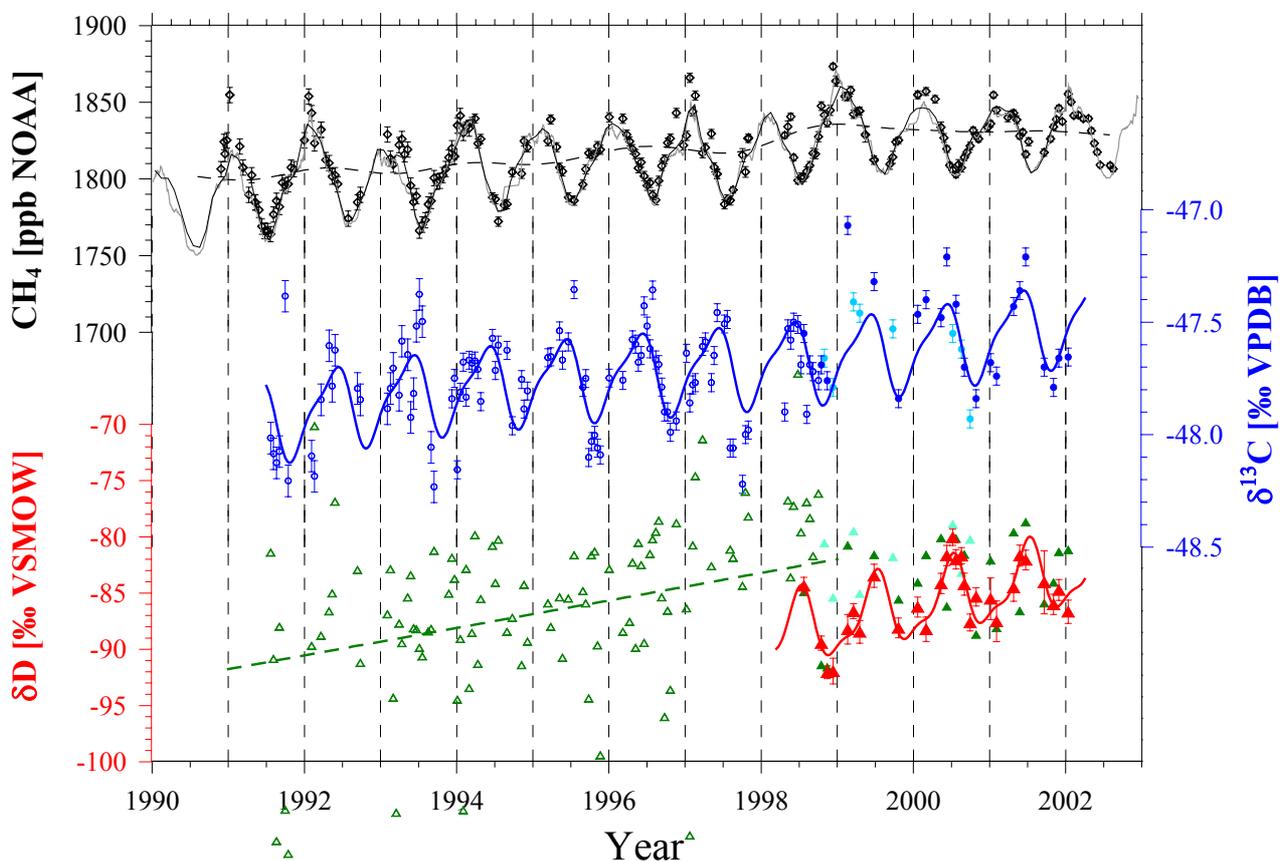


Abbildung 4.2: Messungen der atmosphärischen Methankonzentration (oben), $\delta^{13}\text{C}$ - CH_4 (Mitte) und δD - CH_4 (unten) an den 2-Wochen-Integralproben der Station Alert (Symbole). Zusätzlich sind die kontinuierlichen Konzentrationsmessungen des MSC als gleitendes Mittel (graue durchgezogene Linie) sowie die NOAA/CMDL-Messungen an Flaskproben als Monatsmittel (schwarze durchgezogene Linie) eingetragen. Die gestrichelte Linie im oberen Teil gibt den Trend der Konzentrationen (Integralproben) wieder. Bei den Isotopendaten ist der Zeitraum der Aufbereitung berücksichtigt: Offene Symbole kennzeichnen die Messungen von Marik [1998], geschlossene Symbole die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Messungen, wobei hier die hellblauen bzw. hellgrünen Symbole die bereits von Veidt [2002] präsentierten Werte sind. Die roten Dreiecke im unteren Teil stellen die TDLAS-Messungen dar, alle anderen sind mit dem Massenspektrometer gemessen. Der Übersicht wegen sind für diese die Fehlerbalken nicht eingezeichnet. Diese betragen für frühere Proben (offene Symbole) (5-7) ‰, für die neueren (geschlossene Symbole) 3.5 ‰. Durch die Isotopendaten ist jeweils ein harmonischer Fit gelegt (Linien, siehe Text).

Eine entsprechende Darstellung der Alert-Proben findet sich in Abbildung 4.2. Bei den Fits durch die Alert-Daten ($\delta^{13}\text{C}$ und $\delta\text{D}_{\text{TDLAS}}$) wurde auch die zweite Harmonische berücksichtigt ($N=2$), sowie alle $\delta^{13}\text{C}$ -Daten. Zur Überprüfung der Technik der Probennahme und -lagerung sind in Abbildung 4.2 die kontinuierlichen Konzentrationsmessungen des MSC (vgl. Kapitel 3) als gleitendes Mittel [Worthy et al., 1999b] sowie die NOAA/CMDL-Messungen an ebenfalls an der Station Alert gesammelten Flaskproben als Monatsmittel [GLOBALVIEW, 2001] aufgetragen. Sie stimmen sehr gut mit denen der Integralproben überein, wiederum ein Beleg für die Güte der Probennahme.

$$(4-1) \quad f(t) = \sum_{k=0}^K (a_k \cdot (t-t_0)^k) + \sum_{n=1}^N [b_{2n-1} \cdot \sin(2 \cdot \pi \cdot n \cdot (t-t_0)) + b_{2n} \cdot \cos(2 \cdot \pi \cdot n \cdot (t-t_0))]$$

hierin sind a_k und b_m : Fitparameter
 t : Zeit in Jahren

4.1.1 Langzeittrends

Die verwendete Fitroutine der NOAA [Thoning et al., 1989] berechnet neben der in Gleichung (4-1) gegebenen Funktion, ausgehend von den Abweichungen der Messwerte von dieser Funktion, eine geglättete Kurve, die sich den Messwerten besser angleicht. In den Abbildungen 4.1 und 4.2 ist für die Konzentrationsdaten diese geglättete Kurve ohne die Saisonalität als gestrichelte Linie eingetragen. Sie gibt den Trend der Methan-Konzentrationen wieder. Für die Station Neumayer lässt sich der Trend grob in drei Abschnitte einteilen: Bis ins Jahr 1992 ergibt sich ein mittlerer Trend von etwa 11 ppb pro Jahr, der typisch für die 80er Jahre ist: Steele et al. [1992] ermittelten für dieses Jahrzehnt auf Grundlage der Flaskmessungen des weltweiten NOAA/CMDL-Netzwerkes einen globalen Trend von (9-13) ppb pro Jahr. Zwischen 1992 und 1999 beträgt der mittlere Trend in den Neumayer-Daten etwa 5.5 ppb pro Jahr. In den letzten zwei Jahren scheinen die Konzentrationen zu stagnieren. Ein Zeitraum von zwei Jahren ist allerdings nicht ausreichend, um daraus eine anhaltende Stagnation herzuleiten. In Alert ergibt sich für die 90er Jahre ein mittlerer Trend von etwa 3.5 ppb pro Jahr; auch hier zeigt sich in den letzten Jahren keine weitere Zunahme der Methan-Konzentration. In den Abbildungen 4.1 und 4.2 sind für die Konzentrationen auch NOAA-Daten der Stationen Palmer bzw. Alert eingetragen. Die sehr gute Übereinstimmung der Messungen an den großvolumigen Proben mit diesen Zeitreihen impliziert auch die Übereinstimmung von entsprechenden – weiter unten für die stabilen Isotope abgeleiteten – Größen, nämlich Differenz zwischen den beiden Stationen und jahreszeitliche Variationen.

Analog zu Abbildung 1.3 (unten) lassen sich auch für Alert und Neumayer die Anstiegsraten der Konzentration als Ableitung des Trends berechnen. Abbildung 4.3 zeigt diese für Neumayer (durchgezogen) und Alert (gestrichelt). Das Muster der Anstiegsraten gleicht insbesondere für Neumayer demjenigen des globalen Trends von Abbildung 1.3. Auch für Neumayer erkennt man einen negativen Trend in der Anstiegsrate, überlagert von interannualen Variationen. Die Anomalien der Jahre 1991 bis 1993 – ein deutliches Maximum der Anstiegsrate gefolgt von einem ebenso deutlichen Minimum (vgl. Kapitel 1.1.2) – sieht man auch hier, wobei die Extrema sogar noch ausgeprägter sind als im globalen Signal. Allerdings hebt sich das Jahr 1998, in dem die globale Anstiegsrate ebenfalls ein extremes Maximum zeigt, in den Neumayer-Daten nicht besonders hervor. Dagegen lässt sich dieser extreme Anstieg in den Alert-Daten erkennen, er ist dort ausgeprägter als im globalen

Signal. Diese Beobachtungen passen zu den von Dlugokencky et al. [2001] berechneten breitenabhängigen Anstiegsraten, die für das Jahr 1998 zwischen 30°N und 90°N am größten (15.2 ppb/Jahr) und zwischen 30°S und 90°S am niedrigsten (11.1 ppb/Jahr) sind. Allerdings muss man bei der Berechnung der Anstiegsrate insbesondere aus den Alert-Daten vorsichtig sein, da die Frequenz der integralen Probennahme gering (eine Probe in zwei Wochen) und diese stellenweise lückenhaft ist. Zwar bestätigt die Berechnung der Anstiegsrate aus den kontinuierlichen Daten das extreme Maximum im Jahr 1998 und im Wesentlichen auch die anderen Variationen; die Größe dieser Variationen unterscheidet sich aber stellenweise durch die aus den Integralproben berechneten (siehe Abbildung 4.3). So ist z.B. in den kontinuierlichen Daten die Anomalie der Jahre 1991 bis 1993 deutlich zu erkennen.

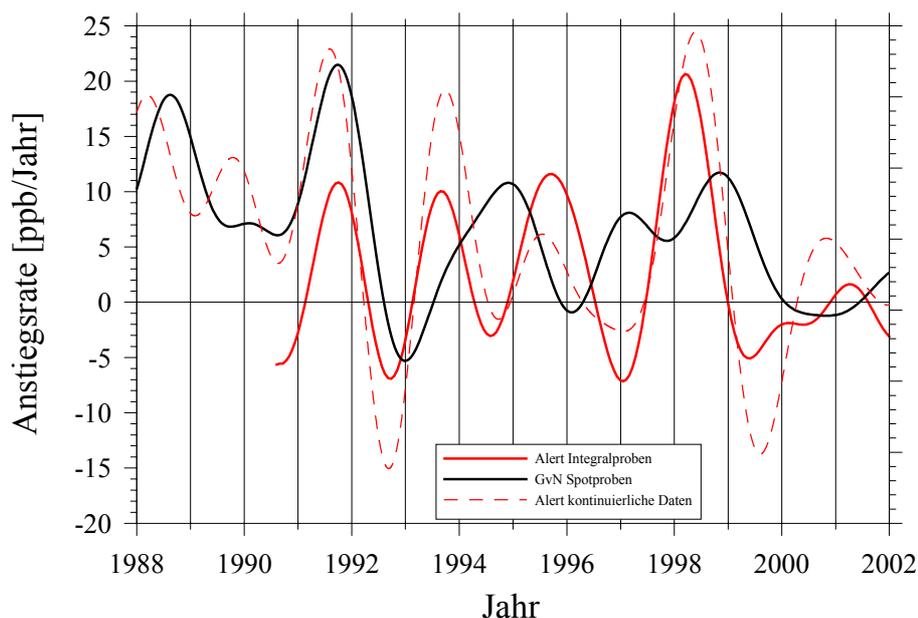


Abbildung 4.3: Anstiegsrate der Methankonzentration an den Stationen Alert und Neumayer. Für Alert ist die Anstiegsrate sowohl für die Messungen an den Integralproben als auch für die kontinuierlichen Messungen (gleitendes Monatsmittel) durchgeführt.

Auch die $\delta^{13}\text{C}\text{-CH}_4$ -Werte zeigen einen Trend, der für Neumayer (0.04 ± 0.004) ‰ pro Jahr und für Alert (0.03 ± 0.006) ‰ pro Jahr beträgt (Fehler ist die 1σ -Abweichung der linearen Regression). Letzterer ist aufgrund der größeren Variabilität des Signals in Alert weniger signifikant. An dieser Stelle ist allerdings Vorsicht geboten, da die neueren Messungen noch nicht an die früheren von Marik [1998] angebunden sind (vgl. Kapitel 2.5.2). An den Neumayer-Daten erkennt man, dass die neueren Messungen (geschlossenen Symbole) insbesondere ab 1997/1998 meist über der (gemeinsamen) Fitkurve liegen. Berechnet man den Trend für offene (ab 1993) und geschlossene Symbole getrennt, so ergibt sich für beide etwa 0.03 ‰. Es kann noch nicht entschieden werden, ob es sich bei den isotopisch schwereren Werten ab 1997 um ein echtes Signal in der Troposphäre oder um ein laborseitiges Artefact handelt. Die berechneten $\delta^{13}\text{C}$ -Trends sind konsistent mit denen anderer Autoren: Quay et al. [1999] erhalten für ihre Messungen an den Stationen Point Barrow, Alaska (71°N), Olympic Peninsula, Washington (48°N), Mauna Loa, Hawaii (20°N), American Samoa (14°S), Cape Grim, Australien (41°S) und Baring Head, Neuseeland (41°S) Trends zwischen 0.023 ‰ pro Jahr und 0.015 ‰ pro Jahr im Zeitraum 1988 bis 1995, Lowe et al. [1997] berechnen für ihre Messungen in Baring Head und Scott Base, Antarktis (78°S), zwischen 1992 und 1996 einen Trend von etwa 0.035 ‰ pro Jahr und Francey et al. [1999] geben für einen Zeitraum von 18 Jahren (1978-1996) auf Grund von Messungen an der

Station Cape Grim (an Flaskproben und archivierter Luft) einen mittleren Trend von etwa 0.036 ‰ pro Jahr an.

Für den Trend im $\delta\text{D-CH}_4$ muss man zwischen den Massenspektrometer- und den TDLAS-Messungen unterscheiden. Bei den MAT-Messungen werden zur Berechnung des Trends nur die früheren Messergebnisse herangezogen [Marik, 1998; Poß, 1998]. Die späteren Messungen, zu denen es Parallelmessungen am TDLAS gibt, wurden aufgrund der guten Übereinstimmung mit den $\delta\text{D}_{\text{TDLAS}}$ -Werten nicht korrigiert und sind nicht an die alte Zeitreihe angebunden (vgl. Kapitel 2.5.2). Auch wurden die meisten der früheren Messungen mit einer Vorgänger-Apparatur der heutigen Methanisotopen-Aufbereitungsanlage angereichert, deren Glasapparatur nicht beheizbar war und eine größere Oberfläche besaß, wodurch die Kontamination dort größer war [Marik, 1998]. Die Zahl der $\delta\text{D}_{\text{MAT}}$ -Messungen der letzten zwei Jahre ist noch zu gering, um daraus bei der gegebenen Streuung der Werte einen verlässlichen Trend ausrechnen zu können. Für die Neumayer-Daten ergeben sich δD -Trends von (0.8 ± 0.2) ‰ pro Jahr (TDLAS, 1994-2000) bzw. (0.7 ± 0.2) ‰ pro Jahr (MAT, 1988-1996), für Alert betragen sie (1.4 ± 0.5) ‰ pro Jahr (TDLAS, 1998-2001) bzw. (1.1 ± 0.5) ‰ pro Jahr (MAT, 1991-1997). Aufgrund der größeren Variabilität der Alert-Daten sind hier die Trends wieder mit einem höheren Fehler behaftet. Im Rahmen der Fehler unterscheiden sich die Trends der beiden Messmethoden (TDLAS und MAT) weder an Neumayer noch in Alert. Der Offset zwischen an beiden Systemen parallel gemessenen Proben aus 1994-2001 ist kleiner als der Einzelfehler der am MAT gemessenen Proben. Er beträgt (2.3 ± 0.5) ‰ (Mittelwert aus allen Neumayer- und Alert-Proben ($n=70$) und Fehler des Mittelwertes), um die die MAT-Werte im Mittel isotopisch schwerer sind als die am TDLAS gemessenen Werte (siehe Kapitel 2.5.1). Auch die Zeitreihe der früheren $\delta\text{D}_{\text{MAT}}$ -Messungen, die von Marik [1998] korrigiert ist (siehe Kapitel 2.5.2), scheint im Mittel um etwa $(3.5 - 4.5)$ ‰ schwerer zu sein als die TDLAS-Zeitreihe (Vergleich der beiden Fits). Aufgrund der Genauigkeit sowie der wesentlich geringeren Kontaminationsanfälligkeit der TDLAS-Messung sollte man bei einer Anpassung der Zeitreihen die alten $\delta\text{D}_{\text{MAT}}$ -Werte um diesen Offset korrigieren.

Ein Vergleich der gemessenen Trends in den δD -Messungen der beiden Stationen Alert mit Ergebnissen anderer Autoren kann nicht durchgeführt werden: Quay et al. [1999] zeigen keine δD -Zeitreihe und geben auch keinen Trend für ihre δD -Messungen an, Francey et al. [1999] und Lowe et al. [1997] analysieren kein $\delta\text{D-CH}_4$ an ihren Proben und Bergamaschi et al. [2000], denen es mit dem TDLAS zum ersten Mal gelang, den Jahresgang von atmosphärischem $\delta\text{D-CH}_4$ an Proben der Station Izaña, Teneriffa (28°N), aufzulösen, haben nur Proben der Jahre 1997 und 1998 gemessen.

Eine der Abbildung 4.3 analoge zeitlich hoch aufgelöste Anstiegsrate der stabilen Isotope zu berechnen, ist nicht sinnvoll, da die Messungen im Vergleich zu den Konzentrationsmessungen wesentlich ungenauer sind; der Fehler der Isotopenmessung ist etwa halb so groß wie der Jahresgang der Isotope an Neumayer (vgl. Kapitel 4.1.2), während der Fehler in der Konzentrationsmessung mit etwa $(2-3)$ ppb eine Größenordnung kleiner ist als der Jahresgang der Konzentrationen an Neumayer. Zudem ist die Anzahl der Proben zu gering, um eine verlässliche Rechnung durchzuführen. Wie oben gesehen, ist dies schon für die Konzentrationsdaten der Integralproben problematisch, obwohl diese einen wesentlich besseren relativen Fehler haben und mehr Proben gemessen worden sind.

Ein positiver Trend in der atmosphärischen Konzentration geht darauf zurück, dass sich die Quellen und Senken nicht im Gleichgewicht befinden; eine Zunahme der Quellstärke in den letzten Jahrzehnten führte dazu, dass pro Jahr mehr Methan emittiert als durch die Senken

abgebaut wurde. Die Zunahme der Quellstärke bringt auch eine Verschiebung der mittleren Quellisotopie mit sich. Im Vergleich zur vorindustriellen Zeit hat sich diese durch den zusätzlichen Eintrag von isotopisch tendenziell schwereren anthropogenen Quellen zu mehr angereicherten Werten verschoben. Aber auch im Fall, dass die Quellstärke und -isotopie ab einem gewissen Zeitpunkt konstant bleiben (bei gleichzeitig konstanter Senke), brauchen die stabilen Isotope länger als die Methankonzentration, um ihren Gleichgewichtswert zu erreichen, da das gesamte atmosphärische Inventar zur Anpassung der Isotopie ausgetauscht werden muss [Tans, 1997; Marik, 1998; Lassey et al., 2000; Francey et al., 1999]. Diesen Sachverhalt zeigt Abbildung 4.4 (rechts); dargestellt sind die Modellergebnisse eines Langzeitlaufs des 8-Box-Modells von Marik [1998]. Die Linien geben diese Modellergebnisse für die beiden polaren Boxen (60° - 90° Breite) wieder: Methankonzentration (oben), $\delta^{13}\text{C}$ - CH_4 (Mitte) und δD - CH_4 (unten) in der Troposphäre. Zum Vergleich sind die Messungen an den beiden Stationen Neumayer und Alert als Jahresmittel eingetragen, sowie Konzentrationsmessungen an in Eisbohrkernen Grönlands und der Antarktis eingeschlossener Luft [Etheridge et al., 1992; Blunier et al., 1993]. Die

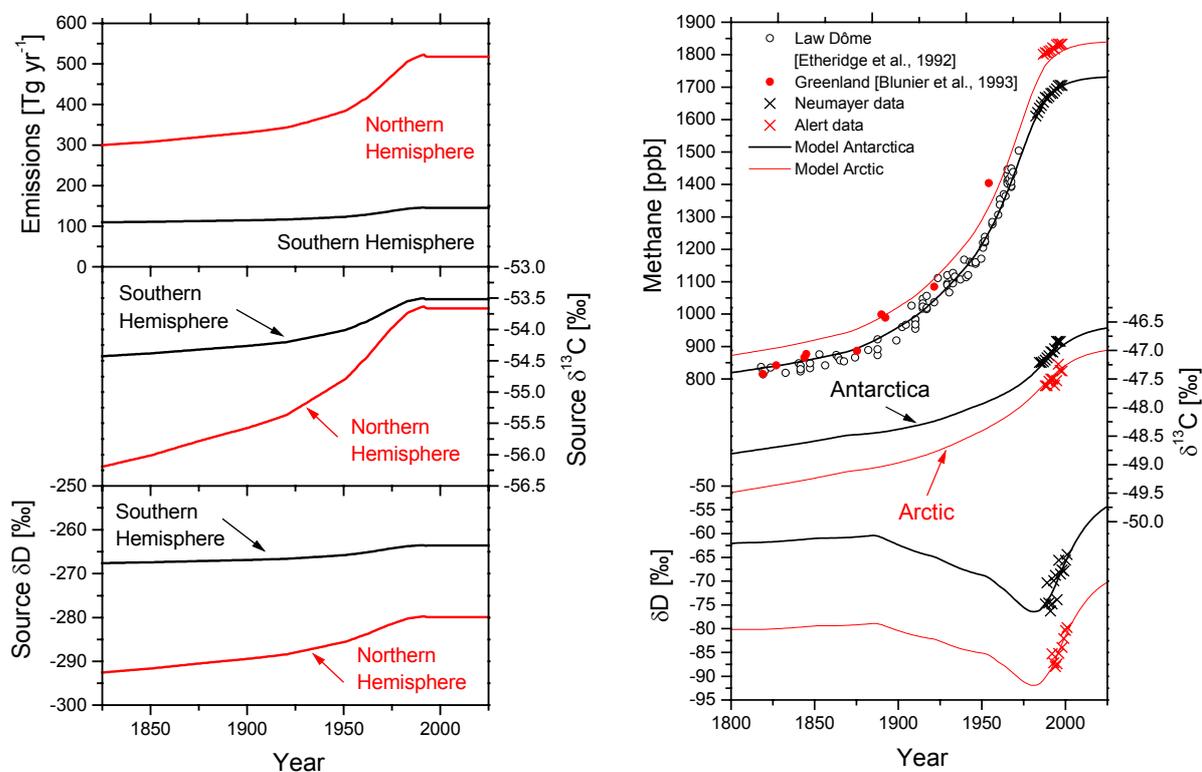


Abbildung 4.4: Rechts: Vergleich der Modellergebnisse (Linien) eines Langzeitlaufs des 8-Box-Modells von Marik [1998] mit den Messungen an den beiden Stationen Alert und Neumayer (Kreuze) – Methankonzentration (oben), $\delta^{13}\text{C}$ - CH_4 (Mitte) und δD - CH_4 (unten). Aufgetragen sind auch Konzentrationsmessungen an in Eisbohrkernen Grönlands und der Antarktis eingeschlossener Luft [Etheridge et al., 1992; Blunier et al., 1993]. Links: Das in das Modell eingehende Quellenemissions-Szenario, Quellstärke (oben) und mittlere Quellisotopien (Mitte und unten).

anthropogenen Quellen steigen im Modell bis 1978 proportional zur Bevölkerungsentwicklung an; der Anstieg wird anschließend sukzessive reduziert und ab 1991 konstant gehalten. Die Verteilung der Methanquellen und -senken entspricht derjenigen von Hein et al. [1997]. Die Isotopie der Gesamtquelle wird dabei auch langsam isotopisch schwerer, da die anthropogene Quelle im Mittel schwerer ist als die natürliche (Abbildung 4.4 links). Dieses Szenario gibt den Anstieg der Konzentration seit vorindustrieller Zeit gut wieder. Auch der Trend in den Isotopendaten passt sehr gut zu den Modellergebnissen; die im Vergleich zur Konzentration verzögerte Einstellung des Isotopengleichgewichtes ist anhand

des Modells gut zu sehen. Interessant ist v.a. das Verhalten des $\delta\text{D}-\text{CH}_4$. Zwar gilt auch hier, dass die mittlere Quelle seit vorindustrieller Zeit isotopisch schwerer geworden ist. Da die Quellen aber im δD gegenüber der Troposphäre extrem abgereichert sind (vgl. Abbildung 1.5), führt der zusätzliche Eintrag von Quellmethan zunächst dazu, dass auch die troposphärischen Werte isotopisch leichter werden. Auch die Differenz zwischen beiden Stationen gibt das Modell gut wieder (siehe folgendes Kapitel).

4.1.2 Interpolare Differenz und Jahresgang

Um die jahreszeitlichen Variationen besser darstellen zu können, wird folgende Vorgehensweise gewählt: Aus allen Datenpunkten, die den harmonischen Fits in den Abbildungen 4.1 und 4.2 zu Grunde liegen, wird der Trend herausgerechnet. Danach werden aus allen Daten Monatsmittel gerechnet. Basisjahr ist das Jahr 2000. Abbildung 4.5 zeigt diese Monatsmittel der Konzentration und der stabilen Isotope, wobei beide Stationen jeweils zusammen in ein Bild geplottet sind. Für δD sind nur die TDLAS-Ergebnisse dargestellt. Die Linien sind die harmonischen Fits durch die Daten, auch hier ohne den Trend. Diese Darstellung verdeutlicht zunächst die interpolare Differenz sowie die Phasenverschiebung zwischen den beiden Polgebieten. Die Differenzen zwischen den Stationen Alert und Neumayer betragen etwa (Alert – Neumayer) 126 ppb (CH_4 -Konzentration), -0.54‰ ($\delta^{13}\text{C}$) bzw. -16‰ (δD). Letztere ergibt sich auch für die Differenz der früheren MAT-Ergebnisse (nicht gezeigt in Abbildung 4.5). Diese Ergebnisse stimmen sehr gut mit Messungen von Quay et al. [1999] überein, die anhand von auf Ozeanfahrten zwischen 1989 und 1995 gesammelten Luftproben einen Nord-Süd-Gradienten von $\delta^{13}\text{C} = 0.5\text{‰}$ bzw. $\delta\text{D} = 15\text{‰}$ zwischen 50°N und 65°S gemessen haben. Der Grund für den Gradient ist die asymmetrische Verteilung der Quellen: Etwa drei Viertel aller Methanquellen liegen in der Nordhemisphäre [Fung et al., 1991], und die mittlere isotopische Quellsignatur ist gegenüber der atmosphärischen Methanisotopie sowohl im $\delta^{13}\text{C}$ als auch im δD abgereichert (vgl. Abbildung 1.5). Dies führt auf der einen Seite dazu, dass die atmosphärische Methankonzentration in der Nordhemisphäre höher ist als in der Südhemisphäre, andererseits ist dadurch die atmosphärische Methanisotopie im Norden isotopisch leichter als im Süden.

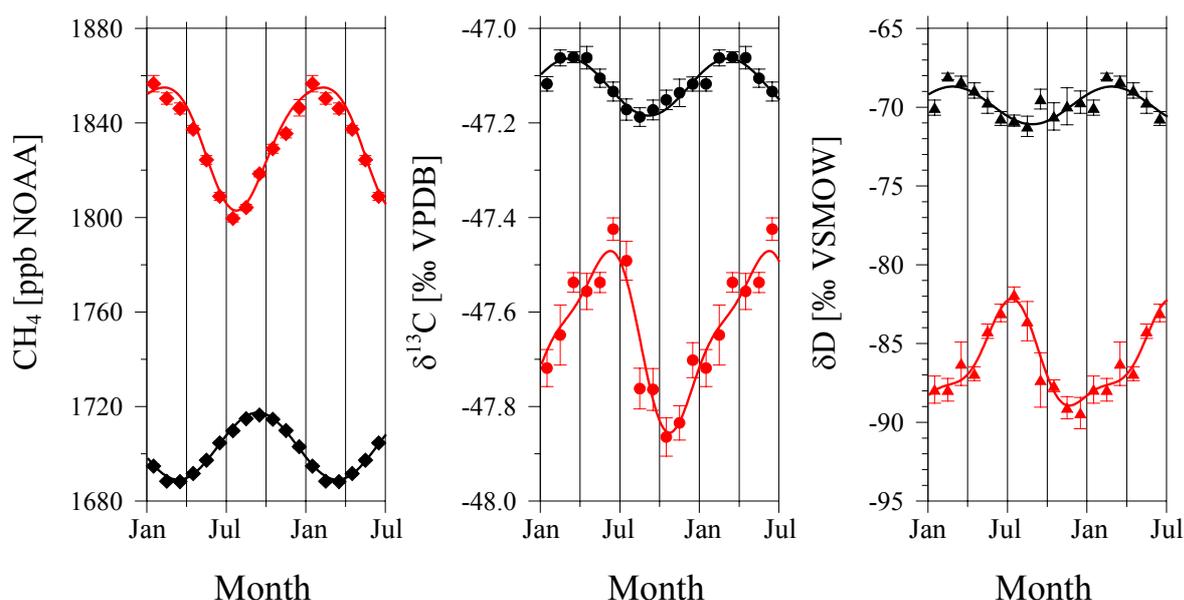


Abbildung 4.5: Monatsmittel der Methankonzentration und der stabilen Methanisotope der Stationen Alert (rot) und Neumayer (schwarz) nach Herausrechnen des interannualen Trends, für δD sind die TDLAS-Daten eingetragen; Basisjahr ist 2000. Die Linien sind die harmonischen Fits durch die Daten, ebenfalls ohne Trend.

An beiden Stationen erkennt man deutliche Jahresgänge der Methankonzentration und der stabilen Isotope. Für Neumayer ergeben sich mittlere Amplituden (peak-to-peak) von etwa 28 ppb (CH_4 -Konzentration), 0.12 ‰ ($\delta^{13}\text{C}$) bzw. 2.4 ‰ (δD). Das Maximum der Konzentration ist im September, also am Ende des Südwinters, das Minimum im März. Die stabilen Isotope sind perfekt antikorreliert zur Konzentration. Marik [1998] hat mit dem oben erwähnten Boxmodell gezeigt, dass die Ursache für diese südhemisphärischen jahreszeitlichen Schwankungen in erster Linie in der Saisonalität der OH-Konzentration liegt: Mit zunehmender UV-Strahlung im Südfrühjahr steigt die Produktion von OH-Radikalen, es kann mehr Methan abgebaut werden, als aus der Nordhemisphäre zugemischt wird, und die Konzentration sinkt. Auf der anderen Seite werden die isotopisch leichteren Moleküle schneller abgebaut, was dazu führt, dass das verbleibende atmosphärische Methan angereichert wird (vgl. Kapitel 1.2.3).

In Alert ist die Variation der Konzentration ungefähr doppelt so groß wie an Neumayer (52 ppb) und um etwa vier bis fünf Monate phasenverschoben gegenüber dieser. Die Jahresgänge der stabilen Isotope sind etwa um einen Faktor drei größer als die an Neumayer (0.4 ‰ für $\delta^{13}\text{C}$ und 6.8 ‰ für δD). Diese sind auch nicht genau antikorreliert zu der Konzentration. Während das Isotopenmaximum ungefähr mit dem Konzentrationsminimum zusammenfällt, erkennt man, dass das darauffolgende Minimum innerhalb von etwa vier Monaten bereits im Herbst erreicht wird. Nimmt man an, dass der Beitrag der OH-Konzentration an der in Alert beobachteten Saisonalität etwa gleich groß ist wie an Neumayer, so müssen zusätzlich jahreszeitliche Variationen der Quellen eine Rolle spielen. Wie in Kapitel 3 gesehen, werden im Winter Luftmassen aus niedrigen Breiten und damit auch Quellmethan nach Alert transportiert. Hierbei handelt es sich um anthropogene Quellen; diese sind gegenüber der mittleren globalen Quellisotopie angereichert (vgl. Abbildung 1.5), was einen Teil des im Vergleich zu Neumayer größeren Jahresgangs der stabilen Isotope erklären könnte. Eine weitere Erklärung könnten die nördlichen Feuchtgebiete liefern, die v.a. in den Sommermonaten CH_4 emittieren. Worthy et al. [2000] haben anhand eines atmosphärischen Ansatzes – mit Hilfe von Methankonzentrationsmessungen an den Stationen Alert und Fraserdale, Kanada (50°N, 81°W), und gerechneten Trajektorien für die Station Fraserdale – gezeigt, dass die Hudson Bay Lowlands, ein 320 000 km² großes Feuchtgebiet südlich der Hudson Bay, nur in den Monaten Mai bis Oktober Methan in größeren Mengen emittieren, womit direkte Tonnenmessungen in den Feuchtgebieten Nordkanadas und Alaskas bestätigt werden (siehe etwa [Whalen und Reeburgh, 1988; Roulet et al., 1992]). Dies könnte einerseits dazu führen, dass die atmosphärische Methankonzentration in Alert im Vergleich zu Neumayer schon früher im Spätsommer (August) wieder ansteigt. Auf der anderen Seite haben Feuchtgebiete ein gegenüber der mittleren globalen Quelle stark abgereichertes Isotopensignal; dies könnte den schnellen Abfall bis zum Minimum im Herbst (Oktober/November) erklären.

Die gemessenen $\delta^{13}\text{C}$ -Amplituden stimmen gut mit denen anderer Autoren überein: Quay et al. [1999] erhalten Werte (peak-to-peak) von 0.4 ‰ für Point Barrow (71°N), 0.3 ‰ für Olympic Peninsula (48°N), 0.1 ‰ für die Stationen Mauna Loa (20°N) und American Samoa (14°S) sowie 0.2 ‰ für die Stationen Cape Grim und Baring Head (beide 41°S). Auch Lowe et al. [1997] haben für die südhemisphärischen Stationen Baring Head und Scott Base (78°S) einen Jahresgang von (0.1-0.3) ‰ gemessen. Der einzige bisher veröffentlichte δD - CH_4 -Jahresgang einer atmosphärischen Reinluftstation wurde von Bergamaschi et al. [2000] in Izaña, Teneriffa (28°N), gemessen. Bergamaschi erhielt dort Amplituden (peak-to-peak) von 3.5 ‰ für δD und 0.2 ‰ für $\delta^{13}\text{C}$.

4.1.3 Bestimmung der Trennung ε der troposphärischen CH_4 -Senke

Der Jahresgang der stabilen Isotope enthält aber auch wichtige Informationen über die mittlere Fraktionierung der tropischen Senken. Die Fraktionierung bei der Oxidation von Methan in einem gut durchmischtem System (Box) kann durch die Rayleigh-Gleichung (4-2) beschrieben werden:

$$(4-2) \quad \frac{R_f}{R_i} = \left(\frac{c_f}{c_i} \right)^{(\alpha-1)}$$

Hierin bedeuten c die Konzentration, R das Isotopenverhältnis und α der als konstant angenommene mittlere Fraktionierungsquotient der Senken. Die Indices stehen für den Anfangswert (initial) und den Endwert (final), wobei $c_i > c_f$ gilt. Die Rayleigh-Gleichung gilt für eine Quelle mit konstanter Isotopensignatur. Nach Logarithmieren der Gleichung (4-2) ergibt sich mit Hilfe der Näherungsformel für kleine Abweichungen von Eins ($\ln(x) \approx x-1$) und der Umformung in die δ -Notation:

$$(4-3) \quad \delta_f - \delta_i \approx (\delta_i + 1000) \cdot (1 - \alpha) \cdot \left(\frac{c_i}{c_f} - 1 \right)$$

Trägt man also die troposphärischen Isotopenwerte (δ_f) gegen die inversen Konzentrationen ($1/c_f$) auf, so ergibt sich eine Gerade, deren Steigung direkt mit dem Fraktionierungsquotienten α verknüpft ist. Auf der anderen Seite steckt in Gleichung (4-3) auch die Information über die Quellsignatur. Nach einigen Umformungen (vgl. Anhang A3) erkennt man, dass Gleichung (4-3) einer Zwei-Komponenten-Mischung zwischen troposphärischer Reinfluft (δ_f) und mittlerer Quelle (δ_Q) entspricht:

$$(4-4) \quad \delta_i \cdot c_i \approx \delta_f \cdot c_f + \delta_Q \cdot (c_i - c_f) \quad \text{mit}$$

$$(4-5) \quad \delta_Q = \delta_i \cdot \alpha + \varepsilon$$

(n.b.: aus der Sicht der Quelle ist $c_f (< c_i)$ der Anfangswert.) Alle Herleitungen finden sich im Anhang (A3). Die Gleichungen gelten sowohl für $\delta^{13}\text{C}$ als auch für δD .

Abbildung 4.6 (linkes Schaubild) verdeutlicht die Gleichungen (4-3) bzw. (4-4) am Beispiel von $\delta^{13}\text{C}$ - CH_4 . Ausgehend von einer mittleren Quellsignatur sorgt die Senke für eine Anreicherung des troposphärischen Methans. Die entsprechenden troposphärischen Werte bewegen sich – abhängig von der Stärke der Senke – entlang einer Geraden, deren Steigung nach Gleichung (4-3) mit dem Fraktionierungsquotienten α verknüpft ist. Wie bereits erwähnt, gilt dieses Bild für eine gut durchmischte Box mit konstanter Quell- und Senkensignatur (δ_Q bzw. α), die – abgesehen von jahreszeitlichen Schwankungen – im Gleichgewicht zwischen Quelle und Senke steht. In diesem Zusammenhang sollen zwei Probleme diskutiert werden. Die erste Schwierigkeit taucht auf, wenn die Quellsignatur jahreszeitlich schwankt; dieser Fall ist im rechten Schaubild von Abbildung 4.6 dargestellt. Eine jahreszeitlich variable Quellsignatur führt dazu, dass das troposphärische Signal sich nicht mehr entlang einer Geraden bewegt, sondern eine Figur erzeugt, die einer Ellipse ähnelt.

Eine zweite Schwierigkeit ergibt sich, wenn sich Quelle und Senke nicht im Gleichgewicht befinden bzw. wenn die stabilen Isotope ihren Gleichgewichtswert noch nicht erreicht haben (siehe Abbildung 4.4). Die Atmosphäre hinkt sozusagen einer Änderung der mittleren Quellisotopie hinterher; dies führt dazu, dass der Achsenabschnitt einer der Abbildung 4.6 entsprechenden Auftragung nicht der mittleren Quelle entspricht. Den Fehler, den man hierbei macht, haben Lassey et al. [2000] für $\delta^{13}\text{C}$ mit etwa 0.6 ‰ abgeschätzt (für das Jahr 1990), um die die mittlere Quellisotopie schwerer ist als der berechnete Achsenabschnitt. Eine nähere Betrachtung dieser Zusammenhänge erfolgt in Kapitel 4.1.4. Ein Nicht-Gleichgewicht äussert sich nicht nur in einer Differenz zwischen berechnetem Achsenabschnitt und tatsächlicher mittleren Quellisotopie; auch der aus der Steigung bestimmte Fraktionierungsquotient α unterscheidet sich von seinem tatsächlichen Wert. Bergamaschi et al. [2000] zeigen allerdings mit einem 2-Box-Modell der Atmosphäre, dass dieser Fehler für $\alpha_{2\text{H}}$ kleiner ist als 0.006.

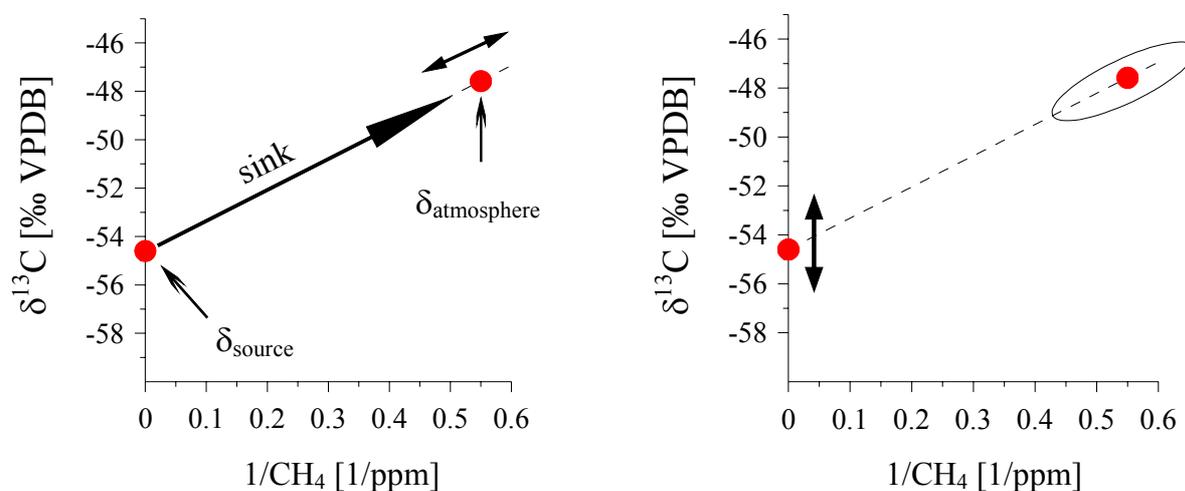


Abbildung 4.6: Prinzip der Rayleigh-Fraktionierung in einer gut durchmischten Box mit einer Quelle und einer Senke: Links der Spezialfall einer konstanten Quell- und Senkensignatur, rechts mit einer jahreszeitlich schwankenden Quellsignatur.

In Abbildung 4.7 sind die stabilen Methanisotope $\delta^{13}\text{C}$ und $\delta\text{D}_{\text{TDLAS}}$ (Symbole) der beiden Stationen Alert und Neumayer sowie die Fits durch die Daten (Linien) – nach Herausrechnen des Trends – entsprechend des Rayleigh-Bildes gegen die inverse Konzentration aufgetragen. Man erkennt, dass die Fitkurven an Neumayer sowohl für $\delta^{13}\text{C}$ als auch für δD sehr flache und gleichmäßige Ellipsen bilden. Dies zeigt, dass die Annahme einer konstanten Quell- und Senkensignatur hier sehr gut erfüllt ist. Die Steigung der Geraden durch die Monatsmittelwerte ergibt nach Gleichung (4-3) einen mittleren Fraktionierungsquotienten von $\alpha_{13\text{C}} = 0.9929 \pm 0.0016$ bzw. $\alpha_{2\text{H}} = 0.781 \pm 0.046$. Dies entspricht einer mittleren Trennung von $\varepsilon_{13\text{C}} = (-7.1 \pm 1.6) \text{‰}$ bzw. $\varepsilon_{2\text{H}} = (-219 \pm 46) \text{‰}$. Die analoge Darstellung für die Station Alert zeigt den Einfluss eines jahreszeitlich variierenden Quellsignals; die gebildeten Ellipsen sind sehr deformiert und nicht flach. Die Voraussetzung der Rayleigh-Gleichung ist hier nicht gegeben, die Berechnung von Fraktionierungsquotienten nicht sinnvoll. Qualitativ lassen sich aber verschiedene Signale ausmachen. Im Winter/Frühjahr ist Alert im Wesentlichen durch die Abnahme der Konzentration durch die anreichernde mittlere Senke beeinflusst (oberer Teil der Ellipse), während die Station im Sommer/Herbst unter Einfluss einer Quelle, die tendenziell leichter ist als die mittlere Quelle, steht (unterer Teil der Ellipse).

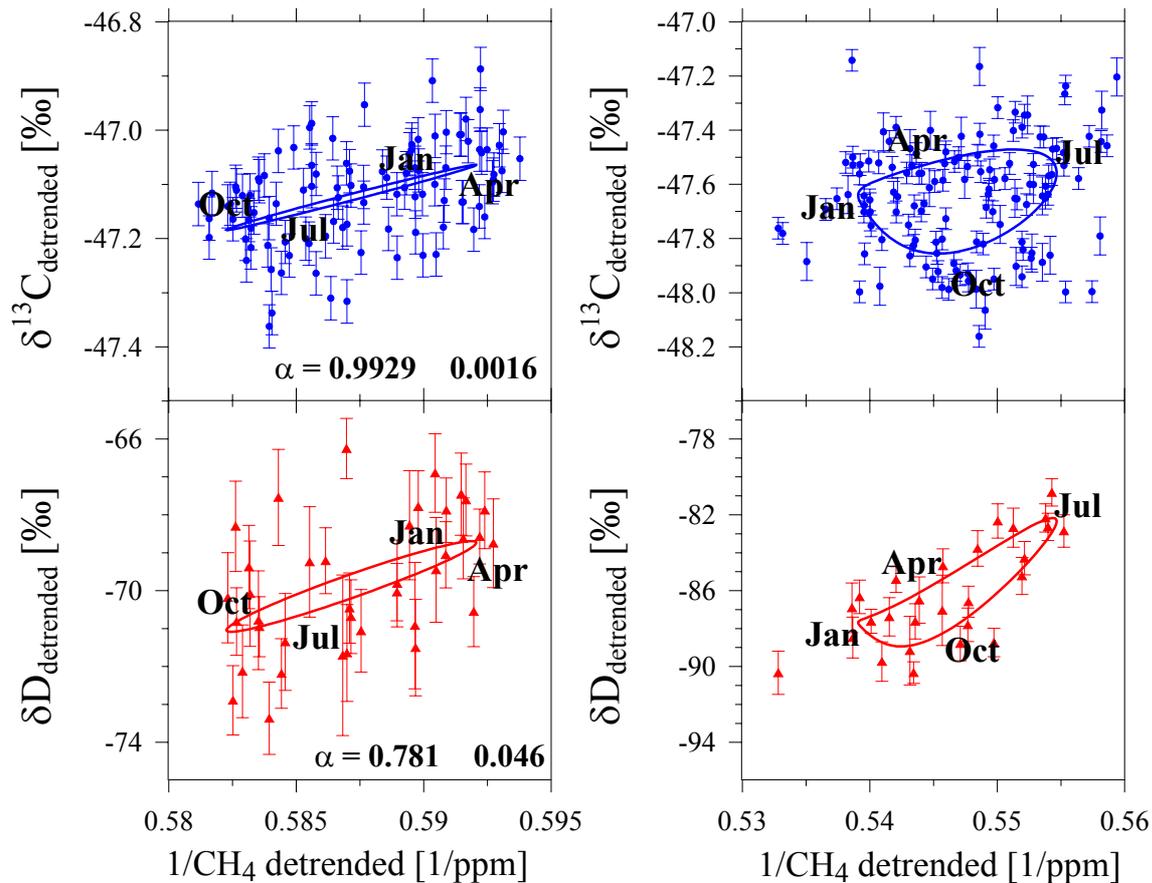


Abbildung 4.7: Stabile Methanisotope $\delta^{13}\text{C}$ und $\delta\text{D}_{\text{TDLAS}}$ der Stationen Alert (rechts) und Neumayer (links) aufgetragen gegen die inverse Konzentration ohne interannualen Trend, Basisjahr 2000. Die Linien sind die harmonischen Fits durch die Daten, ebenfalls ohne Trend. Beachte: Die Skalen auf der rechten Seite sind doppelt so groß wie die auf der linken (x- und y- Achse).

Bergamaschi et al. [2000] leiten aus dem in Izaña (28°N) gemessenen Jahresgang eine Trennung von $\epsilon_{13\text{C}} = (-8.9 \pm 2.9) \text{‰}$ bzw. $\epsilon_{2\text{H}} = (-187 \pm 26) \text{‰}$; diese stimmen im Rahmen der Fehler mit den aus den Neumayer-Daten abgeschätzten Werten überein. Allan et al. [2001] untersuchen mit einem dreidimensionalen atmosphärischen Transportmodell (TM2) den Einfluss der Quellen und Senken auf die Form der gebildeten Ellipsen in Abhängigkeit des Breitengrades. Das Modell bestätigt die Form von Abbildung 4.7: Die mit den südhemisphärischen Modellergebnissen geformten Ellipsen sind gleichmäßig und haben eine große numerische Exzentrizität (die numerische Exzentrizität einer Ellipse liegt zwischen 0 (kleine Halbachse = große Halbachse) und 1 (kleine Halbachse = 0)), während die nordhemisphärischen Modellwerte unförmige Figuren mit kleinerer Exzentrizität bilden. Allan et al. [2001] vergleichen diese Ergebnisse mit Messungen an den Stationen Baring Head (41°S) und Scott Base (78°S) aus dem Zeitraum 1993-1996 ([Lowe et al., 1997], siehe auch Kapitel 4.1.5). Für diese erhalten sie eine Trennung von etwa $\epsilon_{13\text{C}} = -13 \text{‰}$. Diese Messungen passen nicht zu ihrem Modell (dort ist nur die OH-Senke berücksichtigt); sie weichen außerdem stark von der aus den Neumayer-Daten berechneten Trennung ab (vgl. auch folgenden Abschnitt).

Andere Autoren leiten aus dem Gradienten zwischen Nord- und Südhemisphäre mittlere Fraktionierungsquotienten her. Im Rayleigh-Bild von Gleichung (4-2) sieht das so aus, dass die nordhemisphärischen Werte mit den höchsten Konzentrationen den Anfangswert bilden (i) und der Abbau durch die Senke zu den südhemisphärischen Endwerten (f) führt. Anhand ihrer

Messungen in Point Barrow, Olympic Peninsula, Mauna Loa und Cape Grim berechnen Quay et al. [1991] eine mittlere Fraktionierung von $\varepsilon_{13\text{C}} = (-7.2 \pm 1.9) \text{‰}$. Lowe et al. [1999] dagegen geben aufgrund von Messungen während verschiedener Pazifik-Schiffahrten zwischen 37°S und 48°N eine Fraktionierung $\varepsilon_{13\text{C}}$ zwischen -12‰ und -15‰ an. Auch aus der Differenz zwischen Alert und Neumayer lässt sich eine mittlere Fraktionierung bestimmen (siehe Abbildung 4.8). Bei Korrelation aller Monatsmittelwerte von Alert und Neumayer ergibt sich eine mittlere Trennung von $\varepsilon_{13\text{C}} = (-7.2 \pm 1.3) \text{‰}$ bzw. $\varepsilon_{2\text{H}} = (-234 \pm 13) \text{‰}$ in guter Übereinstimmung mit den nur aus den Neumayer-Daten abgeleiteten Werten. Sie bestätigen auch die Messungen von Quay et al. [1991], während sie im Widerspruch stehen zu den Berechnungen von Lowe et al. [1999].

Die mittlere globale Senke setzt sich im Wesentlichen aus drei Prozessen zusammen: Abbau durch troposphärisches OH (88 %), Abbau durch Oxidation im Boden (5 %) und Transport in die Stratosphäre (7 %) und Oxidation dort [Ehhalt et al., 2001]. Die Prozesse haben verschiedene Fraktionierungsquotienten α_i (siehe Tabelle 1.3), deren gewichtetes Mittel ein mittleres α ergibt. Für $\delta^{13}\text{C}$ erhält man – auf Grundlage von $\alpha_{13\text{C,OH}} = 0.9961$ [Saueressig et al., 2001], $\alpha_{13\text{C,Boden}} = 0.978$ [Tyler et al., 1994] und $\alpha_{13\text{C,Stratos}} = 0.988$ [Brenninkmeijer et al., 1995] – einen Mittelwert von $\alpha_{13\text{C,Mittel}} = 0.9947$ bzw. $\varepsilon_{13\text{C,Mittel}} = -5.3 \text{‰}$. Setzt man statt des Wertes von Saueressig et al. [2001] die OH-Fraktionierung nach Cantrell et al. [1990] ein ($\alpha_{13\text{C,OH}} = 0.9946$), so erhält man $\alpha_{13\text{C,Mittel}} = 0.9933$ bzw. $\varepsilon_{13\text{C,Mittel}} = -6.7 \text{‰}$. Obwohl die aus den atmosphärischen Messungen abgeleitete Trennung mit $\varepsilon_{13\text{C}} = (-7.1 \pm 1.6) \text{‰}$ eher den mittleren Wert mit der OH-Fraktionierung nach Cantrell bestätigt, verträgt sich jene im Rahmen der Fehler auch mit der nach Saueressig bestimmten OH-Trennung. Bei der Berechnung des Mittelwertes aus den Einzelbeiträgen der Senken wird einer ungleichen Verteilung der Senken keine Rechnung getragen. Diese könnte aber v.a. für die Bodensenke eine Rolle spielen: Nimmt man gemäß der Verteilung der Kontinentmassen an, dass etwa zwei Drittel des Abbaus durch Bodenoxidation in der Nordhemisphäre stattfinden, so verschiebt das den südhemisphärischen Mittelwert der Einzelbeiträge um $+0.3 \text{‰}$. Einige Autoren diskutieren einen zusätzlichen Beitrag von aktiviertem Chlor am Methanabbau in der Troposphäre. So weisen Lowe et al. [1999] nach, dass eine Konzentration von $\sim 10^4$ aktivierten Chloratomen pro cm^3 in der marinen Mischungsschicht ausreichen, um die von ihnen gemessene Trennung von -12‰ bis -15‰ zu erklären, fügen aber auch an, dass aktuelle Abschätzungen im Mittel bei $\sim 10^3$ Atomen pro cm^3 liegen. Der Methanabbau über aktiviertes Chlor verursacht eine starke Trennung von $\varepsilon_{13\text{C,Cl}} = -62 \text{‰}$ (für $T = 297 \text{ K}$, siehe

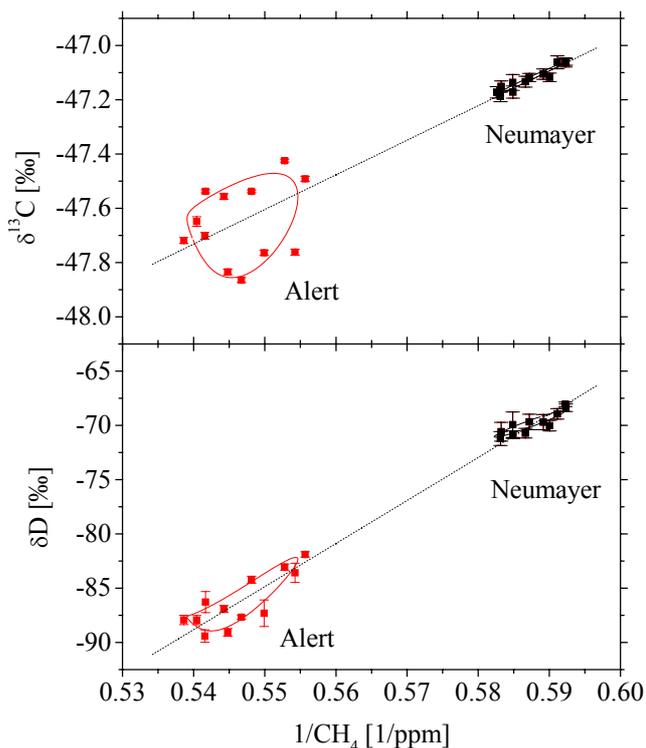


Abbildung 4.8: Analog zu Abbildung 4.7: Stabile Methanisotope $\delta^{13}\text{C}$ (oben) und $\delta\text{D}_{\text{TDLAS}}$ (unten) der Stationen Alert und Neumayer aufgetragen gegen die inverse Konzentration ohne interannualen Trend, Basisjahr 2000. Eingezeichnet sind hier die jeweiligen Monatsmittelwerte und die Regressionsgerade durch die Daten.

Tabelle 1.3 [Saueressig et al., 1995]). Ein Beitrag des Chlor-Abbaus von 3 % im Vergleich zum troposphärischen OH-Abbau würde die mittlere Trennung ε um -1.5‰ verschieben.

Auch für die Trennung im $\delta\text{D-CH}_4$ lässt sich aufgrund der Beiträge der Einzelsenken ein gewichteter Mittelwert aus Tabelle 1.3 berechnen. Es ergibt sich – unter der Annahme von $\alpha_{2\text{H,OH}} = 0.773$ [Saueressig et al., 2001], $\alpha_{2\text{H,Boden}} = 0.919$ [Snover und Quay, 2000a] und $\alpha_{2\text{H,Stratos}} = 0.840$ [Irion et al., 1996] – ein Mittelwert von $\alpha_{2\text{H,Mittel}} = 0.785$ bzw. $\varepsilon_{2\text{H,Mittel}} = -215\text{‰}$. Dieser zeigt eine sehr gute Übereinstimmung mit der aus den atmosphärischen Messungen abgeleiteten Trennung von $\varepsilon_{2\text{H}} = (-219 \pm 46)\text{‰}$. Eine ungleiche Verteilung der Bodensenke hätte hier einen Effekt von 2‰ für die Südhemisphäre. Da der Unterschied zwischen den Trennungen durch OH und Chlor bei δD wesentlich kleiner ist als bei $\delta^{13}\text{C}$ (siehe Tabelle 1.3), wäre der Effekt eines zusätzlichen Abbaus durch aktiviertes Chlor auf $\varepsilon_{2\text{H}}$ relativ zu $\varepsilon_{13\text{C}}$ wesentlich kleiner. Die mittlere Trennung ε würde sich um -3‰ verschieben (bei einem Beitrag des Chlor-Abbaus von 3 % im Vergleich zum troposphärischen OH-Abbau). Ein nicht berücksichtigter Beitrag von aktiviertem Chlor am Methanabbau könnte also eine Diskrepanz im $\varepsilon_{13\text{C}}$ zwischen atmosphärischen Messungen einerseits und aus Literaturwerten der Einzelsenken berechnetem Mittelwert andererseits erklären, ohne die mittlere Trennung $\varepsilon_{2\text{H}}$ stark zu beeinflussen. Selbst, wenn ein solcher Beitrag hilfreich wäre, um die auf den präzisen Messungen von Saueressig et al. [2001] basierende mittlere Trennung $\varepsilon_{13\text{C}}$ in bessere Übereinstimmung mit den hier vorgestellten atmosphärischen Messungen zu bringen, bleibt er in Anbetracht der Fehler spekulativ.

4.1.4 Abschätzung der mittleren Quelle

Wie im vorangegangenen Kapitel gezeigt, steckt im atmosphärischen Jahresgang der stabilen Methanisotope auch Information über die mittlere globale Quelle. Insbesondere für die Messungen an der südhemisphärischen Reinluftstation Neumayer sind die Voraussetzungen der Rayleigh-Gleichung und damit der Zwei-Komponenten-Mischung erfüllt. Allerdings wird hierbei nicht die Tatsache berücksichtigt, dass sich die Atmosphäre nicht im Gleichgewicht befindet. Dieser Effekt soll nun einer Betrachtung von Lassey et al. [2000] folgend untersucht werden. Wie in Kapitel 4.1.3 gesehen, lässt sich die mittlere Quellsignatur δ_Q aus der atmosphärischen Isotopie δ_A wie folgt berechnen, wenn die Atmosphäre im Gleichgewicht ist:

$$(4-6) \quad \delta_Q = \delta_A \cdot \alpha + \varepsilon \quad [\text{Lassey et al., 2000}]$$

Diese entspricht dem Achsenabschnitt der Geraden in der Auftragung von Abbildung 4.7, aus deren Steigung bereits die mittlere Trennung berechnet wurde. Für Neumayer ergeben sich so mittlere Quellsotopien von $\delta^{13}\text{C}_Q = (-53.9 \pm 0.7)\text{‰}$ bzw. $\delta\text{D}_Q = (-275 \pm 23)\text{‰}$ (Basisjahr 2000).

Lassey et al. [2000] leiten nun für eine gut durchmischte Box den Fehler her, den man hierbei durch die Annahme eines atmosphärischen Gleichgewichts macht. Demnach unterscheidet sich die tatsächliche Quellsotopie $\delta_{Q,G}$ (die man aus Gleichung (4-6) erhalten würde, wenn die Atmosphäre im Gleichgewicht wäre) von der oben berechneten um zwei Terme, von denen der eine proportional zur zeitlichen Änderung der Konzentration, der andere proportional zur zeitlichen Änderung der atmosphärischen Isotopie ist:

$$(4-7) \quad \delta_{Q,G} = \delta_Q - \frac{\dot{C}_{12}}{Q_{12}} \cdot (\alpha - 1) \cdot (\delta_A + 1000) + \frac{C_{12}}{Q_{12}} \cdot \dot{\delta}_A$$

Hierin bedeuten C_{12} das troposphärische Inventar an $^{12}\text{CH}_4$ -Molekülen in Tg und Q_{12} die Menge der $^{12}\text{CH}_4$ -Moleküle der Gesamtquelle in Tg/Jahr (Herleitung: siehe Anhang A3, n.b.: Dieser Formalismus gilt nicht für δD , mehr hierzu siehe Anhang). Die Quotienten C_{12}/Q_{12} bzw. \dot{C}_{12}/Q_{12} können durch die entsprechenden Gesamtmengen ersetzt werden, da der Fehler, den man hierbei macht, in der Größenordnung von 10^{-4} liegt. Basierend auf dem troposphärischen Gesamtinventar trockener Luft von $142 \cdot 10^{18}$ mol [Marik, 1998] ergibt sich bei einer Konzentration von 1750 ppb Methan für das Jahr 2000 ein troposphärisches Methan-Inventar von etwa 4000 Tg. Die Quellstärke beträgt etwa 600 Tg/Jahr (Basisjahr 1998, [Ehhalt et al., 2001]). Der beobachtete Trend der atmosphärischen Methanisotopie ($(0.03 \pm 0.004) \text{‰}$ für $\delta^{13}\text{C}$, siehe Kapitel 4.1.1) führt also zu einer Verschiebung von etwa $(0.20 \pm 0.03) \text{‰}$ (dritter Summand in Gleichung (4-7)). Wie in Kapitel 4.1.1 und in Abbildung 1.3 gesehen, ist die Methankonzentration in den letzten Jahren etwa konstant, was dazu führt, dass der zweite Summand in Gleichung (4-7) Null wird. (Bei einem positiven Trend von etwa 5 ppb/Jahr, wie er in den 1990er Jahren zu beobachten war, würde dieser Summand zu einer zusätzlichen Verschiebung zu schwereren Werten um etwa 0.2 ‰ führen.)

Die mit Gleichung (4-7) gewonnene Differenz von 0.20 ‰ lässt sich nun auf zwei Arten interpretieren: Nach der Gleichung ist es zum einen die Differenz, um die man die mit Gleichung (4-6) ermittelte Quellisotopie korrigieren muss, um die tatsächliche Quellsignatur zu erhalten. Hierzu muss man sagen, dass diese Korrektur innerhalb der Fehler der berechneten Isotopie liegt. Außerdem wurden diese anhand der atmosphärischen Messungen an der Neumayer-Station gewonnen, in Gleichung (4-6) müssen aber globale Werte der stabilen Methanisotopie eingesetzt werden. Da diese etwa um 0.1 ‰ ($\delta^{13}\text{C}$) leichter sind als die südhemisphärischen Werte [Quay et al., 1999], heben sich diese Effekte fast auf. Auf der anderen Seite entspricht die Differenz von 0.20 ‰ bis auf den Faktor α dem Wert, um die die atmosphärische Isotopie noch von ihrem Gleichgewichtswert entfernt ist, wenn Quellen und Senken konstant gehalten werden. Setzt man Gleichung (4-6) sowohl für δ_Q als auch für $\delta_{Q,G}$ in Gleichung (4-7) ein, so erhält man nämlich:

$$(4-8) \quad \alpha \cdot (\delta_{A,G} - \delta_A) = -\frac{\dot{C}_{12}}{Q_{12}} \cdot (\alpha - 1) \cdot (\delta_A + 1000) + \frac{C_{12}}{Q_{12}} \cdot \delta_A$$

Zu beachten ist, dass diese Abschätzungen alle für eine gut durchmischte Box gelten, einer ungleichen Verteilung von Quellen und Senken also nicht Rechnung getragen wird. Zudem wurde hier der Trend in der $\delta^{13}\text{C}$ -Isotopie im Zeitraum 1993-2000 für das Jahr 2000 angenommen, was sicher zu einem zusätzlichen Fehler führt. Die Abschätzung passt aber gut zu der von Lassey et al. [2000], die für das Basisjahr 1990 Korrekturen von insgesamt 0.62 ‰ angeben (0.32 ‰ wegen des Konzentrations- und 0.30 ‰ wegen des Isotopentrends). Nimmt man ab 1990 konstant gehaltene Quellen und Senken an, so passt dieser Wert – bei einem Trend von etwa 0.3 ‰ in den letzten zehn Jahren – gut zu dem hier abgeschätzten Wert für 2000. Lassey et al. [2000] berechnen für 1990 eine Quellisotopie von $\delta^{13}\text{C}_Q = -52.3 \text{‰}$ (inklusive der Korrektur); diese ist in guter Übereinstimmung mit dem aus den Neumayer-Daten gewonnenen Wert von $\delta^{13}\text{C}_Q = (-53.9 \pm 0.7) \text{‰}$.

Auch Quay et al. [1999] leiten aus ihren Messungen eine mittlere globale Quellisotopie von $\delta^{13}\text{C}_Q = (-53.4 \pm 2) \text{‰}$ für die Jahre 1990-1995 ab (basierend auf $\varepsilon_{13\text{C},\text{Mittel}} = -6.8 \text{‰}$). Ihre Korrekturen gegenüber dem Gleichgewichtswert betragen etwa 0.4 ‰ (0.22 ‰ wegen des Konzentrations- und 0.18 ‰ wegen des Isotopentrends, Werte nicht explizit in der Publikation angegeben), ebenfalls in guter Übereinstimmung mit den hier berechneten Werten. Für δD berechnen Quay et al. [1999] eine mittlere Quellisotopie von $(-275 \pm 41) \text{‰}$.

Auch dieser Wert passt sehr gut zu dem aus den Neumayer-Messungen berechneten Wert von $(-275 \pm 23) \text{‰}$.

Analog der globalen mittleren Senke lässt sich auch eine globale mittlere Quelle aus der Nord-Süd-Differenz herleiten. Im Bild der Zwei-Komponenten-Mischung von Gleichung (4-4) bzw. Abbildung 4.8 sieht das so aus, dass die nordhemisphärische Luft eine Mischung aus südhemisphärischer Luft und mittlerer Quelle ist. Aus dem Achsenabschnitt der in Abbildung 4.8 eingezeichneten Regressionsgeraden ergibt sich eine mittlere Quellisotopie von $\delta^{13}\text{C}_Q = (-54.6 \pm 0.6) \text{‰}$ bzw. $\delta\text{D}_Q = (-303 \pm 7) \text{‰}$. Im Rahmen der Fehler passen diese Abschätzungen gut zu den nur aus den Neumayer-Messungen hergeleiteten Quellisotopien. Die tendenziell leichteren Werte, die man aus der Differenz zwischen Alert und Neumayer erhält, rühren von den isotopisch leichten Monatsmitteln, die sich für Alert im Sommer/Herbst unter Einfluss der Feuchtgebietsquelle ergeben.

Auf Basis der in Kapitel 1.2.1 angegebenen Beiträge der einzelnen Quellen zur gesamten Methanemission und der entsprechenden Literaturwerte für die Isotopensignaturen der Quellen (Kapitel 1.2.2) lässt sich ebenfalls eine mittlere Quellsignatur berechnen. Teilt man die einzelnen Quellen in biogene Quelle, fossile Quelle und Biomassenverbrennung ein, so sind die Anteile an der Gesamtquelle 75 %, 17 % bzw. 8 % (Mittelwerte der im IPCC- Report 2000 angegebenen Szenarien von Fung, Hein und Lelieveld [Ehhalt et al., 2001]). Nimmt man nun mittlere Quellisotopien von $\delta^{13}\text{C}_{\text{biog}} = (-62 \pm 5) \text{‰}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{foss}} = (-42 \pm 7) \text{‰}$ bzw. $\delta^{13}\text{C}_{\text{bv}} = (-28 \pm 3) \text{‰}$, so ergibt sich eine mittlere globale Quelle von $\delta^{13}\text{C}_{\text{glob}} = (-56.0 \pm 5.2) \text{‰}$. Für Deuterium erhält man mit $\delta\text{D}_{\text{biog}} = (-320 \pm 20) \text{‰}$, $\delta\text{D}_{\text{foss}} = (-170 \pm 30) \text{‰}$ bzw. $\delta\text{D}_{\text{bv}} = (-210 \pm 16) \text{‰}$ eine mittlere globale Quelle von $\delta\text{D}_{\text{glob}} = (-286 \pm 21) \text{‰}$. (Nimmt man für die Signatur der Biomassenverbrennung statt des Wertes von Snover et al. [2000b] denjenigen von Wahlen ($\delta\text{D}_{\text{bv}} = (-30 \pm 20) \text{‰}$, persönliche Mitteilung, zitiert in [Bergamaschi, 1993]), so wird die mittlere globale Quelle um 15 ‰ isotopisch schwerer.) Die Fehler sind auf Grund der Ungenauigkeit der einzelnen Quellen groß, im Rahmen deren stimmen sie mit den über den atmosphärischen Ansatz bestimmten Ergebnissen gut überein.

4.1.5 Vergleich mit Ergebnissen anderer Laboratorien

Neben den bereits angeführten Vergleichen zu den Methanisotopen-Zeitreihen anderer Autoren bezüglich Trend, Nord-Süd-Differenz und Jahresgang ist natürlich auch der Vergleich der Absolutwerte in Ermangelung einer gemeinsamen internationalen Skala für stabile Methanisotope interessant. Abbildung 4.9 zeigt die $\delta^{13}\text{C}$ -Messungen von Lowe et al. [1997] (inklusive neuerer Daten, die via ftp-server zugänglich sind (<ftp://ftp.niwa.cri.nz/tropac/>)) an Proben der Stationen Baring Head (41°S) und Scott Base (78°S) von 1988 bis 1998 und im Vergleich dazu den harmonischen Fit durch die Neumayer-Daten aus Abbildung 4.1, sowie im letzten Jahr aufbereitete Proben. Die Messungen der beiden Labors ab 1993 stimmen im Trend und in der Phase des Jahresgangs offensichtlich gut überein. Allerdings sind die Werte von Lowe tendenziell etwa um (0.1-0.15) ‰ isotopisch schwerer als die Neumayer-Daten. Der direkte Vergleich der beiden Labors anhand dreier Luftproben ergab eine Abweichung von nur $(0.04 \pm 0.04) \text{‰}$ (NIWA-IUP, vgl. Kapitel 2.5.3). Allerdings ist die Gegenüberstellung dieser direkten Vergleichsmessungen des vergangenen Jahres mit dem Vergleich der südhemisphärischen Messungen bis 1998 (Neumayer-Daten größtenteils von Marik [1998]) nur unter Vorbehalt möglich, solange die endgültige Anbindung der neueren Isotopenmessungen an die früheren Messungen nicht erfolgt ist (vgl. Kapitel 2.5.2). In diesem Zusammenhang wäre ein Vergleich der südhemisphärischen Messungen für die Jahre ab 1998

wünschenswert, da die Aufbereitung dieser Proben in den gleichen Zeitraum fällt, wie diejenige der drei direkten Vergleichsproben.

Bei der Auswertung der Daten ergibt sich eine weitere Diskrepanz: Wie in Kapitel 4.1.3 gesehen unterscheidet sich die aus den Neumayer-Messungen abgeleitete Fraktionierung der Senke ($\epsilon_{13\text{C}} = (-7.1 \pm 1.6) \text{‰}$) von der aus den beiden Neuseeländischen Stationen abgeleiteten (etwa -13‰) [Allan et al., 2001]. Der Grund hierfür liegt wohl in der Phase und v.a. in der Amplitude des Jahresgangs: Der harmonische Fit durch die Daten von Baring Head bzw. Scott Base ergibt, dass der mittlere Jahresgang in diesen beiden Zeitreihen etwa 50 % größer ist als in den Neumayer-Daten. Außerdem tritt das Maximum etwa (1-1.5) Monate früher auf. Es ist nicht wahrscheinlich, dass sich die Jahresgänge zwischen Neumayer und insbesondere Scott Base tatsächlich derart unterscheiden. Die an diesen beiden Stationen von dem jeweiligen Labor gemessenen Konzentrationen liegen praktisch aufeinander. Vielmehr scheint die Diskrepanz auf die Aufbereitung der Proben in einem der Labore oder in beiden zurückzugehen. Aus dem direkten Vergleich von Luftproben lässt sich keine klare Abhängigkeit der Differenz vom Isotopenwert der Probe erkennen, allerdings sind drei Proben zu wenig, um dies eindeutig feststellen zu können. Diese Diskrepanz kann also hier nicht geklärt werden.

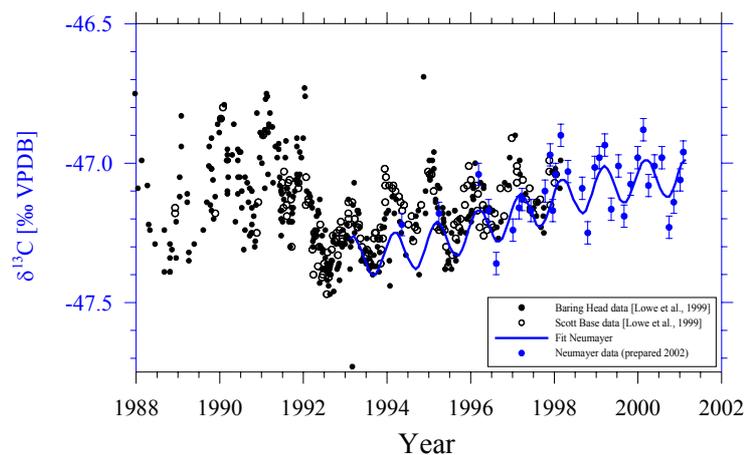


Abbildung 4.9: $\delta^{13}\text{C}$ - CH_4 -Messungen von Lowe et al. [1997] an Proben der Stationen Baring Head (41°S) und Scott Base (78°S) im Vergleich zu den Neumayer-Daten (harmonischer Fit und Aufbreitungen des letzten Jahres). Die Daten von Lowe sind via ftp-Server zugänglich (<ftp://ftp.niwa.cri.nz/tropac/>).

Die Daten von Lowe et al. [1997] zeigen in den Jahren vor 1992 systematisch schwerere Werte als im Zeitraum 1992-1993 mit einem drastischen Abfall Anfang 1992. Diese Anomalie liefert im Zusammenspiel mit der ebenfalls 1992 beobachteten negativen Anomalie der Methananstiegsrate (vgl. Kapitel 1.1.2) Argumente für die Reduktion der isotopisch schweren Quelle Biomassenverbrennung als Teil der Ursache für diese Anomalien [Lowe et al., 1997]. Eine solche Anomalie ist in den Neumayer-Daten allerdings nicht zu sehen. Zwar zeigen auch hier die Messungen der ersten Jahre etwas schwerere Werte, der Effekt ist aber kleiner als der von Lowe gemessene und betrifft nur die Werte bis Anfang 1991 [Marik, 1998].

Abbildung 4.10 zeigt die $\delta^{13}\text{C}$ -Messungen von Quay et al. [1999], rechts an Proben der Station Point Barrow (71°N), links an Proben der Stationen Cape Grim und Baring Head (beide 41°S) zusammen mit Messungen an Luftproben, die auf dem Pazifischen Ozean von 1988 bis 1995 gesammelt wurden. Die Jahresmittelwerte von 1993 bis 1995 betragen für Point Barrow -47.65‰ , für die südhemisphärischen Stationen -47.15‰ . Im Vergleich dazu betragen die Jahresmittelwerte der $\delta^{13}\text{C}$ - CH_4 -Messungen zwischen 1993 und 1995 an der Station Alert -47.77‰ und an der Neumayer-Station -47.30‰ . Damit sind auch die Isotopenmessungen von Quay et al. [1999] etwa um 0.15‰ isotopisch schwerer als die im Rahmen der vorliegenden Arbeit vorgestellten Ergebnisse. Aber auch Quay et al. konnten in den Jahren 1990-1992 keine Anomalie in ihren südhemisphärischen $\delta^{13}\text{C}$ - CH_4 -Messungen

nachweisen. Der Abbildung 4.10 entsprechende Darstellungen für ihre $\delta\text{D-CH}_4$ -Messungen bzw. deren Jahresmittelwerte geben Quay et al. [1999] nicht an.

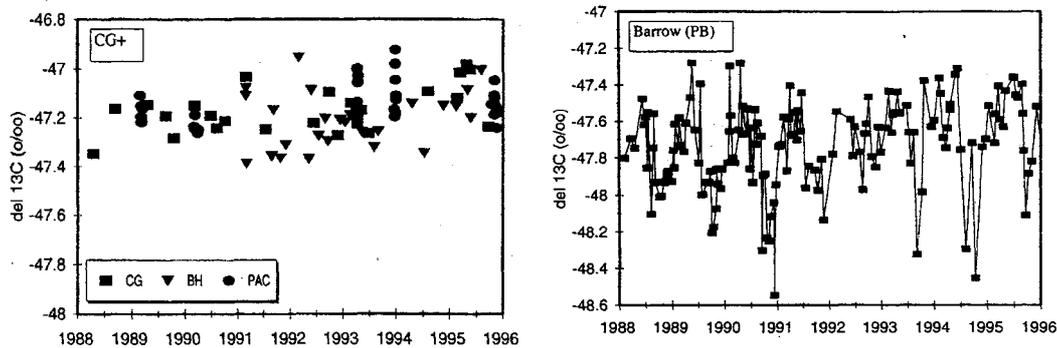


Abbildung 4.10: $\delta^{13}\text{C-CH}_4$ -Messungen von Quay et al. [1999]: Rechts an Proben der Station Point Barrow (71°N), links an südhemisphärischen Proben (Cape Grim und Baring Head (beide 41°S) und auf dem Pazifischen Ozean gesammelte Luft).

Abbildung 4.11 schließlich zeigt die $\delta\text{D-CH}_4$ -Messungen von Bergamaschi et al. [2000] an Proben der Station Izaña (28°N) in den Jahren 1997 und 1998; dies ist der erste publizierte δD -Jahresgang für Reinluft- CH_4 . Es ergibt sich ein Mittelwert von etwa -81 ‰ . Der Mittelwert für die Neumayer-Station für diese Zeit beträgt etwa $-71,5 \text{ ‰}$. Für die Station Alert gibt es für 1997 noch keine TDLAS-Messungen. Die Messungen der Jahre 1998 und 1999 ergeben aber einen Mittelwert von etwa $-87,5 \text{ ‰}$. Diese Differenzen – $(\delta\text{D}_{\text{Neumayer}} - \delta\text{D}_{\text{Izaña}}) \approx (9 - 10) \text{ ‰}$ und $(\delta\text{D}_{\text{Izaña}} - \delta\text{D}_{\text{Alert}}) \approx (6 - 7) \text{ ‰}$ – sind konsistent mit den Messungen von Marik [1998] an diesen drei Stationen. Marik hat neben den in der vorliegenden Arbeit fortgesetzten Messungen an den Stationen Alert und Neumayer auch Proben der Station Izaña analysiert.

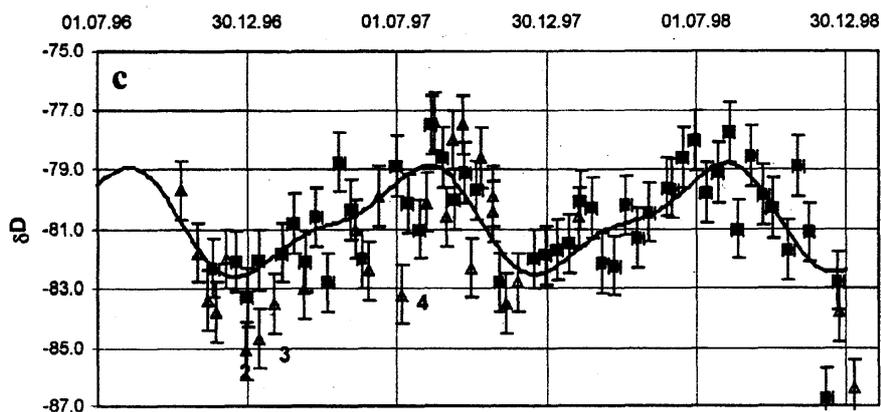


Abbildung 4.11: $\delta\text{D-CH}_4$ -Messungen von Bergamaschi et al. [2000] an Luftproben der Station Izaña (28°N).

4.2 Quellproben

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnten, zusätzlich zu den Messungen an den Reinluft-Proben der Stationen Alert und Neumayer, auch Proben aus Quellgebieten analysiert werden. Hierbei handelt es sich entweder um reines Quellmethan, wie im Fall der untersuchten Erdgas- und Gashydratproben, oder um Luftproben, deren Überschuss an Methan während einer nächtlichen Inversion Aufschluss über die Quellsignatur gibt.

4.2.1 Sibirisches Feuchtgebiet

Von einer Inversion spricht man, wenn wärmere Luft über kälterer lagert, wodurch ein Austausch von Luftmassen zwischen diesen Schichten mitunter vollständig unterbunden werden kann [Roedel, 1994]. Dieses Phänomen beobachtet man häufig in der Nacht, wenn es zu einer Auskühlung der Erdoberfläche und damit auch der untersten Luftschichten kommt. Der fehlende Austausch mit höherliegenden Luftschichten führt zu einer Ansammlung von Spurenstoffen (Konzentrationsüberhöhung gegenüber gut durchmischter Luft), welche während der Inversion emittiert werden. Diese Überhöhung kann dann der örtlichen Quelle zugeschrieben werden.

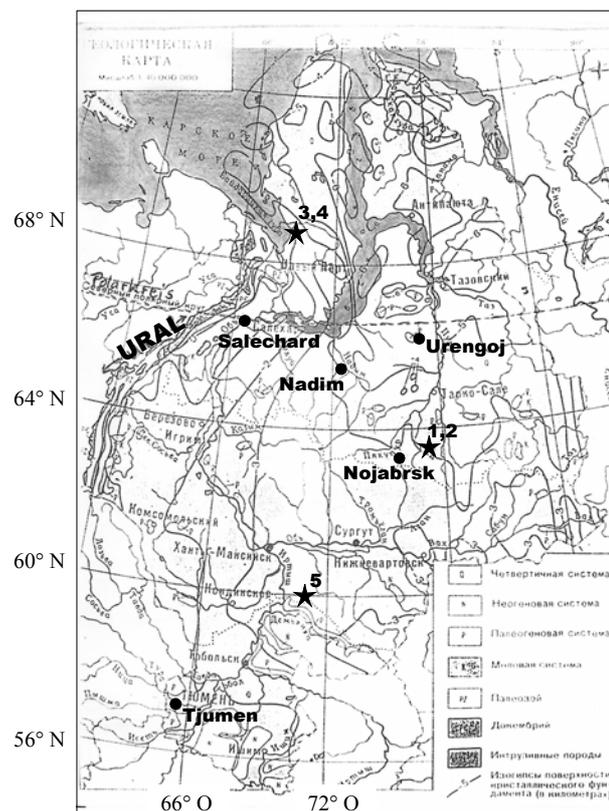


Abbildung 4.12: Kartenausschnitt Westsibiriens. Die Proben der Tagesgänge wurden in Nadym gesammelt, welches am westlichen Ende der großen Erdgasfördergebiete (vgl. Abbildung 3.16) und mitten in den West Siberian Plains liegt. Die Stellen, an denen frühere Messungen des Instituts für Umweltphysik direkt an Methan aus Seesedimenten stattfanden, sind mit Sternchen gekennzeichnet (vgl. Tabelle 4.1).

Während einer Kampagne, die das Research Center for the Remote Sensing of the Atmosphere in Zusammenarbeit mit dem All-Russia Petroleum Scientific-Research Geological-Exploration Institute, beide St. Petersburg, im Sommer 2000 im Westsibirischen Tiefland durchführte, wurden bei solchen Inversionswetterlagen Proben gesammelt, um Feuchtgebietssignale der West Siberian Plains einzufangen. Abbildung 4.12 zeigt das Untersuchungsgebiet. Die Proben wurden in Nadym (65°32'N, 72°31'O) gesammelt. Dieser

Ort liegt mitten in den West Siberian Plains, aber auch in der Nähe der großen Erdgasfördergebiete Sibiriens (vgl. Abbildung 3.16), die sich östlich von Nadym erstrecken. Um also das Signal der Feuchtgebiete zu selektieren, sind Perioden mit Winden aus westlicher bis südlicher Richtung notwendig. Andererseits dürfen die Windgeschwindigkeiten nicht zu hoch sein, da sonst die Luftmassen zu gut durchmischt würden und das lokale Signal verloren ginge bzw. zu klein wäre. Im Jahr 2000 konnten vom 03. auf den 04. und vom 07. auf den 08. September je drei großvolumige Luftproben während solcher Bedingungen gesammelt werden. Da insgesamt nur sechs Gasflaschen zur großvolumigen Probennahme zur Verfügung standen, wurde neben diesen Proben zusätzlich Luft in 300 ml Glasflasks

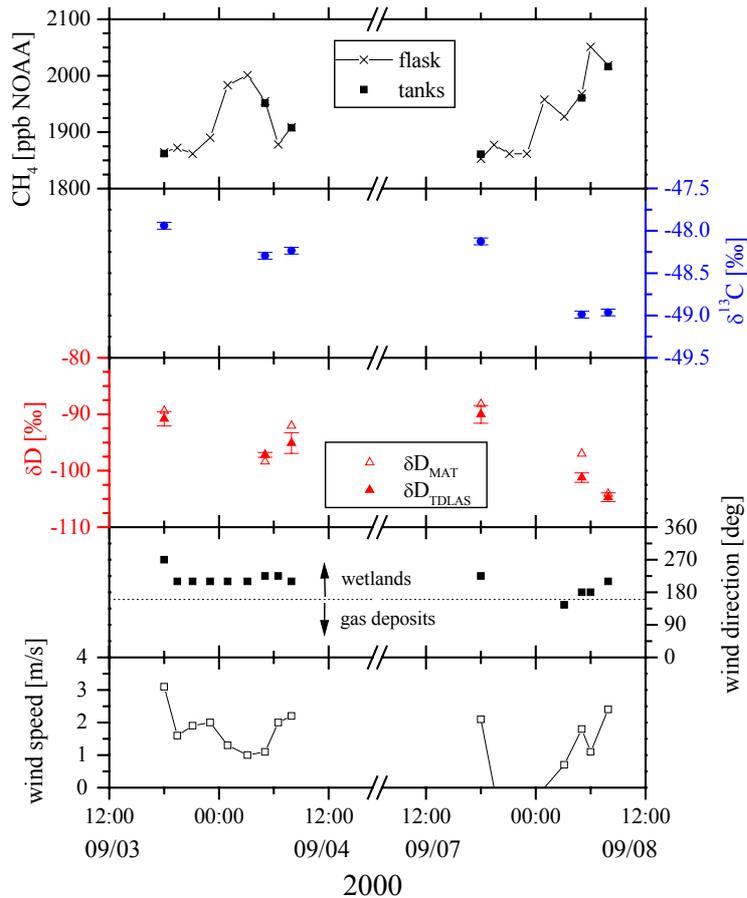


Abbildung 4.13: Im September 2000 in Nadym, Sibirien, gesammelte Events. Oben sind die CH_4 -Konzentrationen an den Gasflaschen (Quadrat) und den Flasks (Kreuze) aufgetragen, darunter die Messungen der stabilen Methanisotope $\delta^{13}\text{C}$ und δD (MAT und TDLAS). In den beiden unteren Diagrammen sind Windrichtung und -geschwindigkeit aufgetragen.

gesammelt, an denen ebenfalls die Methankonzentration gemessen wurde, um einen Gesamteindruck von den jeweiligen Events zu bekommen. Abbildung 4.13 zeigt die beiden Perioden; in den beiden unteren Diagrammen sind Windrichtung und -geschwindigkeit aufgetragen, die zeigen, dass die Voraussetzungen während der Probennahme erfüllt waren: Die vorherrschende Windrichtung war Süd-Südwest, die Windgeschwindigkeiten waren mit wenigen Metern pro Sekunde klein. In den oberen Diagrammen von Abbildung 4.13 sind die Messungen an den großvolumigen Luftproben (Methankonzentration und stabile Isotope) und an den Glasflasks (nur Methankonzentration, Kreuze) aufgetragen. Es zeigen sich zwei ausgesprochene Events mit Konzentrationsüberhöhungen (Maximum-Minimum) von etwa 140 ppb bzw. 190 ppb. Mit den Tankproben konnten zwar nicht die absoluten Maxima „eingefangen“ werden, aber auch die Konzentrationen dieser Proben überdecken einen Bereich von etwa 155 ppb.

Während die Konzentrationen steigen, zeigen die Isotope einen Abfall zu leichteren Werten, was auf die gegenüber der atmosphärischen Isotopie abgereicherte Quelle zurückgeht. Auch dieses lokale Phänomen lässt sich mit der Zwei-Komponenten-Mischung von Gleichung (4-4) erklären: Luft mit atmosphärischer Hintergrundkonzentration und -isotopie mischt sich mit Quellgas. Wenn man also die Isotopie gegen die inverse Konzentration aufträgt, gibt auch hier der Achsenabschnitt die Isotopensignatur der Quelle wieder. Abbildung 4.14 zeigt diese Auftragung für die sechs Messpunkte. Die Korrelation durch alle Punkte ergibt eine Quellsignatur von $(-61 \pm 4) \text{‰}$ bzw. $(-278 \pm 30) \text{‰}$. Diese Werte befinden sich am oberen

Limit der Abschätzungen für nördliche Feuchtgebiete (vgl. Tabelle 1.2). Frühere, am Institut für Umweltphysik durchgeführte Messungen der Quellisotopie von Methan aus sibirischen Feuchtgebieten liegen bei $(-64 \pm 2) \text{‰}$ ($\delta^{13}\text{C}$) bzw. $(-350 \pm 22) \text{‰}$ (δD) (vgl. Tabelle 4.1, Tjumen 1-5). Diese Abschätzungen gründen nicht auf dem hier vorgestellten atmosphärischen Ansatz, sondern auf Tonnenmessungen. Das Quellgas des Sediments wurde an der Wasseroberfläche (Wassertiefe ca. (0.5-1) m) in Tonnen aufgefangen. Die Methankonzentration betrug zwischen 10 % und 80 %, sodass Fraktionierungsprozesse durch Diffusion oder Oxidation auf dem kurzen Weg der Gasblasen zur Wasseroberfläche vernachlässigt werden können.

Während die $\delta^{13}\text{C}$ -Signatur der Tjumen-Quellproben sich nicht signifikant von der mit Hilfe der Nadym-Tagesgänge ermittelten Quellisotopie unterscheidet, zeigt der δD -Wert der letztgenannten Proben eine deutlichere Anreicherung gegenüber jenen Tonnenmessungen. Es ist nicht auszuschließen, dass ein Teil dieses Signals auf die Emission von Erdgas z.B. aus Leckagen der Transportleitungen (vgl. Abbildung 3.16) zurückgeht. Russisches Erdgas ist mit etwa -51‰ ($\delta^{13}\text{C}$) bzw. -205‰ (δD) isotopisch angereichert gegenüber den natürlichen Feuchtgebieten (vgl. Tabelle 4.1). Nimmt man die Ergebnisse der Tjumen-Proben als Isotopie der Feuchtgebietsquelle, so ergäbe ein Anteil von etwa ein Drittel Erdgas eine gewichtete mittlere Isotopie von etwa -60‰ ($\delta^{13}\text{C}$) bzw. -300‰ (δD) in besserer Übereinstimmung mit den atmosphärischen Messungen. Der Erfolg des Versuchs, das reine Feuchtgebietsignal einzufangen, ist damit fraglich. Einen weiteren Aufschluss könnte die ^{14}C - CH_4 -Analyse der Proben bringen; der fossile Anteil könnte auf diese Weise quantifiziert und die Quellisotopie des Feuchtgebietes berechnet werden, wenn man die in einem engen Bereich liegende Isotopie des Erdgases als bekannt voraussetzt. Allerdings weisen ^{14}C -Messungen an den Tjumen-Proben auch auf einen fossilen Anteil des von den Feuchtgebieten emittierten Methans hin (siehe Tabelle 4.1). Zudem ist die in Abbildung 4.14 dargestellte Auswertung der Nadym-Tagesgänge auf Grund der geringen Anzahl der Proben mit einem relativ großen Fehler behaftet, so dass man – vor diesem Hintergrund – den mit der ^{14}C -Analyse verbundenen (finanziellen) Aufwand in Frage stellen muss.

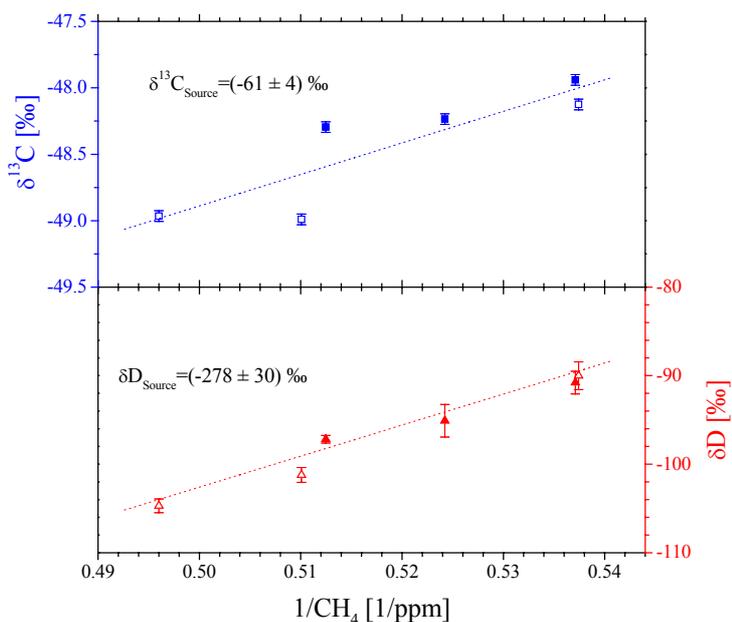


Abbildung 4.14: Stabile Methanisotope $\delta^{13}\text{C}$ und $\delta\text{D}_{\text{TDLAS}}$ der Nadym-Proben aufgetragen gegen die inverse Konzentration. Geschlossene Symbole gehören zu dem ersten Event, offene zu dem zweiten.

4.2.2 Sibirisches Erdgas

Bereits in einer früheren Arbeit konnten die stabilen Isotope russischen Erdgases untersucht werden [Poß, 1998]. Diese Proben wurden dem Gasversorgungsnetz der Mannheimer Versorgungs- und Verkehrsbetriebe (MVV) an verschiedenen Stellen entnommen (n.b.: Auf Grund seiner hohen Methankonzentration von $\geq 98 \text{‰}$ ist es möglich, russisches Erdgas von

Probe	$\delta^{13}\text{C}$ [‰]		δD [‰]		^{14}C [pMC]	
Seesediment Sibirien						
(frühere Messungen des IUP)						
Tjumen 1	-101.7		-381		81.5	
Tjumen 2	-63.6		-322		94.2	
Tjumen 3	-62.3		-350		94.5	
Tjumen 4	-66.5		-352		91.5	
Tjumen 5	-64.3		-376		91.9	
Mittelwert (2-5)	-64.2	1.8	-350	22	93.0	1.5
Russisches Erdgas						
Neckarhausen	-51.5		-204			
Ladenburg	-51.3		-204			
Gaswerk Lutzenberg	-51.0		-205			
BASF Ludwigshafen	-50.9		-205			
Petersburg, Gasnetz	-50.5		-204			
Yamsoveiskoe (2800m Tiefe)	-49.7		-210			
Medveja (2800m Tiefe)	-48.9		-209			
Mittelwert	-50.5	0.7	-206	2		
Gashydrate						
<i>Kampagne 1999, Hydrate Ridge</i>						
gas sampler 1-3	-62.1		-184			
gas sampler 1-4	-60.6		-187			
gas sampler 2-1	-66.8		-189			
MBARI BOMB 1	-66.8		-193			
MBARI BOMB 2	-65.3		-189			
MBARI BOMB 3	-61.4		-187			
Mittelwert	-63.8	2.8	-188	3		
<i>Kampagne 2000, Hydrate Ridge</i>						
GH 2	-66.7		-191		0.22	
GH 5	-69.1		-180		0.22	
GH 3	-67.1		-193		-	
GH 11	-69.7		-189		0.29	
GH 9	-69		-189			
Mittelwert	-68.3	1.5	-188	6		

Tabelle 4.1: Überblick über alle Quellproben: Die Analyse der Feuchtgebietsproben (Tjumen 1-5, die Stellen der Probennahme sind in Abbildung 4.12 eingezeichnet) ist eine frühere Arbeit des IUP. (Da die Ergebnisse von Tjumen 1 abgesehen von δD weit außerhalb des 3σ -Fehlers der anderen Proben liegen, wurde diese Messung bei der Bildung von Mittelwerten nicht berücksichtigt.) Frühere Messungen der stabilen Methanisotope russischen Erdgases aus dem Versorgungsnetz der BASF und der MVV (Neckarhausen, Ladenburg, Lutzenberg) wurden durch neue Messungen ergänzt. Insbesondere konnten auch zwei Proben aus sibirischem Fördergebiet analysiert werden (Gasfelder Yamsoveiskoe (etwa 65°N , 76°O) und Medveja (etwa 66°N , 74°O), südöstlich bzw. östlich von Nadym, vgl. Abbildung 4.12). Desweiteren sind die Messungen stabiler Isotope an Methanhydrat aus dem Hydrat Ridge, Oregon, aufgetragen. Dieses wurden in zwei Kampagnen gesammelt; an den Proben des zweiten Jahres wurden teilweise auch ^{14}C - CH_4 -Analysen durchgeführt.

solchem anderer Herkunft zu unterscheiden.). Darüber hinaus wurde eine Methanprobe aus dem Erdgasnetz der BASF Ludwigshafen analysiert. Die BASF verfügt mittels einer Tochterfirma über eine eigene Versorgungsleitung direkt aus Russland. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit ergab sich die Gelegenheit, diese Analysen um Messungen an direkt im Fördergebiet Sibiriens gewonnenen Erdgasproben sowie einer Probe aus dem Petersburger Gasnetz zu ergänzen. Auch diese Ergebnisse sind zusammen mit den früheren Messungen in Tabelle 4.1 eingetragen. Es ist bemerkenswert, dass alle Russischen Erdgasproben innerhalb eines sehr engen Bereichs von $(-50.5 \pm 0.7) \text{‰}$ ($\delta^{13}\text{C}$) bzw. $(-206 \pm 2) \text{‰}$ (δD) liegen. Diese Proben konnten noch nicht am TDLAS gemessen werden. Die δD -Werte wurden anhand der Abweichung eines ebenfalls aufbereiteten isotopisch abgereicherten Standards ($\delta\text{D} = -204 \text{‰}$) um etwa $(10-15) \text{‰}$ zu leichteren Werte korrigiert (siehe Kapitel 2.5.2). Der Fehler der mittleren Isotopie sollte also größer angenommen werden als die oben angegebene Standardabweichung von 2‰ , etwa mit $(5-10) \text{‰}$. Im Vergleich zu Erdgas aus anderen Vorkommen ist das russische Gas das in beiden Isotopen am meisten abgereicherte. Erdgas aus Lagerstätten in Deutschland, den Niederlanden oder Neuseeland hat eine Signatur von -30‰ bis -20‰ ($\delta^{13}\text{C}$) bzw. -200‰ bis -135‰ (δD), texanisches Erdgas liegt zwischen -47‰ und -35‰ ($\delta^{13}\text{C}$); auch das mit Kohlelagerstätten assoziierte Methan hat schwerere Isotopien von etwa -40‰ bis -20‰ ($\delta^{13}\text{C}$) bzw. -155‰ bis -130‰ (δD) [Poß, 1998, und dort zitierte Referenzen]. Diese Aussage konnte mit den neuen Proben bekräftigt werden.

4.2.3 Gashydrate

Gashydrate sind bei hohem Druck und niedrigen Temperaturen aus Wasser gebildete Käfigstrukturen, in denen Gasmoleküle eingeschlossen sind (engl.: clathrates, vom Lateinischen clatratus: Käfig). Das eingeschlossene Gas kann z.B. H_2S , N_2 oder CO_2 sein; überwiegend handelt es sich aber um Methan. Auf Grund der Randbedingungen (Temperatur und Druck) kommen Hydrate an Kontinentalrändern und Ozeanböden in einer Tiefe zwischen etwa 400 m und 1100 m vor. Das eingeschlossene Methan kann dabei auf unterschiedliche Arten gebildet worden sein: Sowohl bakterielle Prozesse (Fermentation und marine CO_2 -Reduktion) als auch Thermokatalyse finden in marinen Sedimenten/Ablagerungen statt (siehe Kapitel 1.2.2). (Diese und weitere Informationen zum „brennenden Eis“ finden sich auf der Internetseite http://www.gashydrate.de/index.html?gh_info.html des Forschungszentrum für marine Geowissenschaften, Kiel (GEOMAR).) Seit einigen Jahren ist Methanhydrat sowohl wegen seiner eventuellen Klimarelevanz – in der Vergangenheit beim Übergang von Eis- zu Zwischeneiszeit und in der Zukunft im Zuge einer möglichen globalen Erwärmung – als auch als eventuelle Energiequelle in der öffentlichen und wissenschaftlichen Diskussion (z.B. [Suess et al., 1999]). Der rezente Beitrag zum globalen Methanbudget wird mit $(5-10) \text{ Tg}$ pro Jahr eher gering abgeschätzt [Ehhalt et al., 2001]; der überwiegende Anteil des aus Hydraten entweichenden Methans wird während des Aufstiegens in der Wassersäule oxidiert und gelangt nicht in die Atmosphäre.

In Zusammenarbeit mit Gisela Winckler (Lamont-Doherty Earth Observatory, New York, USA, ehemals Institut für Umweltphysik, Heidelberg) konnten Methanhydratproben analysiert werden, die auf zwei Forschungsfahrten zum Hydrate Ridge an der Westküste Oregons gesammelt wurden. Hierbei gab es drei verschiedene Arten, die Proben zu sammeln (siehe Kapitel 2.1.2). Für die Proben der ersten Fahrt (1999), die als Gas gesammelt wurden, ergeben sich Isotopien von $(-63.8 \pm 2.8) \text{‰}$ ($\delta^{13}\text{C}$) bzw. $(-188 \pm 3) \text{‰}$ (δD). An den als Hydrat gesammelten Proben der zweiten Fahrt (2000) wurden Methanisotopien von $(-68.3 \pm 1.5) \text{‰}$ ($\delta^{13}\text{C}$) bzw. $(-188 \pm 6) \text{‰}$ (δD) gemessen (siehe auch [Winckler et al., 2002]). Während die δD -Messungen der Proben beider Kampagnen sehr gut übereinstimmen, zeigen die im

zweiten Jahr gesammelten Proben etwas leichtere $\delta^{13}\text{C}$ -Werte, was mit der unterschiedlichen Art der Probensammlung und einer eventuellen Fraktionierung beim Austritt des Methans aus dem Hydrat zusammenhängen könnte. Auch diese Proben wurden wie die Erdgasproben nicht am TDLAS gemessen und mussten analog diesen im δD um etwa $-(10-15)\%$ korrigiert werden, weshalb auch hier der Fehler der δD -Ergebnisse mit $(5-10)\%$ angenommen werden sollte. Um abzuschätzen, inwieweit eventuell rezentes organisches Material an der Bildung des untersuchten Methans beteiligt war, wurden an drei der Proben ^{14}C - CH_4 -Analysen am CIO Groningen durchgeführt. Die Messergebnisse sind ebenfalls in Tabelle 4.1 zusammengestellt.

Die ^{14}C -Messungen liegen knapp über der Nachweisgrenze und zeigen, dass kein signifikanter Beitrag eines rezenten organischen Materials an der Bildung des untersuchten Methans beteiligt war. Die Messungen zeigen vielmehr, dass die Hydrate aus organischem Material gebildet wurden, welches älter als 50 000 Jahre ist. Dass es sich bei dieser Methanogenese aber um einen biogenen, und nicht um einen thermogenen Prozess handelt, wird an der leichten $\delta^{13}\text{C}$ -Signatur von etwa -66% deutlich (vgl. Abbildung 1.5). Anhand der δD -Signatur kann nun zusätzlich noch unterschieden werden, ob die bakterielle Zersetzung zu Methan durch Fermentation oder CO_2 -Reduktion erfolgte (vgl. Kapitel 1.2.2). Das durch marine CO_2 -Reduktion gebildete Methan weist stark angereicherte δD -Signaturen auf (größer -250% [Whiticar et al, 1986]), während die Fermentation die für sonstige biogene Quellen übliche δD - CH_4 -Isotopie zwischen -400% und -300% liefert. Die δD -Ergebnisse von etwa -188% zeigen also, dass das am Hydrat Ridge gesammelte Methan durch marine CO_2 -Reduktion entstanden sein muss. Entweder stammt dieses CO_2 aus organischem Material, das vor mehr als 50 000 Jahren abgelagert wurde, oder das Methan wurde bereits vor entsprechend langer Zeit gebildet.

Diese Ergebnisse stimmen mit denen früherer Arbeiten über Methanhydrate aus dem Hydrat Ridge überein: Kastner et al. [1998] haben ebenfalls stabile Methanisotopien zwischen -67.5% und -64.5% ($\delta^{13}\text{C}$) bzw. zwischen -199% und -197% (δD) gemessen. Auch Suess et al. [1999] geben eine $\delta^{13}\text{C}$ -Signatur von $(-67.5 \pm 4.6)\%$ ($n=3$) an. Ähnliche Resultate für Methanhydrate aus dem Black Ridge an der Ostküste Floridas (Bermuda-Dreieck) und dem Ochotskischen Meer (Ostküste der ehemaligen Sowjetunion), zwei weiteren Gashydrat-Systemen, implizieren, dass die marine CO_2 -Reduktion die Hauptreaktion zur Methanbildung in diesen Systemen darstellt [Winckler et al., 2002, und dort zitierte Referenzen].

4.3 Fazit aus den Isotopenmessungen an Reinluftstationen

Die abschließende Betrachtung soll zum einen zusammenfassen, welche Informationen man durch die Messung stabiler Methanisotope gewinnt und zum anderen abschätzen, welche weiteren Schlussfolgerungen möglich sind. Globale Modelle sind sicher geeignet, um die Messdaten mit diversen Emissionsszenarien im Modell zu vergleichen. Insbesondere sind solche Modelle wichtig, um Effekte wie das atmosphärische Ungleichgewicht zu untersuchen. An dieser Stelle sollen allerdings nur Plausibilitäts-Betrachtungen erfolgen, wobei die Modellergebnisse anderer Autoren einbezogen werden.

Zwei Grundprobleme bei der Interpretation der Messdaten sind bereits angeklungen: Die geringe Frequenz der Messungen sowie die Messgenauigkeit. Die Berechnung einer Anstiegsrate für die Isotope analog derjenigen für die Konzentration (Abbildungen 1.3 und

4.3) z.B. scheint bei der momentanen Datenlage wenig erfolgversprechend. Durch die Frequenz der Probennahme zeigen sich hier schon bei den Konzentrationsmessungen an den Integralproben Abweichungen im Vergleich zur Anstiegsrate der kontinuierlichen Messung, hinzu kommt bei den Isotopen ein um ein Vielfaches größerer relativer Fehler. Ein großes Problem ist der Vergleich der Messungen verschiedener Labore (siehe Kapitel 4.1). Aber auch innerhalb eines Labors besteht die Gefahr eines systematischen Fehlers etwa durch Änderungen in der Probenaufbereitung (siehe Kapitel 2.5.2) oder durch Langzeitdrifts. Der Grund für solche Probleme liegt v.a. Dingen in der benötigten großen Luftprobenmenge von etwa 500 l, die es nicht erlauben, einen echten Luftstandard über längere Zeit genügend oft aufzubereiten.

Langzeittrend

Anhand des Vergleichs zwischen gemessenen und modellierten Isotopentrends können Modell-Szenarien durch Messungen bestätigt oder falsifiziert werden. So konnte z. B. Marik [1998] mit einem globalen 8-Box-Modell der Atmosphäre die Isotopentrends an den Stationen Alert, Izaña und Neumayer (bis Ende 1996) mit einem Szenario erklären, in dem nur die anthropogenen Quellen bis 1991 ansteigen und ab 1991 konstant gehalten werden (vgl. Kapitel 4.1.1 und Abbildung 4.4). Die Szenarien solcher „vorwärts“ rechnenden Modelle stellen jedoch nur *mögliche* Realisierungen dar. Mit Hilfe des gemessenen Trends kann also nur die Glaubwürdigkeit diverser Szenarien überprüft und extreme Annahmen wie z.B. eine Erklärung des CH_4 -Anstiegs seit 1750 über (z.B. klimabedingte) Änderungen der natürlichen Emissionen ggf. ausgeschlossen werden. Welche Auswirkung Langzeitänderungen von Quell- bzw. Senkenstärken auf die stabilen Methanisotope haben könnte, soll an einigen Rechenbeispielen verdeutlicht werden. Dabei wird ein Gleichgewichtszustand der Atmosphäre mit einem anderen, zukünftigen verglichen. Ausgangspunkt ist ein Szenario, das auch in den Kapiteln 4.1.3 und 4.1.4 zur Berechnung aktueller Werte der mittleren Quellsignatur bzw. der mittleren Trennung der Senke verwendet wurde; es ist in Tabelle 4.2 zusammengefasst. Allerdings wurden die Quellsignaturen so angeglichen, dass die mittlere Quellsignatur der aus den Messungen berechneten entspricht; für die Biomassenverbrennung wurde der Mittelwert der Angaben von Snover et al. [2000b] und Wahlen (persönliche Mitteilung zitiert in [Bergamaschi, 1993]) angenommen. Da für die Trennung bei der Reaktion mit OH der Wert von Saueressig et al. [2001] eingesetzt ist, wurde ein zusätzlicher Abbau durch Cl⁻ berücksichtigt, ebenfalls um die Messungen besser wiederzugeben. Die atmosphärische Methanisotopie beträgt dann -47.1 ‰ ($\delta^{13}\text{C}$) bzw. -76.8 ‰ (δD).

<u>Quelle</u>	Quellstärke [Tg CH_4 Pro Jahr]	$\delta^{13}\text{C}$ [‰]	δD [‰]
biogene	450	-60	-320
fossile	100	-40	-170
Biomassenverbrennung	50	-27	-120
total	600	-53.9	-278
<u>Senke</u>	Senkenstärke [Tg CH_4 Pro Jahr]	$\alpha_{13\text{C}}$	$\alpha_{2\text{H}}$
OH	510	0.9961	0.773
Boden	30	0.9780	0.919
Transport in die Stratosphäre	42	0.9880	0.840
Cl ⁻	18	0.9380	0.663
total	600	0.9929	0.782
<u>Atmosphäre</u>		$\delta^{13}\text{C}$ [‰]	δD [‰]
		-47.1	-77

Tabelle 4.2: Angenommener Gleichgewichtszustand von Quellen, Senken und atmosphärischem Methan.

Mit diesem Zustand sollen nun verschiedene andere Gleichgewichtszustände verglichen werden: In den ersten drei Fällen wird die Emission je einer der drei Quelltypen (biogen, fossil, Biomassenverbrennung) um 20 % erhöht, in zwei weiteren Fällen wird die Senke durch OH-Radikale einmal erhöht, einmal verringert (je um 20 %). Die Unterschiede des atmosphärischen Gleichgewichts dieser Fälle zu dem in Tabelle 4.2 aufgelisteten zeigt Tabelle 4.3. Die Änderungen liegen zwischen - 0.79 ‰ und 0.63 ‰ ($\Delta\delta^{13}\text{C}$) bzw. - 4.1 ‰ und 3.5 ‰ ($\Delta\delta\text{D}$). Da die stabilen Isotope sehr langsam in einen neuen Gleichgewichtszustand übergehen, ist der zu erwartende jährliche Trend sehr gering. Tans [1997] erhielt mit einem 2-Box-Modell eine Relaxationszeit der atmosphärischen $\delta^{13}\text{C}$ -Isotopie von etwa 65 Jahren, wenn er die mittlere Quellstärke verdoppelt (ohne die Isotopie der Quelle zu ändern), und eine von etwa 45 Jahren, wenn er die Quellsignatur um 4 ‰ ändert (bei gleichbleibender Quellstärke). Diese drastischen Änderungen wurden gewählt, um auf das unterschiedliche Ansprechverhalten von Konzentration und Isotopie auf solche Störungen aufmerksam zu machen. Aber auch Marik [1998] hat in einem 1-Box-Modell die $\delta^{13}\text{C}$ -Relaxationszeit für den realistischeren Fall, dass ein stetiger Anstieg der Quellstärke in ein Szenario konstanter Quellen übergeht, mit etwa 30 Jahren abgeschätzt. Demnach sind für die oben genannten Zustandsänderungen von einem Gleichgewichtszustand in einen anderen in der Übergangszeit (von z.B. 30 Jahren) mittlere Trends in der Größenordnung von \pm (0.01-0.03) ‰ pro Jahr ($\delta^{13}\text{C}$) bzw. \pm (0.04-0.14) ‰ pro Jahr (δD) zu erwarten. Im Vergleich dazu: Die aus den Messungen der letzten Jahre abgeleiteten mittleren Anstiege betragen etwa 0.03 ‰ pro Jahr ($\delta^{13}\text{C}$) bzw. 1 ‰ pro Jahr (δD). Unter der Annahme, dass Quellen und Senken seit 1991 konstant sind, braucht es zudem noch ein bis zwei Jahrzehnte bis die atmosphärischen Isotope im Gleichgewicht sind (wobei sie sich asymptotisch nähern, vgl. Abbildung 4.4).

Zwei Punkte an Tabelle 4.3 fallen besonders auf: Zum einen kann man zwischen einer Änderung der biogenen Quellen, die gegenüber der mittleren Quelle abgereichert sind, und einer Änderung der beiden anderen Quelltypen, die isotopisch schwerer sind als die mittlere Quelle, unterscheiden. Daher ist es mit dem zur Zeit beobachteten positiven Trend der Isotope auch unwahrscheinlich, dass der Konzentrationsanstieg seit 1750 ein natürliches Phänomen ist. Der zweite Punkt ist das unterschiedliche Verhalten von $\delta^{13}\text{C}$ und δD bei einer Änderung der Senke. Auf diesen Punkt soll weiter unten eingegangen werden. Allerdings sind die Effekte, wie gesagt, klein und erfordern neben präzisen Messungen lange Messreihen.

Fall	Gesamtänderung		jährlicher Trend	
	$\Delta\delta^{13}\text{C}$ [‰]	$\Delta\delta\text{D}$ [‰]	$\Delta\delta^{13}\text{C}$ [‰/Jahr]	$\Delta\delta\text{D}$ [‰/Jahr]
biogen +20 %	-0.79	-4.1	-0.03	-0.14
fossil +20 %	0.45	3.5	0.01	0.12
Biomasse +20 %	0.44	1.1	0.01	0.04
OH +20 %	-0.45	1.5	-0.01	0.05
OH -20 %	0.63	-2.1	0.02	-0.07

Tabelle 4.3: Gesamtänderung der atmosphärischen Methanisotopie im Gleichgewicht bei gegebener Änderung von Quellen oder Senken und resultierender jährlicher Trend bei einer angenommenen Übergangszeit von 30 Jahren.

Anomalien

Im Zusammenhang mit den beobachteten Anomalien in der Anstiegsrate der Methankonzentration (vgl. Kapitel 1.1.2) stellt sich die Frage, ob man entsprechende kurzzeitige Anomalien in den stabilen Isotopen nachweisen kann und so Hinweise über deren Ursachen erhält. Dlugokencky et al. [2001] schätzen für die 1998 beobachtete positive Konzentrationsanomalie einen zusätzlichen Quelleintrag von 24 Tg CH_4 ab. Sowohl Feuchtgebiete als auch Biomassenverbrennung stehen als mögliche Verursacher zur Diskussion [Dlugokencky et al., 2001; Langenfelds et al., 2002]. Dlugokencky et al. [2001] und Langenfelds et al. [2002] stimmen darin überein, dass das zusätzliche Methan nicht in einer bestimmten Region emittiert wurde, sondern dass es sich um ein globales Phänomen handelt. Geht man nun davon aus, dass 24 Tg Methan aus Feuchtgebieten mit einer Isotopie von $\delta^{13}\text{C} = -65 \text{ ‰}$ und $\delta\text{D} = -350 \text{ ‰}$ in die Troposphäre mischen (Inventar etwa 4000 Tg CH_4), so ergibt sich dort – unter Vernachlässigung der Senke – nach Gleichung (4-4) eine Änderung der Isotopie von $\Delta\delta^{13}\text{C} = -0.11 \text{ ‰}$ bzw. $\Delta\delta\text{D} = -1.7 \text{ ‰}$. Zusätzliches Methan aus der Biomassenverbrennung ($\delta^{13}\text{C} = -28 \text{ ‰}$ bzw. $\delta\text{D} = -210 \text{ ‰}$ [Snober et al., 2000b]) in Höhe von 24 Tg dagegen führen zu einer Verschiebung um $\Delta\delta^{13}\text{C} = +0.11 \text{ ‰}$ bzw. $\Delta\delta\text{D} = -0.8 \text{ ‰}$ (Setzt man für δD hier den Wert von Wahlen ein (-30 ‰, persönliche Mitteilung zitiert in [Bergamaschi, 1993]), so ergibt sich eine Verschiebung von +0.2 ‰). Eine Kombination beider Prozesse würde den Effekt auf $\delta^{13}\text{C}$ teilweise kompensieren. Da die zusätzliche Emission wahrscheinlich nicht über einen kurzen Zeitraum, sondern über mehrere Monate erfolgte, ist die Senke nicht zu vernachlässigen; sie baut pro Jahr etwa 10% des atmosphärischen Inventars ab. Zudem kann das zusätzliche Methan, wenn es (teilweise) in tropischen Regionen emittiert, dort auf Grund der höheren OH-Konzentrationen effektiver abgebaut werden. Die obigen Änderungen der mittleren troposphärischen Methanisotopie bilden also eine obere Abschätzung, die tatsächlichen Änderungen liegen eher darunter¹.

In der Tat ist aber Ende 1997/Anfang 1998 ein Shift in den Neumayer-Daten zu schwereren $\delta^{13}\text{C}$ -Werten zu sehen (vgl. Abbildung 4.1). Dieser entspricht aber der Zeit des Übergangs von früheren Messungen [Marik, 1998] zu den im letzten Jahr durchgeführten, die an jene noch nicht endgültig angebunden sind. Zudem würde der abrupte Isotopen-Anstieg etwa ein halbes Jahr vor dem Konzentrationsanstieg stattfinden, ein Zusammenhang dieses möglichen Isotopenshifts mit der Konzentrationsanomalie von 1998 ist also eher unwahrscheinlich. Ausgerechnet in den Jahren 1998 und 1999 musste an der Station Neumayer zudem die Anzahl der Proben mangels Behältern auf eine Probe pro Monat herabgesetzt werden. Für die Station Alert gilt, dass es auf Grund der großen jahreszeitlichen Variabilität der stabilen Isotope wesentlich schwieriger ist, Events in einer solchen Größenordnung zu detektieren. Grundsätzlich besteht aber die Hoffnung, auch in den stabilen Isotopen (zumindest an Neumayer) solche ausgeprägten Anomalien zu sehen, allerdings ist die Detektion bei der bestehenden Messgenauigkeit und Probennahmefrequenz äußerst schwierig. Speziell für die Untersuchung der Anomalie im Jahre 1998 ist es dringend erforderlich, die Anbindung an die frühere Neumayer-Messreihe anhand vorhandener Archivproben aus den Jahren 1995-1997 durchzuführen und alle übrigen Proben der Jahre 1998 und 1999 aufzubereiten. Was die logistischen, zeitlichen und finanziellen Aspekte betrifft, kann hier für die Zukunft vielleicht auf die Entwicklung neuer Techniken (Continuous-Flow-Massenspektrometer) gesetzt werden, die stabile Methanisotopen-Messungen an kleinen Mengen Luft (einige hundert Milliliter) durchführen [Rice et al., 2001].

¹ Wesentlich besser könnten die Effekte solcher zusätzlichen Quelleinträge auf die stabilen Methanotope an Reinluftstationen z.B. mit dem 8-Box-Modell von Marik [1998] untersucht werden.

Gradient

Auch für Gradienten/Differenzen gilt, dass mit Hilfe von Messungen Modellszenarien mit einer vorgegebenen Verteilung der Quellen und Senken überprüft werden sollen. Das oben erwähnte 8-Box-Modell von Marik [1998] benutzt die Verteilung der Methanquellen und -senken nach Hein et al. [1997] und gibt den gemessenen Gradienten (zwischen den Stationen Alert, Izaña und Neumayer) gut wieder (vgl. Abbildung 4.4). Auf Störungen reagiert z.B. der Nord-Süd-Gradient zunächst schneller als die Absolutwerte, das Gleichgewicht im Gradienten stellt sich aber mit der interhemisphärischen Mischungszeit (etwa ein Jahr) ein [Tans, 1997]. Marik [1998] hat mit seinem Modell das Verhalten der Gradienten für zwei Szenarien untersucht; beide stellen eine Umverteilung von Quellen mit einer Übergangszeit von einem Jahr dar. Im ersten Szenario erfolgt eine Abnahme der Methanemission aus Feuchtgebieten hoher nördlicher Breiten um etwa 10 Tg, kompensiert durch eine entsprechende Zunahme der Feuchtgebietsemissionen niedriger Breiten. Im zweiten Szenario reduziert Marik die Emission sibirischen Erdgases um 10 Tg auf Kosten einer Zunahme der anderen anthropogenen Quellen und der Sümpfe. Die Differenz zwischen Alert und Neumayer (bzw. zwischen entsprechenden Boxen des Modells) stellt sich nach dieser Störung innerhalb von (1.5 – 3) Jahren neu ein. Sie ändert sich um etwa -0.09 ‰ ($\delta^{13}\text{C}$) bzw. -1.8 ‰ (δD) im ersten Fall und um etwa +0.06 ‰ ($\delta^{13}\text{C}$) bzw. -0.6 ‰ (δD) im zweiten Fall (negatives Vorzeichen, wenn der Absolutwert der Differenz kleiner wird). Bei der Bildung von Jahresmittelwerten der stabilen Isotopenmessungen sollten sich solche Effekte nachweisen lassen. Allerdings ist die Anzahl der aus den Jahren 1998 bis 2002 gemessenen Proben noch zu gering, um hier eine ausreichende Statistik zu ergeben und interannuale Schwankungen der Differenz aufzulösen. Mit einer größeren Anzahl an Proben könnten ebenso die in den Kapiteln 4.1.3 und 4.1.4 dargestellten Berechnungen der mittleren globalen Senke und Quelle aus der Differenz zwischen Alert und Neumayer auf einer jährlichen Basis durchgeführt werden, um auch hier Aussagen über eine interannuale Variabilität treffen zu können. Zudem wären, um breitenabhängige Aussagen treffen zu können, zusätzliche Proben von Stationen mittlerer Breiten, etwa Izaña, Teneriffa, hilfreich.

Jahresgang

Analog zu bisherigen Aussagen gilt auch für den Jahresgang, dass anhand der Messungen die in Modelle eingehenden Saisonalitäten von Quellen und Senken überprüft werden können. Allerdings ist bisher kein Modell bekannt, das den gemessenen Jahresgang in Alert richtig wiedergeben kann; die Modelle unterschätzen diesen sowohl in der Konzentration als auch in den stabilen Isotopen. Wahrscheinlich liegt das daran, dass der Transport von kontinentaler Luft in hohe Breiten eine große Rolle spielt (vgl. Kapitel 3) und in diesen Modellen nicht berücksichtigt oder unterschätzt wird. Um die aus dem Jahresgang der Neumayer-Daten berechnete mittlere Quellsignatur und die mittlere Trennung mit einer höheren Genauigkeit bestimmen zu können oder um jahresabhängige Aussagen treffen zu können, wäre auch hier eine größere Anzahl an gemessenen Proben pro Jahr nötig.

Quellproben

Um die Quellsignatur einzelner Methanquellen möglichst repräsentativ bestimmen zu können, ist es sinnvoll, Luftproben während Inversionswetterlagen im Quellgebiet zu sammeln (siehe Kapitel 4.2.1), da der Einzugsbereich groß ist gegenüber punktuell genommenen Tonnenproben. Allerdings ergibt sich dann die Gefahr, dass man eventuell nicht das reine Signal einer einzelnen Quelle, sondern ein Mischsignal aus zwei oder mehreren Quellen bekommt. Auch für einen solchen Tagesgang sind mehrere Proben nötig, um die

Quellsignatur möglichst genau bestimmen zu können. Eine Anzahl von sechs Proben – wie sie während der Kampagne in Sibirien zur Verfügung standen – stellt sicher ein absolut unteres Limit dar. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit war außerdem vorgesehen, an der Station Alert „Spotproben“ während winterlicher Events zu sammeln. Aus diesen sollte – analog zu einem Tagesgang – mit den Ergebnissen der entsprechenden Integralprobe als Reinluft-Referenz eine mittlere Quellsignatur berechnet werden, die mit Hilfe von rückwärts gerechneten Trajektorien (siehe Kapitel 3) einer ganzen Region als mittleres Signal aller Methanquellen zugeordnet werden kann. Aus logistischen Gründen (Probenbehälter standen nicht zur Verfügung, da die Proben lange Zeit nicht aufbereitet werden konnten) konnte dieses Vorhaben nicht durchgeführt werden.

Welche zusätzlichen Informationen liefern δD -Messungen?

Trägt man die Signaturen der Quellen gegeneinander auf (δD gegen $\delta^{13}\text{C}$, Abbildung 1.5), so sieht man, dass die meisten Methanquellen im Rahmen der Fehler auf einer Geraden liegen. Dies bedeutet aber, dass die Signaturen linear abhängig sind und man in der Frage nach dem relativen Anteil der Quellen keinen zusätzlichen Gewinn aus der Messung des δD ziehen kann. Dieser Sachverhalt ist nochmal in Abbildung 4.15 dargestellt, wobei hier nur die Quelltypen biogen, fossil und Biomassenverbrennung und zusätzlich die Gashydrate eingetragen sind. In der Abbildung ist auch der troposphärische Wert eingezeichnet, der sich ausgehend von der mittleren Quelle durch die Fraktionierung der mittleren Senke einstellt

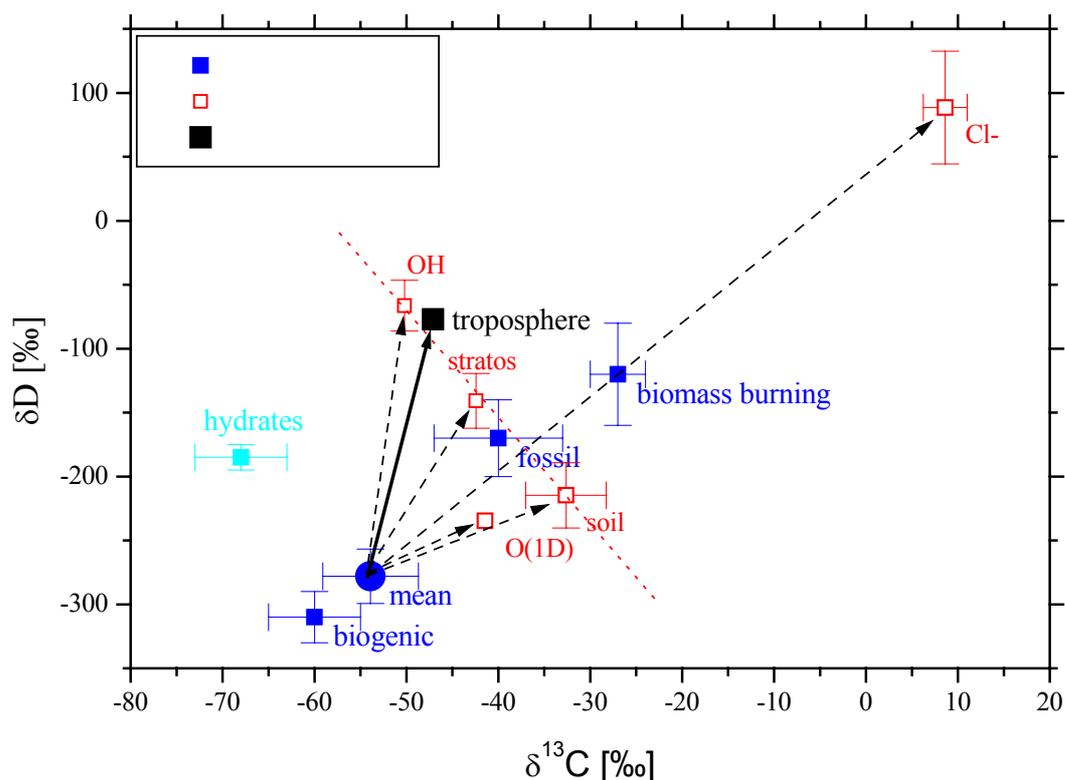


Abbildung 4.15: Analog Abbildung 1.5 sind hier die Signaturen der Quellen (blau) aufgetragen, δD gegen $\delta^{13}\text{C}$, wobei hier nur die Quelltypen biogen, fossil und Biomassenverbrennung (für letztere ist der Mittelwert von Snover et al. [2000b] und Wahlen (persönliche Mitteilung zitiert in [Bergamaschi, 1993]) angegeben) sowie zusätzlich die Gashydrate eingetragen sind. In rot sind die einzelnen Senken dargestellt als troposphärische Isotopenwerte, die sich ausgehend von der mittleren Quelle ergeben würden, wenn nur die jeweilige Senke für den gesamten Abbau verantwortlich wäre. Die gestrichelte rote Linie verbindet die drei Senken troposphärisches OH, Bodensenke und Transport in die Stratosphäre und Oxidation dort; die einzelnen Prozesse Oxidation mit Cl^- und $\text{O}(^1\text{D})$ sind ebenfalls eingetragen.

(Gleichung (4-6)). Dieser Fraktionierungseffekt ausgehend von der mittleren Quelle und endend (rote Symbole) beim dann erwarteten troposphärischen Wert ist auch für die einzelnen Senkenprozesse dargestellt, wenn der gesamte Abbau nur durch eine dieser Senken stattfinden würde (aus den Literaturwerten der Tabelle 4.2 bzw. 1.3 berechnet). Die drei Prozesse (1) Abbau durch troposphärische OH-Radikale, (2) Bodensenke und (3) Transport in die Stratosphäre und Oxidation dort liegen wiederum auf einer Geraden (rot gestrichelt), die aber eine negative Steigung besitzt: Der Abbau durch OH macht eine starke CH_3D -Fraktionierung, aber nur eine kleine Trennung von $^{13}\text{CH}_4$, bei der Bodensenke ist es gerade umgekehrt. Die Prozesse, die in der Stratosphäre eine zusätzliche Rolle beim Abbau des Methans spielen, die Reaktion mit Cl^\cdot bzw. $\text{O}(^1\text{D})$, sind ebenfalls eingetragen. Aktiviertes Chlor könnte aber auch einen Beitrag zum Abbau in der Troposphäre leisten (vgl. Kapitel 4.1.3).

In den unterschiedlichen Steigungen von „Quellgeraden“ und „Senkengeraden“ liegt nun vielleicht ein Potential für die zusätzliche Messung von $\delta\text{D-CH}_4$. Es ist z.B. das folgende Szenario denkbar: Die Methankonzentration steigt an, zusätzlich misst man auch einen Anstieg der $^{13}\text{C-CH}_4$ -Isotopie. Denkbar ist, dass eine isotopisch schwere Quelle zunimmt oder dass der Abbau durch OH (die Senke, die ^{13}C am wenigsten diskriminiert) abnimmt. Im ersten Fall müsste auch im $\delta\text{D-CH}_4$ ein Anstieg zu sehen sein, im zweiten Fall sollte sich δD gegenläufig zu $\delta^{13}\text{C}$ verhalten. Die Effekte sind allerdings wie oben gesehen nur sehr klein. Weitere Szenarien, bei denen man bei ausreichender Größe der Effekte auf Grund der δD -Messung zwischen Quelle und Senke als Verursacher unterscheiden kann, sind denkbar.

Eine zweite Nichtlinearität in Abbildung 4.15 bildet die Fraktionierung durch aktivierte Cl-Atome. Kapitel 4.1.3 hat gezeigt, wie man grundsätzlich durch gleichzeitige Messung von $\delta^{13}\text{C}$ und δD einen zusätzlichen Beitrag des Chlors am Methanabbau quantifizieren kann. Allerdings waren dort die Fehler noch zu groß, um von einer Signifikanz dieses Anteils sprechen zu können. Insbesondere ist eine solche Rechnung abhängig von der ^{13}C -Fraktionierung, die man für die OH-Oxidation zu Grunde legt. Hier wäre es wünschenswert, dass neue Labormessungen durchgeführt werden, um diesen Wert besser einzuschränken bzw. einen der beiden Literaturwerte [Cantrell et al., 1990; Saueressig et al., 2001] zu bestätigen.

Ein weiterer Punkt betrifft die einzige Methanquelle, die von der mittleren Quelle aus betrachtet eine negative Steigung in der Abbildung 4.15 zeigt, die Gashydrate bzw. allgemein die CO_2 -Reduktion in marinen Sedimenten. Gashydrate sind sowohl als zukünftige Energiequelle als auch als zusätzliches Treibhausgas im Zuge einer globalen Erwärmung in der öffentlichen Diskussion (vgl. Kapitel 4.2.3). Sicherlich ist beides eher eine Frage der fernen Zukunft; die Zugänglichkeit dieser Energiequellen ist äußerst schwierig und eine positive Rückkopplung der Gashydrat-Systeme auf eine globale Erwärmung ist nach der U.S. Environmental Protection Agency wahrscheinlich nicht innerhalb der nächsten 100 Jahre zu erwarten; die Abschätzungen für den Zeitraum danach liegen allerdings zwischen 200 Tg CH_4 pro Jahr und einigen Tausend Tg pro Jahr (<http://www.epa.gov/ghginfo/reports/curr.htm>). Eine zusätzliche Emission von 20 Tg Methan aus Gashydraten würde die mittlere Isotopie in der gleichen Größenordnung verschieben wie die oben angegebenen Szenarien, allerdings wäre auch hier der Effekt für $\delta^{13}\text{C}$ und δD gegenläufig (-0.45 ‰ bzw. + 3.0 ‰).

In der vorliegenden Arbeit wurden – abgesehen von einigen Quellproben – nur globale Messungen der stabilen Methanisotope betrachtet. Ein zusätzliches Potential der gleichzeitigen präzisen Messung von $\delta^{13}\text{C}$ und δD bietet sich gegebenenfalls für regionale Ansätze, bei denen $\delta^{13}\text{C}$ und δD der Quellen im Einzugsgebiet nicht linear voneinander abhängen und δD eine zusätzliche Information liefern könnte. Dies könnten solche Gebiete sein, in denen die unvollständige Verbrennung von Biomasse eine größere Rolle spielt (siehe

Abbildung 4.15). Allerdings ist hier die Frage offen, ob die von Snover et al. [2000b] nachgewiesene δD -Fraktionierung auch in anderen biologischen Systemen außer im Regenwald stattfindet. Die von Wahlen (persönliche Mitteilung zitiert in [Bergamaschi, 1993]) angegebene Quellsignatur gilt für Buschfeuer und liegt wieder auf der „Quellgeraden“.

Abschließend bleibt zu sagen, dass die Messung beider stabilen Methanisotope, $\delta^{13}\text{C}$ und δD , zusätzliche Informationen für das Verständnis des Methanbudgets bereithalten, dass zur Detektion der Signale aber verschiedene Voraussetzungen erfüllt sein müssen:

- eine hohe Präzision der Messungen
 - eine ausreichende Probennahmefrequenz
 - eine gute Anbindung der Messungen verschiedener Laboratorien
 - lange Messreihen
- und
- ein ebenso langer Atem!

*Meist sieht man in der Wissenschaft
Das Wissen schließlich noch gerafft.
Was gab's denn nun?
Was bleibt zu tun?
Zwei Seiten noch, dann ist's geschafft!*

5. Ausblick

Da das „geraffte Wissen“ bereits in den Fazits der Kapitel drei und vier zusammengefasst ist, beschränkt sich das abschließende Kapitel auf den Ausblick: Sowohl die Abschätzung anthropogener Methanflüsse mit Hilfe des OTTER-Modells als auch die Messung und Auswertung stabiler Methanisotope hat Fragen offen gelassen bzw. neue Fragestellungen aufgeworfen.

Im Hinblick auf eine Überprüfung der in Kapitel 3 vorgestellten Modellergebnisse über anthropogene Methanflüsse nördlicher Breiten scheinen zwei zusätzliche Analysen wichtig zu sein. Sobald HYSPLIT-Trajektorien für den betrachteten Zeitraum 1988-1999 in ausreichender Anzahl zur Verfügung stehen, sollte die Modellrechnung auch mit diesen durchgeführt werden. Einerseits bieten sie die Möglichkeit, eine von den MSC-Trajektorien unabhängige Analyse durchzuführen, die einen Sensitivitätstest für die Fehler der Trajektorien darstellt. Zudem stehen dann im Vergleich zu den MSC-Trajektorien doppelt so viele Trajektorien zu Verfügung, wodurch sich die Statistik der Modellrechnungen verbessern lässt. Eine zweite Kontrolle der Modellergebnisse, die sich aus der Auswertung der kontinuierlichen Messungen der Station Alert (82°N) ergaben, wäre die entsprechende Anwendung des OTTER-Modells auf die Langzeitmessungen in Point Barrow, Alaska (71°N). Damit wären zwei Parameter unabhängig von den in dieser Arbeit vorgestellten Rechnungen: die Konzentrationszeitreihen und die von der Station Point Barrow zurück gerechneten Trajektorien. Darüber hinaus ist es sinnvoll, die Auswertungen auf die letzten Jahre (ab 1999) auszudehnen, um zu überprüfen, wie sich die Trends in den berechneten Quellflüssen weiter entwickeln.

Für die Analyse der Konzentrationszeitreihen (vgl. Kapitel 3.1.2) ist eine Automatisierung wünschenswert, damit die Berechnungen der $\Delta\text{CH}_4/\Delta\text{CO}_2$ -Verhältnisse objektiver und v.a. auch schneller werden. Eine Anwendung des Modells auf weitere Stationen ist denkbar. Hierbei können sowohl andere Spurenstoffe als Methan untersucht und zu CO_2 alternative Tracer wie z.B. $^{222}\text{Radon}$ verwendet werden. Im letzten Fall müsste im Programm noch der radioaktive Zerfalls des $^{222}\text{Radons}$ berücksichtigt werden.

Das dringlichste Ziel für die Messungen stabiler Methanisotope ist die Anbindung der Messungen an frühere Zeitreihen. In Ermangelung eines guten Standards, der über beide Anreicherungsschritte der alten Anlage aufbreitet worden ist, soll diese Anbindung über den Überlapp der Neumayer-Messreihen anhand von Proben der Jahre 1994-1996 geschehen. Interessant ist – nach erfolgreicher Anbindung – die Untersuchung der in den Konzentrationsdaten sichtbaren Anomalie des Jahres 1998 anhand der Isotopenmessungen an Neumayer-Proben. Hierzu müssen alle verfügbaren Proben der Jahre 1997-1999 gemessen werden, um durch Bildung von Mittelwerten die Detektion eventueller Anomalien im Isotopensignal zu ermöglichen.

Parallel hierzu müssen die Messungen der Alert-Proben fortgeführt werden. Eine höhere Anzahl aufbereiteter Proben verspricht auch hier eine Reduktion der Fehler etwa bei der Berechnung der mittleren Quellisotopie oder der Trennung der mittleren Methansenke aus der Differenz der beiden polaren Stationen. Zur Differenzierung solcher Berechnungen nach geographischer Breite ist darüber hinaus die Analyse archivierter Proben (bis Anfang 1999) der Station Izaña (28°N) geplant. Bei ausreichend zur Verfügung stehenden Probenbehältern könnte der Plan, an der Station Alert Spotproben in Situationen ausgesprochener Konzentrationsüberhöhungen zu sammeln, um Quellsignaturen für die Einzugsgebiete Alerts zu bestimmen, im nächsten Winter realisiert werden.

Die Arbeit hat gezeigt, dass zum Vergleich mit den Messungen stabiler Methanisotope anderer Autoren direkte Vergleichsmessungen an identischen Luftproben unerlässlich sind. Aus diesem Grund ist eine Fortführung der Intercomparison mit dem NIWA ebenso wie die Einbeziehung weiterer Labore geplant.

Anhang

A1 Kalibrierung des MAT 252 und Korrektur der alten $\delta^{13}\text{C}$ -Daten

Im Rahmen der Kalibrierung des MAT 252 mit IAEA-Standards im März 1999 wurde eine Korrektur der zuvor gemessenen $\delta^{13}\text{C}$ -Werte notwendig; dies betrifft insbesondere auch die von Marik [1998] veröffentlichten Daten. Diese Korrektur soll im Folgenden beschrieben werden. Marik hatte eine eigene Korrektur durchgeführt, die nicht berücksichtigt wurde; Ausgangswert ist vielmehr der in der früheren Kalibration ausgegebene PDP-Wert des Massenspektrometers. Eine Ausnahme bilden Proben, die vor November 1994 aufbereitet wurden. An diesen hat Marik eine Laborkorrektur (nicht das Massenspektrometer betreffend) durchgeführt, die weiterhin berücksichtigt wird.

0. Schritt: *Laborkorrektur*

Diese Korrektur betrifft nur Proben, die vor November 1994 aufbereitet wurden. Es gilt:

$$\delta_{\text{PDB}}^{13}\text{C}_{\text{laborkorr}} = \delta_{\text{PDB}}^{13}\text{C} - 0.1533\text{‰}$$

1. Schritt: *Berechnung der (^{17}O – korrigierten) $\delta_{\text{ST}}^{13}\text{C}^{(\text{alt})}$ -Werte aus den $\delta_{\text{PDB}}^{13}\text{C}^{(\text{alt})}$ -Werten*

Dies sind die Werte gegen den am Massenspektrometer verwendeten Standard. „ST“ steht hier also für Reinst („RE“) oder Oberlahnstein („OL“). Es gilt

$$\delta_{\text{ST}}^{13}\text{C}_{\text{Probe}}^{(\text{alt})} = \frac{\delta_{\text{PDB}}^{13}\text{C}_{\text{Probe}}^{(\text{alt})} - \delta_{\text{PDB}}^{13}\text{C}_{\text{ST}}^{(\text{alt})}}{1 + \delta_{\text{PDB}}^{13}\text{C}_{\text{ST}}^{(\text{alt})} / 1000}$$

Für die Standards, gegen den die Proben gemessen wurden, gilt:

$$\begin{aligned} a) \delta_{\text{PDB}}^{13}\text{C}_{\text{OL}}^{(\text{alt})} &= -4.46\text{‰} && \text{(Oberlahnstein)} \\ b) \delta_{\text{PDB}}^{13}\text{C}_{\text{RE}}^{(\text{alt})} &= -49.98\text{‰} && \text{(Reinst)} \end{aligned}$$

$\delta_{\text{ST}}^{13}\text{C}^{(\text{alt})}$ sind wie gesagt die ^{17}O -korrigierten Werte, gegebenenfalls sind diese durch die im 0. Schritt laborkorrigierten Werte zu ersetzen (weitere Anmerkung hierzu weiter unten).

Allgemeine Bemerkung zur Notation: Der untere Index bei dem δ gibt an, in welcher Skala der Wert angegeben ist, ob es sich also um einen PDB-Wert handelt, oder ob er relativ zu einem der Standards (Reinst, Oberlahnstein, ...) angegeben ist. Der untere Index bei C besagt,

ob es sich um den Wert einer Probe oder eines Standards handelt. Der obere Index bei C gibt an, ob der Wert sich auf die alte Kalibrierung des MAT 252 („alt“) bezieht oder auf die neue („neu“). Bei dem PDB-Wert einer Probe gibt es keinen Index für den Standard, gegen den die Probe gemessen wurde.

2. Schritt: *Korrektur alte → neue Quelle*

Vor der neuen Kalibrierung des Massenspektrometers wurde auch eine neue Quelle eingebaut. Mißt man nun diverse Standards gegeneinander, so gibt es unterschiedliche Ergebnisse gegenüber der alten Quelle:

a) Bei der Messung Reinst gegen Oberlahnstein ergibt sich der Faktor 1.0061 für die ¹⁷O-korrigierten Werte. Bei Proben, die gegen Oberlahnstein gemessen wurden, setzt man also:

$$\delta_{OL}^{13}C_{Probe}^{(neu)} = 1.0061 * \delta_{OL}^{13}C_{Probe}^{(alt)}$$

b) Für die Messung gegen Reinst gibt es als Referenz nur den Standard Oberlahnstein und eine CO₂-Probe (aus CH₄), die sowohl vor als auch nach der Neukalibrierung gemessen wurde („Petersburg 9805“). Oberlahnstein ist mit seinem schweren Wert von $\delta_{PDB}^{13}C_{OL}^{(neu)} = -4.42\text{‰}$ nicht repräsentativ für Proben, die nahe bei Reinst liegen; es ergibt sich hier ein Wert „neu/alt“ von 1.0051. Die Aussagekraft einer einzelnen Probe darf ebenfalls angezweifelt werden; für die „Pet 9805“ erhält man den Faktor 0.9955 (2.655/2.667). Aus zwei Gründen wird der Faktor auf 1 festgelegt:

1. Es ist anzunehmen, dass bei Proben nahe dem Standard keine große Differenz zwischen alter und neuer Quelle auftritt.
2. Diese Korrektur ändert kaum etwas, wie ein kleines Zahlenbeispiel weiter unten verdeutlicht. Es gilt also:

$$\delta_{RE}^{13}C_{Probe}^{(neu)} = 1.000 * \delta_{RE}^{13}C_{Probe}^{(alt)}$$

3. Schritt: *Neue Normierung mit IAEA-Standards (RM 8562-8564)*

Schließlich kann man aus den so gewonnenen (¹⁷O-korrigierten) $\delta_{ST}^{13}C_{Probe}^{(neu)}$ -Werten die nun gültigen (mit den gegenwärtigen & zukünftigen Werten des Massenspektrometers vergleichbaren) PDB-Werte berechnen, wobei man natürlich auch hier die Standards unterscheiden muß, gegen die gemessen wird. Bei der Kalibrierung mit den drei IAEA-Standards ergab sich dabei folgende Gesetzmäßigkeit:

$$\delta_{PDB}^{13}C_{Probe}^{(neu)} = 1.000 * \delta_{OL}^{13}C_{Probe}^{(neu)} + \delta_{PDB}^{13}C_{OL}^{(neu)}$$

$$\text{mit } \delta_{PDB}^{13}C_{OL}^{(neu)} = -4.42\text{‰} \\ \text{(Oberlahnstein)}$$

$$\delta_{PDB}^{13}C_{Probe}^{(neu)} = 0.954 * \delta_{RE}^{13}C_{Probe}^{(neu)} + \delta_{PDB}^{13}C_{RE}^{(neu)}$$

$$\text{mit } \delta_{PDB}^{13}C_{RE}^{(neu)} = -50.42\text{‰} \\ \text{(Reinst)}$$

Diese Kalibrationsgleichung unterscheidet sich von der alten (deren Umkehrung im 1. Schritt verwendet wird). Dort lautet sie:

$$\delta_{\text{PDB}}^{13}\text{C}_{\text{Probe}}^{(\text{alt})} = \left(1 + \frac{\delta_{\text{PDB}}^{13}\text{C}_{\text{ST}}^{(\text{alt})}}{1000}\right) * \delta_{\text{ST}}^{13}\text{C}_{\text{Probe}}^{(\text{alt})} + \delta_{\text{PDB}}^{13}\text{C}_{\text{ST}}^{(\text{alt})}$$

Bei der neuen Kalibration entsprechen die Steigungen nicht mehr einem vom PDB-Wert des verwendeten Standards abhängigen Faktor; beim Oberlahnstein ist die Steigung sogar 1.000!

Insgesamt muß man also alle Proben, die vor der neuen Kalibrierung gemessen wurden, im $\delta^{13}\text{C}$ wie folgt korrigieren (nach dem 0. Schritt für Proben, die vor November 1994 aufbereitet wurden):

<p>a) $\delta_{\text{PDB}}^{13}\text{C}_{\text{Probe}}^{(\text{neu})} = 1 * 1.0061 * \frac{(\delta_{\text{PDB}}^{13}\text{C}_{\text{Probe}}^{(\text{alt})} + 4.46\text{‰})}{(1 - \frac{4.46}{1000})} - 4.42\text{‰}$</p> <p style="text-align: center;">für Proben, die gegen Oberlahnstein gemessen wurden.</p>
<p>b) $\delta_{\text{PDB}}^{13}\text{C}_{\text{Probe}}^{(\text{neu})} = 0.954 * 1 * \frac{(\delta_{\text{PDB}}^{13}\text{C}_{\text{Probe}}^{(\text{alt})} + 49.98\text{‰})}{(1 - \frac{49.98}{1000})} - 50.42\text{‰}$</p> <p style="text-align: center;">für Proben, die gegen Reinst gemessen wurden.</p>

4. Schritt: *Zusätzliche Korrektur mit Hilfe von Pflanzenstandard* (betrifft nur Proben, die gegen Oberlahnstein gemessen wurden)

Eine zusätzliche Korrektur mit Hilfe des *Pflanzenstandards*, wie sie Marik in seiner Dissertation [1998] beschrieben hat, muß noch für die Proben durchgeführt werden, die am MAT-252 gegen *Oberlahnstein* gemessen wurden. Der *Pflanzenstandard* ist ein weiterer Massenspektrometer-Arbeitsstandard mit der Isotopie $\delta_{\text{PDB}}^{13}\text{C}_{\text{PFL}} = -24.97\text{‰}$ (nach der neuen Kalibrierung, davor -24.80‰), der routinemäßig jeden Tag mitgemessen wird. Diese kleine additive Korrektur – gewonnen aus 11-day running means – ist in der Größenordnung $\pm 0.03\text{‰}$. Es ist also unerheblich, ob man diese vor oder nach der Umnormierung durchführt.

Anmerkungen:

Man könnte sich fragen, ob es sinnvoller ist, zuerst die Laborkorrektur (0. Korrektur) und dann die neue Kalibration durchzuführen oder umgekehrt vorzugehen. Da aber die Laborkorrektur linear ist und die Korrekturen durch die neue Kalibrierung ebenfalls nahezu linear sind, unterscheiden sich die beiden Methoden nur um 0.002‰ im Resultat.

Zum 2. Schritt: Ein Zahlen-Beispiel für den Faktor bei der Umrechnung von alter auf neue Quelle: Rechnet man einen (gegen Reinst gemessenen) PDB-Wert von -47.50‰ in der

beschriebenen Art um (mit Faktor 1 alte auf neue Quelle), so ergibt sich ein neuer Isotopenwert von -47.930‰ . Rechnet man mit einem Faktor von 1.0051 (0.9955), so erhält man -47.917‰ (-47.941‰), und damit eine Abweichung von -0.013‰ (0.011‰), was der Meßgenauigkeit des Massenspektrometers entspricht.

Am alten Massenspektrometer gemessene Proben: Die ersten aufbereiteten Proben wurden noch am MAT 230C gemessen. Um diese Proben ebenfalls auf die neue Skala zu bringen, werden die von Marik korrigierten Werte verwendet, da diese Korrektur die relative Angleichung zwischen den Werten der MAT 230C- und der MAT 252-Proben geleistet hat. Hierzu werden die MAT 230C-Proben um die mittlere Differenz von -0.19‰ zwischen „Marik-Skala“ und den nun gültigen Werten korrigiert.

Allgemeiner Überblick über die neue Kalibrierung des Massenspektrometers

Der Überblick gibt die Schritte 2 und 3 für $\delta^{13}\text{C}$ und $\delta^{18}\text{O}$ -Messungen gegen alle Standards wieder:

Korrektur alte \rightarrow neue Quelle:

Messungen gegen Oberlahnstein:

^{13}C :

$$\begin{aligned} \text{Pflanzenstandard: } \delta_{\text{OL}}^{13}\text{C}_{\text{PFL}}^{(\text{neu})} &= 1.0054 * \delta_{\text{OL}}^{13}\text{C}_{\text{PFL}}^{(\text{alt})} \\ &(\delta_{\text{OL}}^{13}\text{C}_{\text{PFL}}^{(\text{neu})} = -20.55\text{‰}; \delta_{\text{OL}}^{13}\text{C}_{\text{PFL}}^{(\text{alt})} = -20.44\text{‰}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Reinst CO}_2: \delta_{\text{OL}}^{13}\text{C}_{\text{RE}}^{(\text{neu})} &= 1.0061 * \delta_{\text{OL}}^{13}\text{C}_{\text{RE}}^{(\text{alt})} \\ &(\delta_{\text{OL}}^{13}\text{C}_{\text{RE}}^{(\text{neu})} = -45.99\text{‰}; \delta_{\text{OL}}^{13}\text{C}_{\text{RE}}^{(\text{alt})} = -45.71\text{‰}) \end{aligned}$$

$$\text{GS 19: } \delta_{\text{OL}}^{13}\text{C}_{\text{GS19}}^{(\text{neu})} = 1.0055 * \delta_{\text{OL}}^{13}\text{C}_{\text{GS19}}^{(\text{alt})}$$

$$\text{GS 20: } \delta_{\text{OL}}^{13}\text{C}_{\text{GS20}}^{(\text{neu})} = 1.0055 * \delta_{\text{OL}}^{13}\text{C}_{\text{GS20}}^{(\text{alt})}$$

^{18}O :

$$\begin{aligned} \text{Pflanzenstandard: } \delta_{\text{OL}}^{18}\text{O}_{\text{PFL}}^{(\text{neu})} &= 1.0142 * \delta_{\text{OL}}^{18}\text{O}_{\text{PFL}}^{(\text{alt})} \\ &(\delta_{\text{OL}}^{18}\text{O}_{\text{PFL}}^{(\text{neu})} = -12.18\text{‰}; \delta_{\text{OL}}^{18}\text{O}_{\text{PFL}}^{(\text{alt})} = -12.01\text{‰}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Reinst CO}_2: \delta_{\text{OL}}^{18}\text{O}_{\text{RE}}^{(\text{neu})} &= 1.0130 * \delta_{\text{OL}}^{18}\text{O}_{\text{RE}}^{(\text{alt})} \\ &(\delta_{\text{OL}}^{18}\text{O}_{\text{RE}}^{(\text{neu})} = -24.90\text{‰}; \delta_{\text{OL}}^{18}\text{O}_{\text{RE}}^{(\text{alt})} = -24.58\text{‰}) \end{aligned}$$

$$\text{GS 19: } \delta_{\text{OL}}^{18}\text{O}_{\text{GS19}}^{(\text{neu})} = 1.0060 * \delta_{\text{OL}}^{18}\text{O}_{\text{GS19}}^{(\text{alt})}$$

$$\text{GS 20: } \delta_{\text{OL}}^{18}\text{O}_{\text{GS20}}^{(\text{neu})} = 1.0070 * \delta_{\text{OL}}^{18}\text{O}_{\text{GS20}}^{(\text{alt})}$$

Messungen gegen Reinst CO₂:¹³C:

Oberlahnstein: $\delta_{RE}^{13}C_{OL}^{(neu)} = 1.0051 * \delta_{RE}^{13}C_{OL}^{(alt)}$
 $\delta_{RE}^{13}C_{OL}^{(neu)} = 48.216 \text{ ‰}; \delta_{RE}^{13}C_{OL}^{(alt)} = 47.97 \text{ ‰}$

¹⁸O:

Oberlahnstein: $\delta_{RE}^{18}O_{OL}^{(neu)} = 1.0091 * \delta_{RE}^{18}O_{OL}^{(alt)}$
 $\delta_{RE}^{18}O_{OL}^{(neu)} = 25.52 \text{ ‰}; \delta_{RE}^{18}O_{OL}^{(alt)} = 25.29 \text{ ‰}$

Kalibrierung mit IAEA-Standards:

Nach der Kalibrierung mit den IAEA-Standards ergeben sich folgende Umrechnungen auf VPDB-Skala. Die jeweils hinten stehenden Summanden sind die VPDB-Werte der Arbeitsstandards.

Messungen gegen Oberlahnstein:

¹³C: $\delta_{PDB}^{13}C_{Probe}^{(neu)} = 1.000 * \delta_{OL}^{13}C_{Probe}^{(neu)} - 4.42 \text{ ‰}$

¹⁸O: $\delta_{PDB}^{18}O_{Probe}^{(neu)} = 0.997 * \delta_{OL}^{18}O_{Probe}^{(neu)} - 9.79 \text{ ‰}$

Messungen gegen Pflanzenstandard:

¹³C: $\delta_{PDB}^{13}C_{Probe}^{(neu)} = 0.980 * \delta_{PFL}^{13}C_{Probe}^{(neu)} - 24.97 \text{ ‰}$

¹⁸O: $\delta_{PDB}^{18}O_{Probe}^{(neu)} = 0.985 * \delta_{PFL}^{18}O_{Probe}^{(neu)} - 21.92 \text{ ‰}$

Messungen gegen Reinst-CO₂:

¹³C: $\delta_{PDB}^{13}C_{Probe}^{(neu)} = 0.954 * \delta_{RE}^{13}C_{Probe}^{(neu)} - 50.42 \text{ ‰}$

¹⁸O: $\delta_{PDB}^{18}O_{Probe}^{(neu)} = 0.973 * \delta_{RE}^{18}O_{Probe}^{(neu)} - 34.62 \text{ ‰}$

A2 Weitere Abbildungen zu Kapitel 3 (LPJ und TURC)

Entsprechend den Abbildungen 3.13 – 3.15 (Eurasien) und 3.19 – 3.20 (Nordamerika) sind in den folgenden Abbildungen die mit den beiden CO₂-Biosphärenmodellen LPJ und TURC berechneten Methanquellflüsse aufgetragen. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 3.4 – 3.6 (Eurasien) bzw. 3.7 – 3.9 (Nordamerika) in Kapitel 3 zusammengefasst. Außerdem zeigt Abbildung A. 11 ein der Abbildung 3.9 entsprechendes Schema des OTTER-Modells, in dem statt der Funktionsweise der einzelnen Schritte die Namen der einzelnen Matlab-Programme und Dateien inklusive Pfade angegeben sind.

Eurasien

LPJ

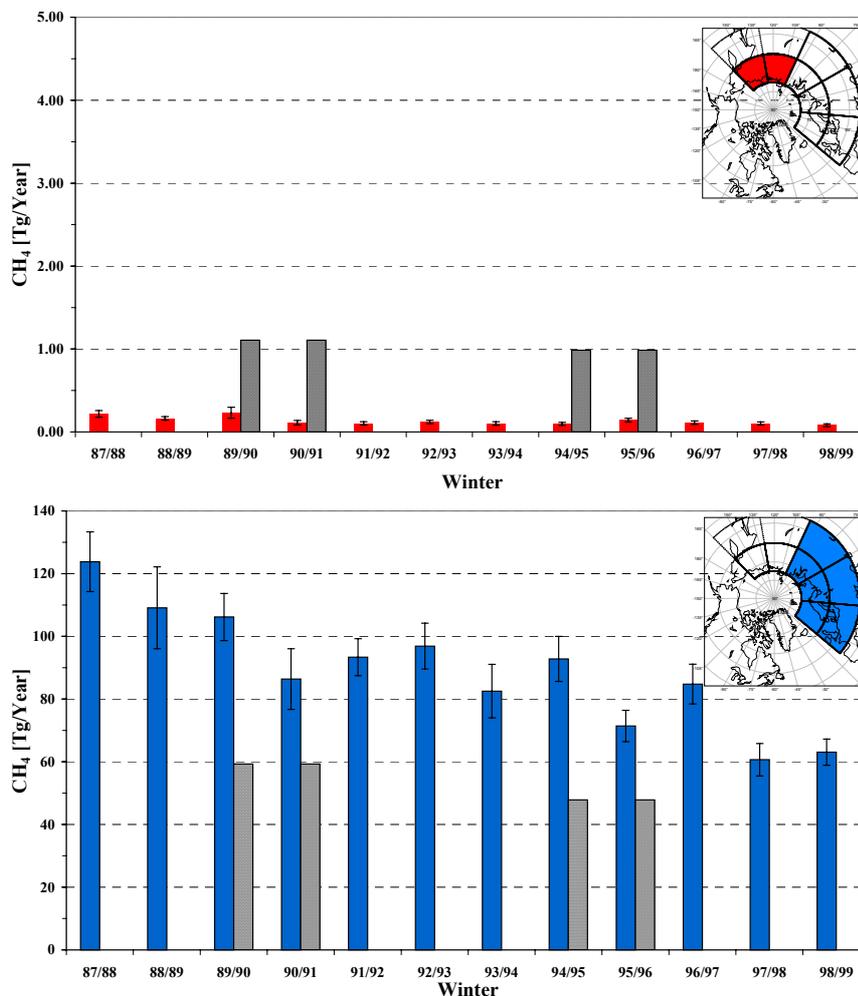


Abbildung A. 1: Methanflüsse in [Tg/Jahr] für die jeweils im Kartenausschnitt oben rechts schraffierten Bereiche von 87/88 bis 98/99, berechnet aus den CO₂-Flüssen des LPJ-Modells. In den Wintern 89/90 und 90/91 bzw. 94/95 und 95/96 sind zusätzlich die entsprechenden Abschätzungen der Jahre 1990 bzw. 1995 aus der EDGAR-Datenbank schraffiert eingetragen.

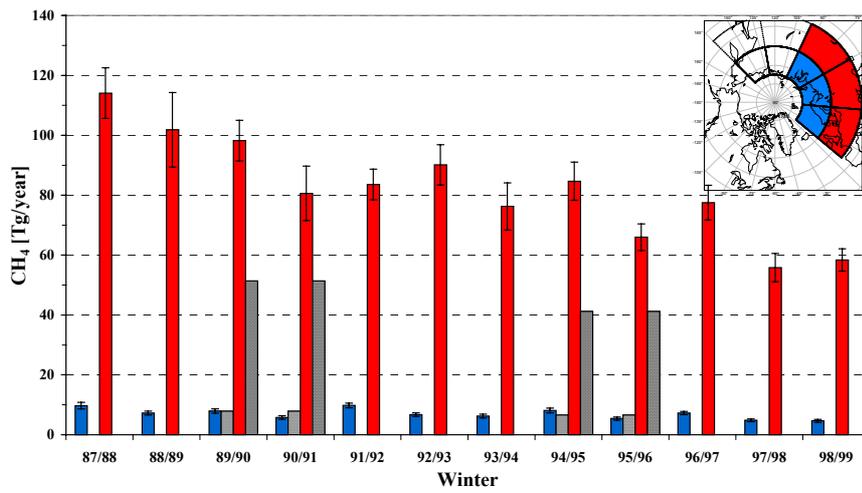


Abbildung A. 2: wie Abbildung A. 1

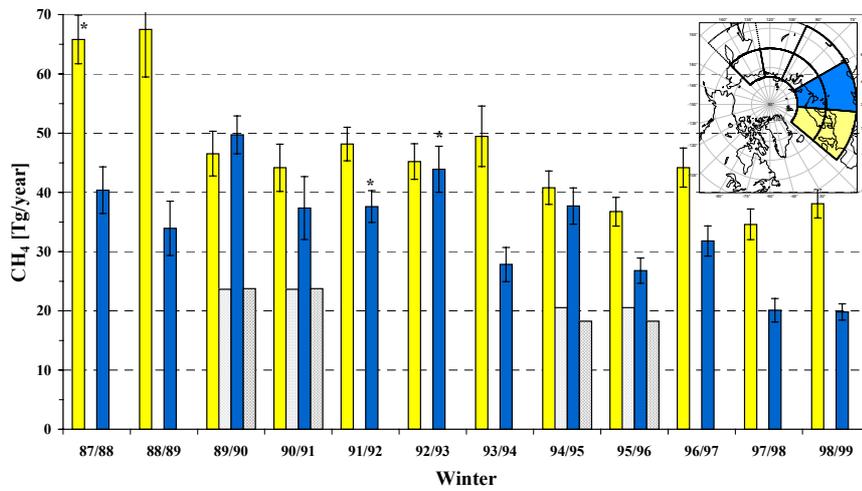
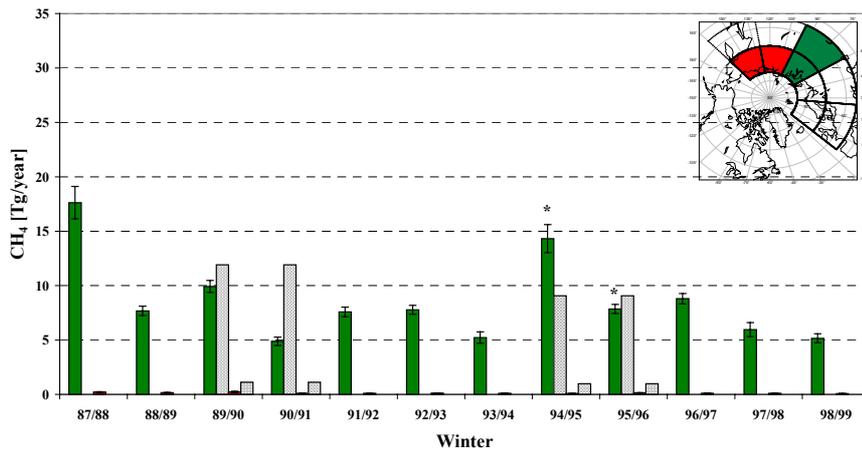


Abbildung A. 3: wie Abbildung A. 1

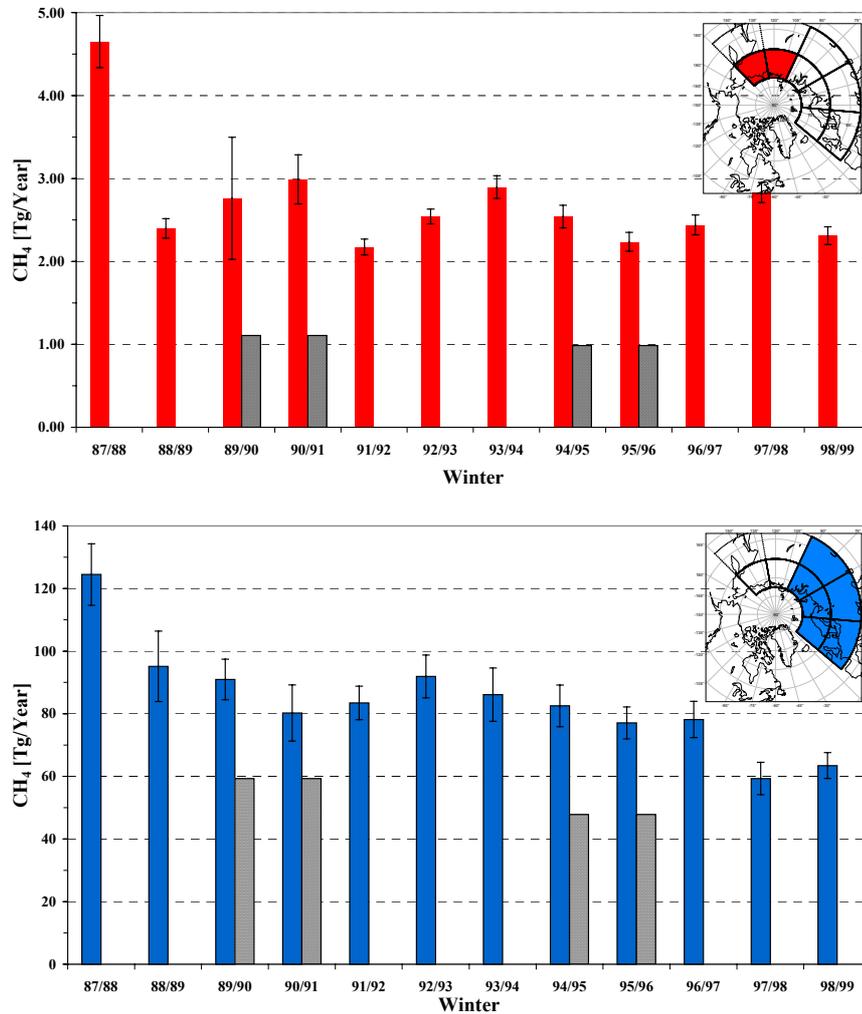
TURC

Abbildung A. 4: Methanflüsse in [Tg/Jahr] für die jeweils im Kartenausschnitt oben rechts schraffierten Bereiche von 87/88 bis 98/99, berechnet aus den CO₂-Flüssen des TURC-Modells. In den Wintern 89/90 und 90/91 bzw. 94/95 und 95/96 sind zusätzlich die entsprechenden Abschätzungen der Jahre 1990 bzw. 1995 aus der EDGAR-Datenbank schraffiert eingetragen.

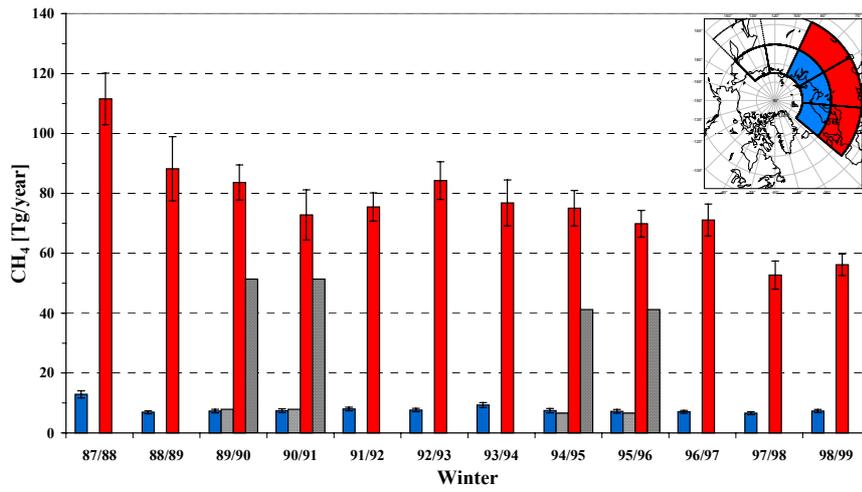


Abbildung A. 5: wie Abbildung A. 4

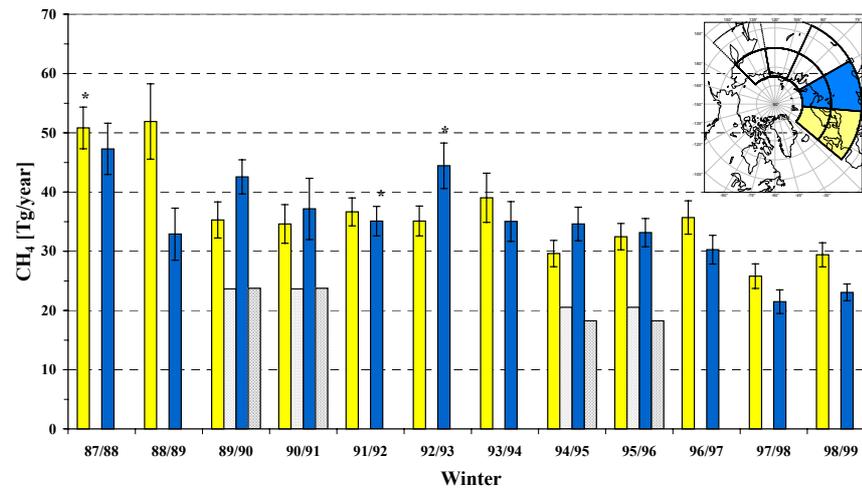
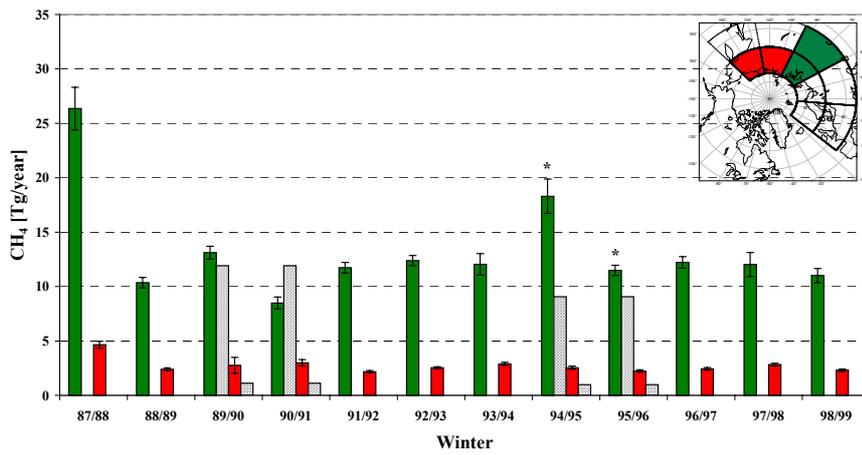


Abbildung A. 6: wie Abbildung A. 4

Nordamerika

LPJ

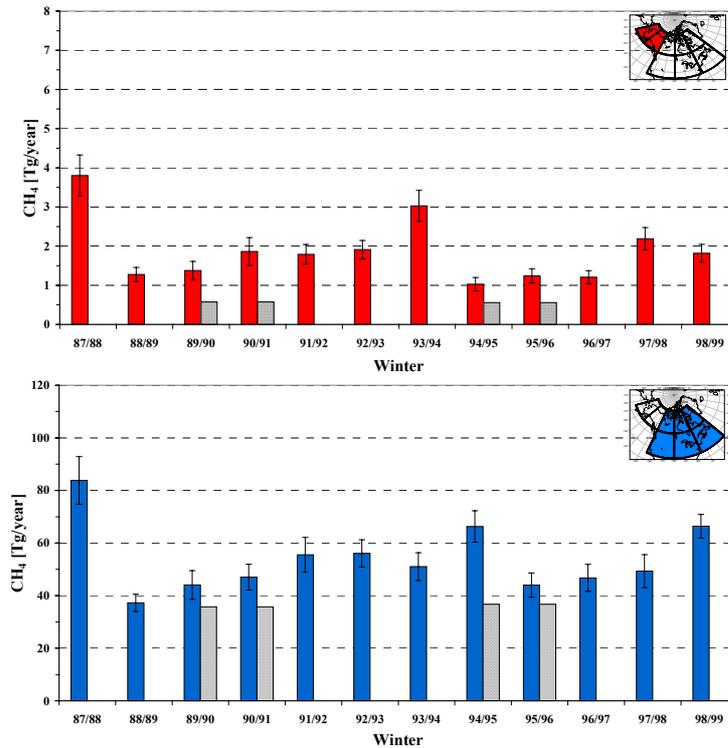


Abbildung A. 7: Aufgetragen sind Methanflüsse in $[\text{Tg}/\text{Jahr}]$ für die jeweils im Kartenausschnitt oben rechts schraffierten Bereiche von 87/88 bis 98/99, berechnet aus den CO_2 -Flüssen des LPJ-Modells. In den Wintern 89/90 und 90/91 bzw. 94/95 und 95/96 sind zusätzlich die entsprechenden Abschätzungen der Jahre 1990 bzw. 1995 aus der EDGAR-Datenbank schraffiert eingetragen.

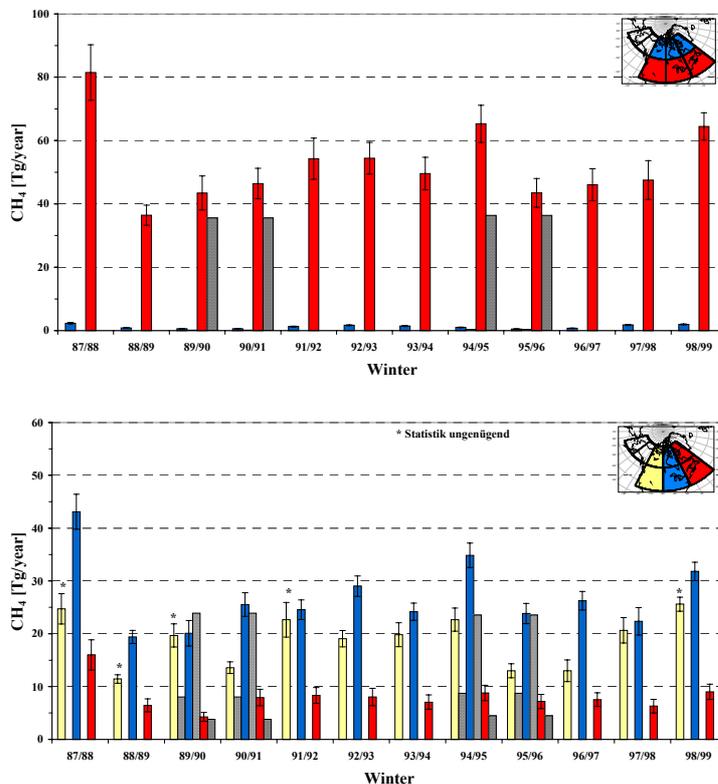


Abbildung A. 8: wie Abbildung A. 7 (Anmerkung zum oberen Teil der Abbildung: die EDGAR-Flüsse für den blau markierten Teil betragen etwa $0.3 \text{ Tg}/\text{Jahr}$ und sind in dieser Auflösung nicht erkennbar).

TURC

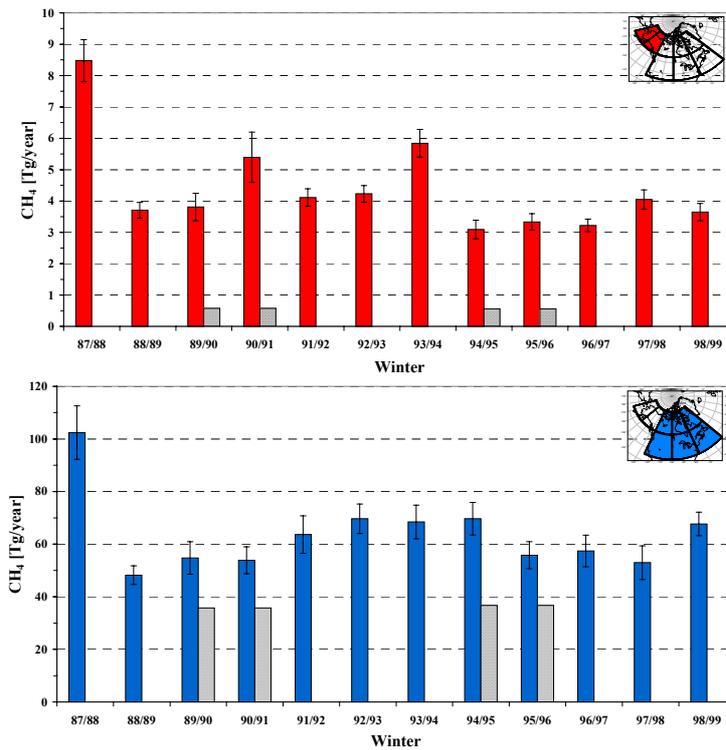


Abbildung A. 9: Aufgetragen sind Methanflüsse in [Tg/Jahr] für die jeweils im Kartenausschnitt oben rechts schraffierten Bereiche von 87/88 bis 98/99, berechnet aus den CO₂-Flüssen des TURC-Modells. In den Wintern 89/90 und 90/91 bzw. 94/95 und 95/96 sind zusätzlich die entsprechenden Abschätzungen der Jahre 1990 bzw. 1995 aus der EDGAR-Datenbank schraffiert eingetragen.

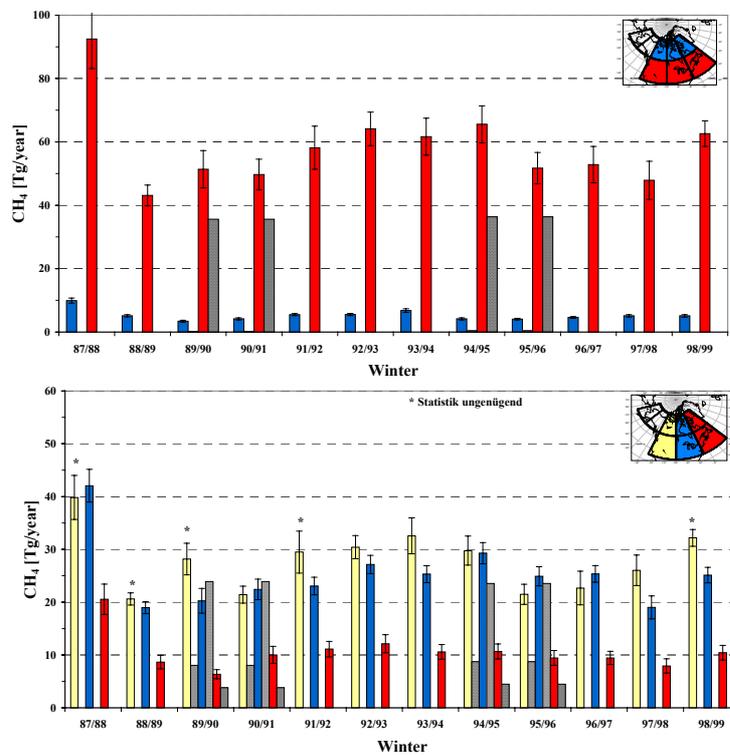


Abbildung A. 10: wie Abbildung A. 9 (Anmerkung zum oberen Teil der Abbildung: die EDGAR-Flüsse für den blau markierten Teil betragen etwa 0.3 Tg/Jahr und sind in dieser Auflösung nicht erkennbar).

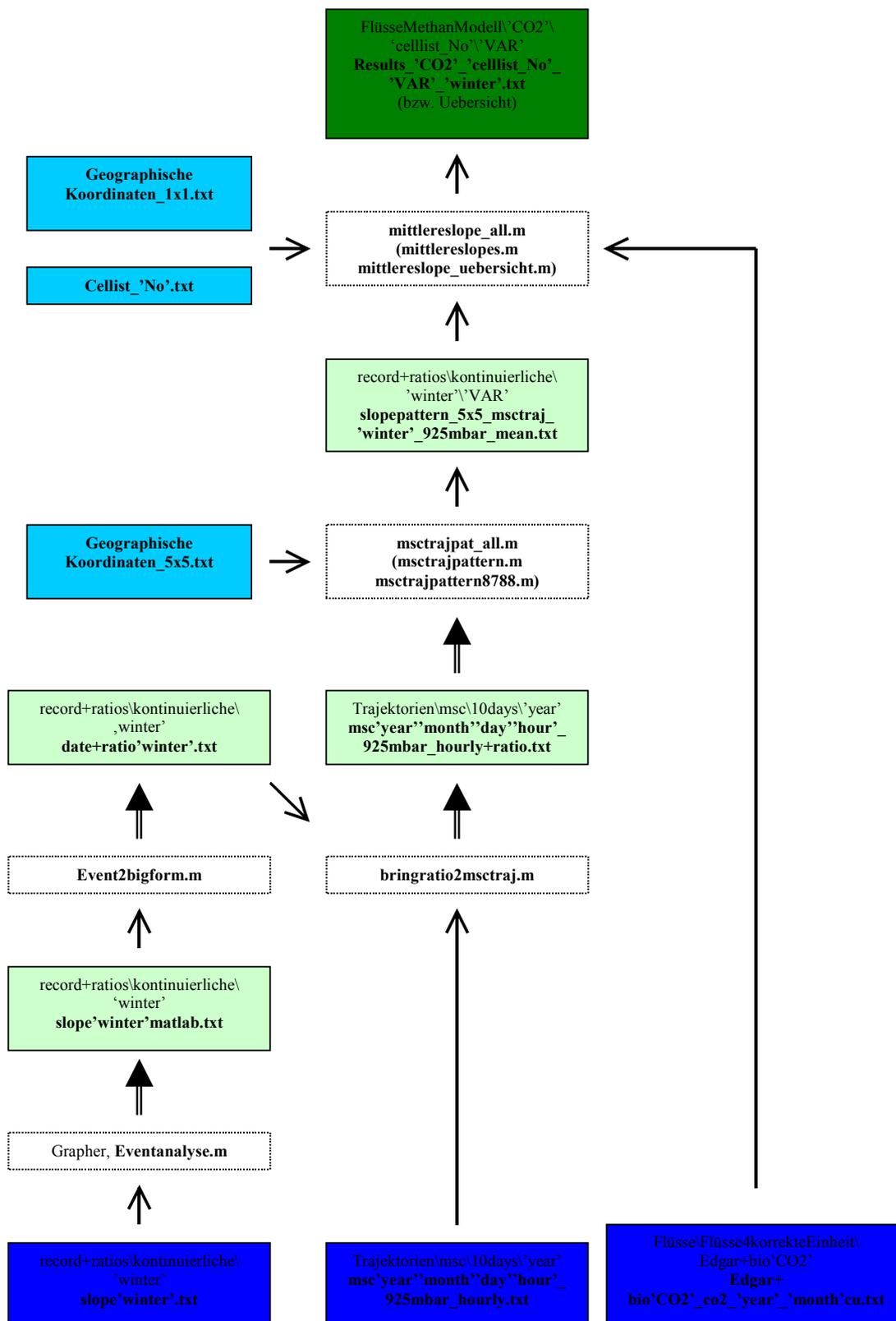


Abbildung A. 11: Schematischer Aufbau des Modells. Blau unterlegte Felder kennzeichnen die Ausgangsdaten, grüne die (Zwischen-)Ergebnisse und weiße die Arbeitsschritte. Angegeben sind die Namen der einzelnen Matlab-Programme und Dateien inklusive Pfade.

A3 Nebenrechnungen zu Kapitel 4.1

Herleitung von Gleichung (4-3) aus Gleichung (4-2):

Logarithmieren von Gleichung (4-2), die Identität $\ln(x) = -\ln(x^{-1})$ und die Näherungsformel $\ln(x) \approx x-1$ für $x \approx 1$ ergeben:

$$\frac{R_f}{R_i} - 1 \approx (1-\alpha) \cdot \left(\frac{c_i}{c_f} - 1 \right) \Leftrightarrow R_f - R_i \approx R_i \cdot (1-\alpha) \cdot \left(\frac{c_i}{c_f} - 1 \right)$$

Der Übergang zur δ -Notation liefert Gleichung (4-3).

Herleitung von Gleichung (4-4) aus Gleichung (4-3):

Durch eine Umordnung der Terme erhält man:

$$\delta_f \approx \left[\delta_i - \left(\delta_i \cdot \alpha + \underbrace{1000 \cdot (\alpha - 1)}_{\varepsilon} \right) \right] \cdot \frac{c_i}{c_f} + \left[\delta_i \cdot \alpha + \underbrace{1000 \cdot (\alpha - 1)}_{\varepsilon} \right]$$

Definiert man den Ausdruck $\delta_i \cdot \alpha + \varepsilon$ als δ_Q , so ergibt sich (4-4).

Herleitung von Gleichung (4-7):

Für diese Herleitung, die nur für $\delta^{13}\text{C}$ gültig ist, ist es sinnvoll, sich einige Definitionen ins Gedächtnis zu rufen und ggf. umzuformen. Der Einfachheit halber werden δ und ε nicht in Promille angegeben (erst am Schluss wieder):

$$(I) \quad \alpha = \frac{k_{13}}{k_{12}}$$

(Fraktionierungsquotient)

$$\delta_x = \left(\frac{R_x}{R_{St}} - 1 \right) \quad \text{mit} \quad R_x = \frac{X_{13}}{X_{12}}, \quad \text{wo} \quad X = A(\text{atmosphäre}) \quad \text{oder} \quad Q(\text{uelle}) \quad \text{im} \quad G(\text{leichgewicht})$$

(Deltanotation)

Hieraus ergibt sich:

$$(II) \quad A_{12} \cdot \delta_A = \frac{A_{13}}{R_{St}} - A_{12} \quad \text{bzw.} \quad Q_{12} \cdot \delta_{Q,G} = \frac{Q_{13}}{R_{St}} - Q_{12}$$

Weitere Gleichung ist die Budget-Gleichung (1-4), getrennt für $^{12}\text{CH}_4$ - und $^{13}\text{CH}_4$ -Moleküle:

$$(III) \quad \dot{A}_{12} = Q_{12} - k_{12} \cdot A_{12} \quad \text{bzw.} \quad \dot{A}_{13} = Q_{13} - k_{13} \cdot A_{13}$$

Ausgangspunkt für die Herleitung ist die Ableitung der Gleichung (II) (für die Atmosphäre nach der Zeit:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}(A_{12} \cdot \delta_A) &= \frac{d}{dt} \left(\frac{A_{13}}{R_{St}} - A_{12} \right) \\ &\stackrel{(III)}{=} \frac{1}{R_{St}} \cdot (Q_{13} - k_{13} \cdot A_{13}) - (Q_{12} - k_{12} \cdot A_{12}) \\ &\stackrel{(I)}{=} \stackrel{(II)}{=} Q_{12} \cdot \delta_{Q,G} - \frac{\alpha \cdot k_{12} \cdot A_{13}}{R_{St}} + k_{12} \cdot A_{12} \\ &\stackrel{(II)}{=} Q_{12} \cdot \delta_{Q,G} - \alpha \cdot k_{12} \cdot A_{12} \cdot (\delta_A + 1) + k_{12} \cdot A_{12} \\ &\stackrel{(III)}{=} Q_{12} \cdot \delta_{Q,G} + (\dot{A}_{12} - Q_{12}) \cdot (\alpha \cdot (\delta_A + 1) - 1) \\ &= Q_{12} \cdot \delta_{Q,G} + (\dot{A}_{12} - Q_{12}) \cdot \left(\underbrace{\alpha \cdot \delta_A + \varepsilon}_{\delta_Q} \right) \end{aligned}$$

Andererseits ergibt sich aus der Produktregel:

$$\frac{d}{dt}(A_{12} \cdot \delta_A) = \dot{A}_{12} \cdot \delta_A + A_{12} \cdot \dot{\delta}_A$$

Durch Gleichsetzen erhält man:

$$\begin{aligned} Q_{12} \cdot \delta_{Q,G} &= Q_{12} \cdot \delta_Q - \dot{A}_{12} \cdot (\alpha \cdot \delta_A + \varepsilon - \delta_A) + A_{12} \cdot \dot{\delta}_A \\ &= Q_{12} \cdot \delta_Q - \dot{A}_{12} \cdot (\alpha - 1) \cdot (\delta_A + 1) + A_{12} \cdot \dot{\delta}_A \end{aligned}$$

Multiplikation mit 1000 (zur Angabe in Promille) ergibt Gleichung (4-7).

Bemerkungen zu δD :

Ein Problem bei solchen Rechnungen stellt immer die δ -Notation für Deuterium im Methan dar. In der Atmosphäre betrachtet man Moleküle $^{12}\text{CH}_4$, $^{13}\text{CH}_4$ oder $^{12}\text{CH}_3\text{D}$, die Konvention sieht aber vor, die Deltanotation als Relation der Einzelatome anzugeben. Für $\delta^{13}\text{C}$ stellt dies auch kein Problem dar, da jedes ^{12}C (^{13}C) einem Molekül $^{12}\text{CH}_4$ ($^{13}\text{CH}_4$) entspricht. Für δD sieht das anders aus, da jedes $^{12}\text{CH}_4$ vier ^1H -Moleküle hat und jedes $^{12}\text{CH}_3\text{D}$ ein ^2H -Molekül und drei ^1H -Moleküle. Dies führt dazu, dass sich das $^2\text{H}/^1\text{H}$ -Verhältnis, welches man für die Deltanotation benötigt wie folgt aus den Konzentrationen der beiden Moleküle zusammensetzt [Gerst und Quay, 2001]:

$$\frac{^2\text{H}}{^1\text{H}} = \frac{[^{12}\text{CH}_3\text{D}]}{4 \cdot [^{12}\text{CH}_4] + 3 \cdot [^{12}\text{CH}_3\text{D}]} \approx \frac{1}{4} \cdot \frac{[^{12}\text{CH}_3\text{D}]}{[^{12}\text{CH}_4]}$$

Die Näherung kann man machen, da $[^{12}\text{CH}_4] \gg [^{12}\text{CH}_3\text{D}]$. Die Rayleigh-Gleichung (4-2) gilt für Moleküle, in der Herleitung von Gleichung (4-3) kann man aber zu Atomen übergehen, da sich der Faktor vier rauskürzt. Anders sieht es bei Gleichung (4-7) aus: Gleichung (II) gilt für Atome, die Gleichungen (I) und insbesondere (III) aber für Moleküle. Ein Übergang zu entsprechenden Gleichungen für Atome ist hier nicht ohne Weiteres möglich: Eine Änderung des atmosphärischen $^{12}\text{CH}_3\text{D}$ -Budgets wirkt sich sowohl auf ^2H -Atome als auch auf ^1H -Atome aus, eine getrennte Betrachtung ist nicht möglich.

Literaturverzeichnis

- Allan, W., M. R. Manning, K. R. Lassey, D. C. Lowe and A. J. Gomez (2001):** *Modeling the variation of delta ^{13}C in atmospheric methane: phase ellipses and the kinetic isotope effect.* Global Biogeochemical Cycles 15: 467–482.
- Bekki, S., K. S. Law and J. A. Pyle (1994):** *Effect of Ozone Depletion on Atmospheric CH_4 and CO Concentrations.* Nature 371: 595-597.
- Bekki, S. and K. S. Law (1997):** *Sensitivity of the atmospheric CH_4 growth rate to global temperature changes observed from 1980 to 1992.* Tellus 49B: 409-416.
- Bergamaschi, P. (1993):** *Messungen der $^{13}\text{CH}_4/^{12}\text{CH}_4$ - und $^{12}\text{CH}_3\text{D}/^{12}\text{CH}_4$ -Verhältnisse an Proben atmosphärischer Methanquellen mittels Diodenlaserabsorptionsspektroskopie.* Dissertation, Ruprecht-Karls Universität Heidelberg.
- Bergamaschi, P., M. Schupp and G. W. Harris (1994):** *High Precision Direct Measurements of $^{13}\text{CH}_4/^{12}\text{CH}_4$ and $^{12}\text{CH}_3\text{D}/^{12}\text{CH}_4$ Ratios in Atmospheric Methane Sources by means of a Long Path Diode Laser Absorption Spectrometer.* Applied Optics 33: 7704-7716.
- Bergamaschi, P., C. Lubina, R. Königstedt, H. Fischer, A. C. Velcamp and O. Zwaagstra (1998):** *Stable isotopic signatures ($\delta^{13}\text{C}$, δD) of methane from European landfill sites.* Journal of Geophysical Research 103(D7): 8251-8265.
- Bergamaschi, P., M. Bräunlich, T. Marik and C. A. M. Brenninkmeijer (2000):** *Measurements of the carbon and hydrogen isotopes of atmospheric methane at Izaña, Tenerife: Seasonal cycles and synoptic-scale variations.* Journal of Geophysical Research 105(D11): 14531-14546.
- Blunier, T., J. Chappellaz, J. Schwander, J.-M. Barnola, T. Desperets, B. Stauffer and D. Raynaud (1993):** *Atmospheric methane record from a Greenland ice core over the last 1000 years.* Geophysical Research Letters 20: 2219-2222.
- Bräunlich, M. (2000):** *Study of atmospheric CO and CH_4 using isotopic analysis.* Dissertation, Ruprecht-Karls Universität Heidelberg.
- Brenninkmeijer, C. A. M., D. C. Lowe, M. R. Manning, R. J. Sparks and P. F. J. van Velthoven (1995):** *The ^{13}C , ^{14}C and ^{18}O isotopic composition of CO , CH_4 and CO_2 in the higher southern latitudes lower stratosphere.* Journal of Geophysical Research 100(D12): 26163-26172.

- Caillon, N., J. P. Severinghaus, J. Jouzel, J.-M. Barnola, J. Kang and V. Y. Lipenkov (2003):** *Timing of atmospheric CO₂ and Antarctic temperature changes across Termination-III.* *Science* 299: 1728-1731.
- Cantrell, C. A., R. E. Shetter, A. H. McDaniel, J. G. Calvert, J. A. Davidson, D. C. Lowe, S. C. Tyler, R. J. Cicerone and J. P. Greenberg (1990):** *Carbon kinetic isotope effect in the oxidation of methane by the hydroxyl radical.* *Journal of Geophysical Research* 95: 22455-22462.
- Cao, M., K. Gregson and S. J. Marshall (1998):** *Global methane emission from wetlands and its sensitivity to climate change.* *Atmospheric Environment* 32(19): 3293-3299.
- Chappellaz, J., T. Blunier, S. Kints, A. Dallenbach, J. M. Barnola, J. Schwander, D. Raynaud and B. Stauffer (1997):** *Changes in the atmospheric CH₄ gradient between Greenland and Antarctica during the Holocene.* *Journal of Geophysical Research* 102(D13): 15987-15997.
- Cheng, M.-D., P. K. Hopke, L. Barrie, A. Rippe, M. Olson and S. Landsberger (1993):** *Qualitative Determination of Source Regions of Aerosol in Canadian High Arctic.* *Environmental Science & Technology* 27(10): 2063-2071.
- Cheng, M. D. and W. H. Schroeder (2000):** *Potential Atmospheric Transport Pathway for Mercury Measured in the Canadian High Arctic.* *Journal of Atmospheric Chemistry* 35: 101-107.
- Cheng, M. D. and C. J. Lin (2001):** *Receptor Modeling for Smoke of 1998 Biomass Burning in Central America.* *Journal of Geophysical Research* 106(D19): 22871-22886.
- Churkina, G., J. Tenhunen, P. Thornton, J. Elbers, M. Erhard, E. Falge, T. Grünwald, A. Kowalski, U. Rannik and D. Sprinz (2003):** *Analyzing the ecosystem carbon dynamics of four European coniferous forests using a biogeochemistry model.* *Ecosystems* in press.
- Crutzen, P. J., M. G. Lawrence and U. Pöschl (1999):** *On the background photochemistry of tropospheric ozone.* *Tellus* 51: 123-146.
- Dällenbach, A., T. Blunier, J. Flückiger, B. Stauffer, J. Chappellaz and D. Raynaud (2000):** *Changes in the atmospheric CH₄ gradient between Greenland and Antarctica during the last Glacial and the transition of the Holocene.* *Geophysical Research Letters* 27(7): 1005-1008.
- DeMore, W. B. (1993):** *Rate Constant Ratio for the Reactions of OH with CH₃D and CH₄.* *Journal of Physical Chemistry* 97: 8564-8566.
- Dlugokencky, E. J., K. A. Masarie, P. M. Lang, P. P. Tans, L. P. Steele and E. G. Nisbet (1994):** *A dramatic decrease in the growth rate of atmospheric methane in the Northern Hemisphere during 1992.* *Geophysical Research Letter* 21(1): 45-48.

- Dlugokencky, E. J., E. G. Dutton, P. C. Novelli, P. P. Tans, K. A. Masarie, K. O. Lantz and S. Madronich (1996):** *Changes in CH₄ and CO growth rates after the eruption of Mt. Pinatubo and their link with changes in tropical tropospheric UV flux.* Geophysical Research Letters 23: 2761-2764.
- Dlugokencky, E. J., K. A. Masarie, P. M. Lang and P. P. Tans (1998):** *Continuing decline in the growth rate of the atmospheric methane burden.* Nature 393: 447-450.
- Dlugokencky, E. J., B. P. Walter, K. A. Masarie, P. M. Lang and E. S. Kasischke (2001):** *Measurements of an Anomalous Global Methane Increase During 1998.* Geophysical Research Letters 28(3): 499-502.
- Draxler, R. R. and G. D. Hess (1997):** *Description of the Hysplit_4 modeling system.* NOAA Tech Memo ERL ARL-224(Dec): 24p.
- Ehhalt, D. et al. (2001):** *Atmospheric Chemistry and Greenhouse Gases in Climate Change 2000. The science of climate change. Contribution of working group I to the third assessment report of the Intergovernmental Panel on Climate Change.* Cambridge University Press, Cambridge.
- Etheridge, D. M., G. I. Pearman and P. J. Fraser (1992):** *Changes in Tropospheric Methane Between 1841 and 1978 from a High Accumulation-Rate Antarctic Ice Core.* Tellus 44B(4): 282-294.
- Etheridge, D. M., L. P. Steele, R. J. Francey and R. L. Langenfelds (1998):** *Atmospheric methane between 1000 A.D. and present: Evidence of anthropogenic emissions and climatic variability.* Journal of Geophysical Research 103(D13): 15979-15993.
- Fischer, H., M. Wahlen, J. Smith, D. Mastroianni and B. Deck (1999):** *Ice core records of atmospheric CO₂ around the last three lacial terminations.* Science 283: 1712-1714.
- Francey, R. J., M. R. Manning, C. E. Allison, S. A. Coram, D. M. Etheridge, R. L. Langenfelds, D. C. Lowe and L. P. Steele (1999):** *A history of $\delta^{13}C$ in atmospheric CH₄ from the Cape Grim Air Archive and Antarctic firn air.* Journal of Geophysical Research 104(D19): 23631-23634.
- Fung, I., J. John, J. Lerner, E. Matthews, M. Prather, L. P. Steele and P. J. Fraser (1991):** *Three-dimensional model synthesis of the global methane cycle.* Journal of Geophysical Research 96(D7): 13033-13065.
- Gerst, S. and P. D. Quay (2001):** *The deuterium component of the global molecular hydrogen cycle.* Journal of Geophysical Research 106(D5): 5021-5031.
- Gierczak, T., R. K. Talukdar, S. C. Herndon, G. L. Vaghjiani and A. R. Ravishankara (1997):** *Rate Coefficients for the Reactions of Hydroxyl Radicals with Methane and Deuterated Methanes.* Journal of Physical Chemistry A 101: 3125-3134.

- Glatzel-Mattheier, H. (1997):** *Bilanzierung von CH₄-Emissionen in Deutschland anhand atmosphärischer Messungen in Heidelberg*. Dissertation, Ruprecht-Karls Universität Heidelberg.
- GLOBALVIEW-CH₄ (2001):** *Cooperative Atmospheric Data Integration Project - Methane*. CD-ROM, NOAA/CMDL, Boulder, Colorado. [Also available on Internet via anonymous FTP to ftp.cmdl.noaa.gov, Path: ccg/ch4/GLOBALVIEW].
- Gupta, M. L., M. P. McGrath, R. J. Cicerone, F. S. Rowland and M. Wolfsberg (1997):** *¹²C/¹³C Kinetic Isotope Effects in the Reactions of CH₄ with OH and Cl*. *Geophysical Research Letters* 24: 2761-2764.
- Gupta, M. L., S. Elliott and R. J. Cicerone (1998):** *Perturbation to global tropospheric oxidizing capacity due to latitudinal redistribution of surface sources of NO_x, CH₄ and CO*. *Geophysical Research Letters* 25(21): 3931-3934.
- Hein, R., P. J. Crutzen and M. Heimann (1997):** *An Inverse Modeling Approach to Investigate the Global Atmospheric Methane Cycle*. *Global Biogeochemical Cycles* 11(1): 43-76.
- Heintz, A. and G. Reinhardt (1990):** *Chemie und Umwelt*. Vieweg Braunschweig Wiesbaden.
- Higuchi, K., N. B. A. Trivett, A. Shashkov, L. Leeder and D. Ernst (1999):** *In Situ CO₂ Measurements*. In: Canadian Baseline Program Summary Report of Progress to 1998.
- Hopke, P. K., L. A. Barrie, S.-M. Li, M.-D. Cheng, C. Li and Y. Xie (1995):** *Possible sources and preferred pathways for biogenic and non-sea-salt sulfur for the high Arctic*. *Journal of Geophysical Research* 100(D8): 16595-16603.
- Houweling, S., T. Kaminski, F. Dentener, J. Lelieveld and M. Heimann (1999):** *Inverse modeling of methane sources and sinks using the adjoint of a global transport model*. *Journal of Geophysical Research* 104: 26137-26160.
- Hunt Jr., E. R., S. C. Piper, R. Nemani, C. D. Keeling, R. D. Otto and S. W. Running (1996):** *Global net carbon exchange and intra-annual atmospheric CO₂ concentrations predicted by an ecosystem process model and three-dimensional atmospheric transport model*. *Global Biogeochemical Cycles* 10: 431-456.
- Hurcom, S. J. and A. R. Harrison (1998):** *The NDVI and spectral decomposition for semi-arid vegetation abundance estimation*. *International Journal of Remote Sensing* 19(16): 3109-3125.
- Irion, F. W., E. J. Moyer, M. R. Gunson, C. P. Rinsland, Y. L. Yung, H. A. Michelsen, R. J. Salawitch, A. Y. Chang, M. J. Newchurch, M. M. Abbas, M. C. Abrams and R. Zander (1996):** *Stratospheric observations of CH₃D and HDO from ATMOS infrared solar spectra: Enrichments of deuterium in methane and implications for HD*. *Geophysical Research Letters* 23: 2381-2384.

- Kahl, J. D., J. M. Harris, G. A. Herbert and M. P. Olson (1989):** *Intercomparison of three long-range trajectory models applied to Arctic haze.* Tellus 41B: 524-536.
- Karlsdóttir, S. and I. S. A. Isaksen (2000):** *Changing methane lifetime: Cause for reduced growth.* Geophysical Research Letters 27(1): 93-96.
- Kastner, M., K. A. Kvenvolden and T. D. Lorenson (1998):** *Chemistry, isotopic composition, and origin of a methane-hydrogen sulfide hydrate at the Cascadia subduction zone.* Earth and Planetary Science Letters 156: 173-183.
- King, S. L., P. D. Quay and J. M. Lansdown (1989):** *The $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ Kinetic Isotope Effect for Soil Oxidation of Methane at Ambient Atmospheric Concentrations.* Journal of Geophysical Research 94(D15): 18273-18277.
- Kohlrausch, F. (1968):** *Praktische Physik Bd. 1,* B.G. Teubner Stuttgart.
- Krol, M. C., J. Lelieveld, D. E. Oram, G. A. Surrock, S. A. Penkett, C. A. M. Brenninkmeijer, V. Gros, J. Williams and H. A. Scheeren (2003):** *Continuing emissions of methyl chloroform from Europe.* Nature 421(131-135).
- Kuhlmann, A. J., D. E. J. Worthy, N. B. A. Trivett and I. Levin (1998):** *Methane emissions from a wetland region within the Hudson Bay Lowland: An atmospheric approach.* Journal of Geophysical Research 103: 16009-16016.
- Lafont, S., L. Kergoat, G. Dedieu, A. Chevillard, U. Karstens and O. Kolle (2002):** *Spatial and temporal variability of land CO_2 fluxes estimated with remote sensing and analysis data over western Eurasia.* Tellus 54B(5): 820-833.
- Langenfelds, R. L., R. J. Francey, B. C. Pak, L. P. Steele, J. Lloyd, C. M. Trudinger and C. E. Allison (2002):** *Interannual growth rate variations of atmospheric CO_2 and its $\delta^{13}\text{C}$, H_2 , CH_4 , and CO between 1992 and 1999 linked to biomass burning.* Global Biogeochemical Cycles 16(3): 1048, doi:10.1029/2001GB001466.
- Lassey, K. R., D. C. Lowe and M. R. Manning (2000):** *The trend in atmospheric methane $\delta^{13}\text{C}$ and implications for isotopic constraints on the global methane budget.* Global Biogeochemical Cycles 14: 41-49.
- Lawrence, M. G., P. Jöckel and R. v. Kuhlmann (2001):** *What does the global mean OH concentration tell us?* Atmos. Phys. Chem. 1: 43-74.
- Lelieveld, J., P. J. Crutzen and F. J. Dentener (1998):** *Changing concentration, lifetime and climate forcing of atmospheric methane.* Tellus 50B: 128-150.
- Lelieveld, J., W. Peters, F. J. Dentener and M. C. Krol (2002):** *Stability of tropospheric hydroxyl chemistry.* Journal Geophysical Research 107(D23): 4715, doi:10.1029/2002JD002272.

- Levin, I., H. Glatzel-Mattheier, T. Marik, M. Cuntz, M. Schmidt and D. E. J. Worthy (1999):** *Verification of German methane emission inventories and their recent changes based on atmospheric observations.* Journal of Geophysical Research 104(D3): 3447-3456.
- Levin, I. and C. Poß (2003):** *Quasi-continuous observations of atmospheric trace substances and their isotopic composition at Alert.* In: Canadian Baseline Program Summary of Progress to 2002.
- Levin, I., B. Kromer, M. Schmidt and H. Sartorius (in Vorbereitung):** *Budgeting fossil fuel CO₂ over Europe by long-term atmospheric ¹⁴C observations.*
- Lin, C. J., M. D. Cheng and W. H. Schroeder (2001):** *Transport Patterns and Potential Sources of Total Gaseous Mercury Measured in the Arctic in 1995.* Atmospheric Environment 35(6): 1141-1154.
- Lowe, D. C., M. R. Manning, G. W. Brailsford and A. M. Bromley (1997):** *The 1991-1992 atmospheric methane anomaly: southern hemispheric ¹³C decrease and growth rate fluctuations.* Geophysical Research Letter 24: 857-860.
- Lowe, D. C., M. R. Manning, T. Bromley, W. Allan, G. W. Brailsford, D. F. Ferretti, A. Gomez, R. Knoben, R. Martin, M. Zhu, R. Moss, K. Koshy and M. Maata (1999):** *Shipboard determinations of the distribution of ¹³C in atmospheric methane in the Pacific.* Journal of Geophysical Research 104(D21): 26125-26135.
- Manning, M. R., D. C. Lowe, W. H. Melhuish, R. J. Sparks, G. Wallace and C. A. M. Brenninkmeijer (1990):** *The use of radiocarbon measurements in atmospheric studies.* Radiocarbon 32: 37-58.
- Marik, T. (1998):** *Atmospheric $\delta^{13}\text{C}$ and δD Measurements to Balance the Global Methane Budget.* Dissertation, Ruprecht-Karls Universität Heidelberg.
- Marik, T., H. Fischer, P. Bergamaschi, F. Conen and K. Smith (2002):** *Seasonal variation in stable isotope ratios in methane from rice fields.* Global Biogeochemical Cycles 16(4): doi: 10.1029/2001GBC001428.
- McGuire, A. D., S. Sitch, J. S. Clein, R. Dargaville, G. Esser, J. Foley, M. Heimann, F. Joos, J. Kaplan, D. W. Kicklighter et al. (2001):** *Carbon balance of the terrestrial biosphere in the twentieth century: Analyses of CO₂, climate and land use effects with four process-based ecosystem models.* Global Biogeochemical Cycles 15: 183-206.
- McIntosh, C. M., E. J. Dlugokencky, P. M. Lang and K. A. Masarie (1996):** *Atmospheric CH₄ seasonal cycles and latitude gradient from the NOAA CMDL Cooperative Air Sampling Network.* NOAA Tech. Memo. ERL CMDL-11: 79 pp.
- Montzka, S. A., C. M. Spivakovsky, J. H. Butler, J. W. Elkins, L. T. Lock and D. J. Mondeel (2000):** *New observational constraints for atmospheric hydroxyl on global and hemispheric scales.* Science 288: 500-503.

- Mosier, A. R., J. M. Duxbury, J. R. Freney, O. Heinemeyer, K. Minami and D. E. Johnson (1998):** *Mitigating Agricultural Emissions of Methane*. Climatic Change 40: 39-80.
- New, M. G., M. Hulme and P. D. Jones (1999):** *Representing twentieth century space-time climate variability. Part I: Development of a 1961-1990 mean monthly terrestrial climatology*. Journal of Climate 12: 829-856.
- New, M. G., M. Hulme and P. D. Jones (2000):** *Representing twentieth century space-time climate variability. Part II: Development of a 1901-1996 monthly terrestrial climate field*. Journal of Climate 13: 2217-2238.
- Olivier, J. G. J., A. F. Bouwman, J. J. M. Berdowski, C. Veldt, J. P. J. Bloos, A. J. H. Visschedijk, C. W. M. v. d. Maas and P. Y. J. Zandveld (1999):** *Sectoral emission inventories of greenhouse gases for 1990 on a per country basis as well as on 1x1 degree*. Environmental Science & Policy 2: 241-264.
- Olivier, J. G. J. and J. J. M. Berdowski (2001a):** *Global emissions sources and sinks*. In: Berdowski, J., Guicherit, R. and B.J. Heij (eds.). "The Climate System". A. A. Balkema Publishers/Swets & Zeitlinger Publishers, Lisse, The Netherlands: 33-78.
- Olivier, J. G. J., J. J. M. Berdowski, J. A. H. W. Peters, J. Bakker, A. J. H. Visschedijk and J.-P. J. Bloos (2001b):** *Applications of EDGAR. Including a description of EDGAR 3.0: reference database with trend data for 1970-1995*. RIVM, Bilthoven. RIVM report no. 773301 001/NOP report no. 410200 051.
- Olivier, J. G. J. et al. (2001c):** *CO₂, CH₄ and N₂O emissions for 1990 and 1995; Sources and Methods*. In: "CO₂ emissions from fuel combustion 1971-1999". Edition International Energy Agency (IEA): III.9-III.29.
- Olson, M. P., K. K. Oikawa and A. W. McAfee (1978):** *A Trajectory Model applied to the Long-Range Transport of Air Pollutants*. AES-Toronto, LRTAP 78-4.
- Petit, J. R., J. Jouzel, D. Raynaud, N. I. Barkov, J. M. Barnola, I. Basile, M. Bender, J. Chappellaz, J. Davis, G. Delaygue, G. Delaygue, M. Delmotte, V.M. Kotlyakov, M. Legrand, V.M. Lipenkov, C. Lorius, L. Pepin, C. Ritz, E. Saltzman and M. Stievenard (1999):** *Climate and atmospheric history of the past 420,000 years from the Vostok ice core, Antarctica*. Nature 399: 429-436.
- Poß, C. (1998):** *Messung stabiler Methan-Isotopomere an Quellen und Luftproben der nördlichen Nordhemisphäre*. Diplomarbeit, Ruprecht-Karls Universität Heidelberg.
- Prinn, R. G., J. Huang, R. F. Weiss, D. M. Cunnold, P. J. Fraser, P. G. Simmonds, A. McCulloch, C. Harth, P. Salameh, S. O'Doherty, R.H.J. Wang, L. Porter and B.R. Miller (2001):** *Evidence for substantial variations of atmospheric hydroxyl radicals in the past two decades*. Science 292: 1882-1888.

- Quay, P. D., S. L. King, J. Stutsman, D. O. Wilbur, L. P. Steele, I. Fung, R. H. Gammon, T. A. Brown, G. W. Farwell, P. M. Grootes et al. (1991): *Carbon isotopic composition of atmospheric CH₄: fossil and biomass burning source strengths*. Global Biogeochemical Cycles 5: 25-47.
- Quay, P. D., J. Stutsman, D. Wilbur, A. Snover, E. Dlugokencky and T. Brown (1999): *The isotopic composition of atmospheric methane*. Global Biogeochemical Cycles 13: 445-461.
- Quay, P. D., S. L. King, D. White, M. Brockington, B. Plotkin, R. Gammon, S. Gerst and J. Stutsman (2000): *Atmospheric ¹⁴CO: a tracer of OH concentration and mixing rates*. Journal of Geophysical Research 105(D12): 15147-15162.
- Raynaud, D., J.-M. Barnola, J. Chappellaz, T. Blunier, A. Indermuhle and B. Stauffer (2000): *The ice record of greenhouse gases: a view in the context of future changes*. Quaternary Science Reviews 19: 9-17.
- Reeburgh, W. S., A. I. Hirsch, F. J. Sansone, B. N. Popp and T. M. Rust (1997): *Carbon kinetic isotope effect accompanying microbial oxidation of methane in boreal forest soils*. Geochimica et Cosmochimica Acta 61(22): 4761-4767.
- Rice, A. L., A. A. Gotoh, H. O. Ajie and S. C. Tyler (2001): *High-precision continuous-flow measurement of δ³C and δD of atmospheric CH₄*. Anal. Chem. 73: 4104-4110.
- Roedel, W. (1994): *Physik unserer Umwelt - Die Atmosphäre*. Springer Verlag Berlin Heidelberg New York 2. Auflage.
- Rotty, R. M. (1987): *Estimates of seasonal variation in fossil fuel CO₂ emissions*. Tellus 39B(1/2): 184-202.
- Roulet, N. T., R. Ash and T. R. Moore (1992): *Low Boreal Wetlands as a Source of Atmospheric Methane*. Journal of Geophysical Research 97(D4): 3739-3749.
- Ruimy, A., G. Dedieu, B. Saugier (1996): *TURC: Terrestrial Uptake and Release of Carbon by vegetation, a diagnostic model of continental gross primary productivity and net primary productivity*. Global Biogeochemical Cycles 10(2): 269-285.
- Saueressig, G., P. Bergamaschi, J. Crowley, H. Fischer and G. W. Harris (1995): *Carbon kinetic isotope effect of the reaction of CH₄ with Cl atoms*. Geophysical Research Letters 22: 1225-1228.
- Saueressig, G., P. Bergamaschi, J. N. Crowley, H. Fischer and G. W. Harris (1996): *D/H kinetic isotope effect in the reaction CH₄ + Cl*. Geophysical Research Letters 23: 3619-3622.

- Saueressig, G., J. N. Crowley, P. Bergamaschi, C. Brühl, C. A. M. Brenninkmeijer and H. Fischer (2001):** *¹³C and D kinetic isotope effects in the reactions of CH₄ with O(¹D) and OH: New laboratory measurements and their implications for the isotopic composition of stratospheric methane.* Journal of Geophysical Research 106(D19): 23127-23138.
- Schmidt, M. (1999):** *Messung und Bilanzierung anthropogener Treibhausgase in Deutschland.* Dissertation, Ruprecht-Karls Universität Heidelberg.
- Schmidt, R. (2001).** *Entwicklung eines trajektoriengestützten Modells zur Bestimmung der Methanquellen der nördlichen Nordhemisphäre.* Diplomarbeit, Ruprecht-Karls Universität Heidelberg.
- Scholze, M. (2003):** *Model studies on the response of the terrestrial carbon cycle on climate change and variability.* Dissertation, Max Planck Institut für Meteorologie Hamburg.
- Seinfeld, J. H. (1986):** *Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution.* John Wiley & Sons Chichester New York Brisbane Toronto Singapore.
- Simpson, I. J., D. R. Blake and F. S. Rowland (2002):** *Implications of the recent fluctuations in the growth rate of tropospheric methane.* Geophysical Research Letters 29(10): 10.1029/2001GL014521.
- Sitch, S., B. Smith, C. Prentice, A. Arneth, A. Bondeau, W. Cramer, J. O. Kaplan, S. Levis, W. Lucht, M. T. Sykes, K. Thonicke and S. Venevsky (2003):** *Evaluation of ecosystem dynamics, plant geography and terrestrial carbon cycling in the LPJ dynamic global vegetation model.* Global Change Biology 9: 161-185.
- Snover, A. K. and P. D. Quay (2000a):** *Hydrogen and carbon kinetic isotope effects during soil uptake of atmospheric methane.* Global Biogeochemical Cycles 14: 25-39.
- Snover, A. K., P. D. Quay and W. M. Hao (2000b):** *The D/H content of methane emitted from biomass burning.* Global Biogeochemical Cycles 14(1): 11-24.
- Steele, L. P., E. J. Dlugokencky, P. M. Lang, P. P. Tans, R. C. Martin and K. A. Masarie (1992):** *Slowing down of the global accumulation of atmospheric methane during the 1980s.* Nature 358: 313-316.
- Suess, E., M. E. Torres, G. Bohrmann, R. W. Collier, J. Greinert, P. Linke, G. Rehder, A. Trehu, K. Wallmann, G. Winckler and E. Zuleger (1999):** *Gas hydrate destabilization: Enhanced dewatering, benthic material turnover and large methane plumes at the Cascadia convergent margin.* Earth and Planetary Science Letters 170: 1-15.
- Sugimoto, A. and E. Wada (1995):** *Hydrogen isotopic composition of bacterial methane: CO₂/H₂ reduction and acetate fermentation.* Geochimica Cosmochimica Acta 59(7): 1329-1337.

- Tanaka, N., Y. Xiao and A. C. Lasaga (1996):** *Ab initio study on carbon kinetic isotope effect (KIE) in the reaction of CH₄ + Cl.* Journal of Atmospheric Chemistry 23: 37-49.
- Tans, P. P. (1997):** *A note on isotopic ratios and the global atmospheric methane budget.* Global Biogeochemical Cycles 11(1): 77-81.
- Thoning, K. W., P. P. Tans and W. D. Komhyr (1989):** *Atmospheric carbon dioxide at Mauna Loa Observatory - 2. Analysis of the NOAA GMCC data, 1974-85.* Journal of Geophysical Research 94(D6): 8549-8565.
- Thornton, P. E. (1998):** *Regional Ecosystem Simulation: Combining Surface- and Satellite-Based Observations to Study Linkages between Terrestrial Energy and Mass Budgets.* Ph.D. University of Montana, Missoula.
- Tyler, S. C., P. M. Crill and G. W. Brailsford (1994):** *¹³C/¹²C fractionation of methane during oxidation in a temperate forested soil.* Geochimica et Cosmochimica Acta 58: 1625-1633.
- Veidt, C. (2002):** *Umbau und Test der Heidelberger Methan-Isotopen-Aufbereitung für die Deuterium-Analyse von Reinluftproben mit Infrarotabsorptionsspektroskopie.* Diplomarbeit, Ruprecht-Karls Universität Heidelberg.
- Wahlen, M., N. Tanaka, R. Henry, B. Deck, J. Zeglen, J. S. Vogel, J. Southon, A. Shemesh, R. Fairbanks and W. Broecker (1989a):** *Carbon-14 in methane sources and in atmospheric methane: the contribution from fossil carbon.* Science 245: 286-290.
- Wahlen, M., B. Deck, R. Henry, A. Shemesh, R. Fairbanks, W. Broecker, H. Weyer, B. Marino and J. Logan (1989b):** *Profiles of $\delta^{13}C$ and δD of CH₄ from the lower stratosphere.* Eos Trans. AGU 70(1017).
- Walter, B. P. and M. Heimann (2000):** *A process-based, climate-sensitive model to derive methane emissions from natural wetlands: Application to five wetland sites, sensitivity to model parameters, and climate.* Global Biogeochemical Cycles 14: 745-765.
- Wang, Y. and D. J. Jacob (1998):** *Anthropogenic forcing on tropospheric ozone and OH since preindustrial times.* Journal of Geophysical Research 103(D23): 31123-31135.
- Warwick, N. J., S. Bekki, K. S. Law, E. G. Nisbet and J. A. Pyle (2002):** *The impact of meteorology on the interannual growth rate of atmospheric methane.* Geophysical Research Letters 29(20): doi: 10.1029/2001GL015282.
- Whalen, S. C. and W. S. Reeburgh (1988):** *A methane flux time series for tundra environments.* Global Biogeochemical Cycles 2: 399-409.
- Whiticar, M. J., E. Faber and M. Schoell (1986):** *Biogenic methane formation in marine and freshwater environments: CO₂ reduction vs. acetate fermentation - Isotope evidence.* Geochimica et Cosmochimica Acta 50: 693-709.

- Winckler, G., W. Aeschbach-Hertig, J. Holocher, R. Kipfer, I. Levin, C. Poss, G. Rehder and E. Suess (2002):** *Noble Gases and radiocarbon in natural gas hydrates from Hydrate Ridge*. *Geophysical Research Letters* 29(10): 63/1-63/4.
- Worthy, D. E. J., N. B. A. Trivett, J. F. Hopper, J. W. Bottenheim and I. Levin (1994):** *Analysis of long-range transport events at Alert, Northwest Territories, during the Polar Sunrise Experiment*. *Journal of Geophysical Research* 99(D12): 25329-25344.
- Worthy, D. E. J., N. B. A. Trivett and C. Blanchette (1999a):** *Alert Climatology*. In: Canadian Baseline Program Summary of Progress to 1998.
- Worthy, D. E. J. and M. K. Ernst (1999b):** *In Situ CH₄ Measurements at Alert*. In: Canadian Baseline Program Summary of Progress to 1998.
- Worthy, D. E. J., I. Levin, J. F. Hopper and N. B. A. Trivett (2000):** *Evidence for a link between climate change and northern wetlands methane emissions*. *Journal of Geophysical Research* 105(D3): 4031-4038.
- Worthy, D. E. J. (2003):** *Can a decrease in fossil fuel production in the Former Soviet Union be seen in the continuous Methane record at Alert, Canada?* In: Canadian Baseline Program Summary of Progress to 2002.
- Xiao, Y., N. Tanaka and A. C. Lasaga (1993):** *An evaluation of hydrogen kinetic isotope effect in the reaction of CH₄ with OH free radical (abstract)*. *Eos Trans., AGU* 74(16): Spring Meet. Suppl., 71.
- Zeng, Y. and P. K. Hopke (1989):** *A study of the sources of acid precipitation in Ontario, Canada*. *Atmospheric Environment* 23: 1499-1509.

Danksagung

Die letzte Seite einer solchen Arbeit ist erfahrungsgemäß oft die erste, die aufgeschlagen wird. Denn dort stehen all diejenigen, die zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben, und denen damit ein herzliches DANKE gebührt! Danke an

Frau Priv.-Doz. Dr. Ingeborg Levin, die mir die Möglichkeit gab, diese Arbeit durchzuführen; für ein stets (nicht nur wissenschaftlich) offenes Ohr und die sich daraus ergebenden Diskussionen, und für das entgegen gebrachte Vertrauen auch bei längeren laborseitigen Durststrecken.

Herrn Prof. Dr. Till Kirsten, für die Übernahme des Korreferats.

Herrn Priv.-Doz. Dr. Thomas Röckmann, für die Bereitschaft der Übernahme des Korreferats und v.a. für die Möglichkeit, am TDLAS messen zu können, und alle Unterstützung hierbei.

die DFG, die das Projekt im Rahmen des koordinierten Programms „Antarktisforschung und vergleichende Messungen in der Arktis“ finanziert hat.

die Mitarbeiterinnen und Mitarbeiter im Labor; sie haben durch ein freundschaftliches Arbeitsklima sehr geholfen, die Irrungen und Wirrungen des Laborlebens zu versüßen:

Renate, die ich in ihrem wöchentlichen Dreikampf „HP-GC, SF6-GC und MIAA“ am allerliebsten in der letztgenannten Disziplin gesehen habe.

Christel, für die gute Zusammenarbeit an der GC-Tankfront und v.a. für die fachfrouliche Messung aller Massenspektrometer-Proben.

Cora, für ihre tolle Arbeit an der MIAA und insbesondere am TDLAS, während ihrer Diplomarbeit und auch danach.

alle, die sonst im Lauf der Zeit Frondienste an der MIAA geleistet haben: Susanne, Andrej und Anna.

Ulli, für die gute Zusammenarbeit im Labor, die Begutachtung der Einleitung und natürlich für all den leckeren Kuchen, die Schokolade und die Erdbeeren.

Karsten, für seine pfiffigen Ideen, Einwände und Fragen.

alle ehemaligen Mitstreiter der Gruppe (Hartwig, Regina, Werner, Jens, Stefan, Edith).

an die Pariser Exil-Heidelberger:

Martina, für die gute dienstliche Zusammenarbeit, für die Freundschaft, die daraus hervor ging und für eine der wichtigsten Weisheiten, die sie mich gelehrt hat.

Tobias, der emsig an der Synthese der beiden Boxmodelle gearbeitet hat, für die Zeiten seiner Heidelberg-Aufenthalte und das gute Gefühl, nicht alleine zu sein.

Matthias, der es doch vorher geschafft hat, für die Nase für gute Restaurants in Frankreich und die ihm eigene frische und aufmunternde Art.

Norbert, Ex-Zimmerkollege, für seine spontanen und kurzweiligen Besuche in Heidelberg.

alle jetzigen und ehemaligen Zimmerkollegen, für die gute Atmosphäre in 316.

alle Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern der Verwaltung, des Sekretariats, der Feinmechanik-, Elektronik- und Glasbläser-Werkstatt, sowie des ^{14}C -Labors, für die kompetente und oft unkomplizierte Hilfe in allen Fragen.

Thomas Marik, für die gute Zusammenarbeit zu MPI-Zeiten, für die Einweisung in Boscage 8 und v.a. für seine bereitwillige Hilfestellung bei der Inbetriebnahme des TDLAS.

Uwe, für die kritische Einschätzung der Einleitung.

Gisela Winckler, für die Möglichkeit, Gashydrat-Proben an ihren „Düppen“ zu messen.

die Arbeitsgruppe von Thomas Röckmann, MPI für Kernphysik, Heidelberg, für die Unterstützung bei den Arbeiten am TDLAS.

alle, die mir ihre Daten für OTTER bereitgestellt haben:

Galina Churkina und Christian Roedenbeck, MPI für Biogeochemie, Jena, für die BIOME-BGC-Daten.

Marko Scholze, MPI für Meteorologie, Hamburg, und Stephen Sitch, PIK Potsdam, für die LPJ-Daten.

Manuel Gloor, MPI für Biogeochemie, Jena, und Roland Draxler, NOAA, Boulder, USA, für die HYSPLIT-Trajektorien.

above all Doug Worthy, for all his support, for the great time I had in Toronto and at Alert – scientific and private, for his good ideas and comments and for the 10 days trajectories. Sorry, Doug, for writing my thesis not in English.

the staff of the GGML (Bob, Senen, Michele, Renata, Andrew) and the Alert Observatory (Vivek, Adam, John), for all their aid.

Louise, Cassandra, Stephanie and Jonathan, for the very enjoyable non-scientific time in Toronto.

Roberta Flack und Teresa Salgueiro, für die Nervennahrung.

meine Eltern, für das stete Vertrauen in all meine Entscheidungen und Pläne und deren Unterstützung.

Doro, für das wachsame Auge der Geisteswissenschaftlerin, für das verständnisvolle Auge der Mitfühlenden und für das liebevolle Auge der Partnerin, vielen lieben Dank.



Danke!