

Max-Planck-Institut für Biogeochemie

Friedrich-Schiller-Universität Jena

Chemisch-Geowissenschaftliche Fakultät

Institut für Geowissenschaften

Bachelorarbeit BBGW 6.2

# Untersuchung von gelösten CO2- und CH4-Konzentrationen in Grund- und Oberflächenwasser in einem Permafrostgebiet Nordostsibiriens

Bachelorarbeit zur Erlangung des akademischen Grades

Bachelor of Science (B.Sc.)

Im Studiengang Biogeowissenschaften

Vorgelegt von: Linus Silvester Schauer

Geb. am 05.04.1995 in München

Erstgutacher: Dr. Anke Hildebrandt

Zweitgutachter: Dr. Mathias Göckede

Abgabe: Jena, den 28.08.2017

### Danksagung

Ich möchte mich recht herzlich bei meiner Betreuerin Sandra Bölck für die tolle Zusammenarbeit und bei meinen Gutachtern Dr. Anke Hildebrandt und Dr. Mathias Göckede für Ihre Hilfe bedanken.

Für die erfolgreiche Feldarbeit möchte ich allen Mitarbeitern der Northeast Science Station und Megan Behnke danken.

Die Kapitel 2 und 3 dieser Bachelorarbeit basieren auf dem Projektmodulbericht BBGW6.3.2

# Inhalt

i.	Abbildungsverzeichnisiii							
ii.	Tabellenverzeichnisiv							
iii.	Anhangsverzeichnisiv							
iv.	Abl	cürzu	ingsverzeichnis	v				
1.	Abs	stract	t	1				
2.	Ein	leitu	ng	2				
3.	Mat	terial	und Methoden	4				
3	.1.	Unt	ersuchungsstandort	4				
3	.2.	Mes	ssprinzip	8				
	3.2.1.	A	analyse von gelöstem CO <sub>2</sub> und CH <sub>4</sub> mittels Headspace-Methode	8				
	3.2.	2.	Funktionsweise des Analysators	8				
	3.2.	3.	Theoretische Grundlagen	9				
3	.3.	Dur	chführung der Feldarbeit	. 12				
3	.4.	Aus	swertung der Daten	. 14				
4.	Erg	ebnis	sse	. 16				
4	.1.	Übe	erprüfung des Messverfahrens	.16				
	4.1.	1.	Tageszeitlicher Einfluss	. 16				
	4.1.	2.	Überprüfung der Sensitivität des Messverfahrens	. 19				
4	.2.	Kor	nzentration an gelöstem CO <sub>2</sub> und CH <sub>4</sub> in Grund- und Oberflächenwasser	. 22				
	4.2.	1.	Räumliche Betrachtung durch Zeitstabilität	. 22				
	4.2.	2.	Räumliche Betrachtung durch Interpolation des 06.07.2017	. 24				
4	.3.	Ver	gleich der zeitlichen Entwicklung trockener, feuchter und nasser Standorte	. 26				
5.	5. Diskussion							
5	5.1. Überprüfung des Messverfahrens							
5	.1.1.	Т	ageszeitlicher Einfluss	. 31				

	5.1.2.	Überprüfung der Sensitivität des Messverfahrens	32		
5	5.2. Ko	nzentration an gelöstem CO2 und CH4 in Grund- und Oberflächenwasser	34		
	5.2.1.	Räumliche Betrachtung durch Zeitstabilität	34		
	5.2.2.	Räumliche Betrachtung durch Interpolation des 06.07.2017	37		
5	5.3. Vei	rgleich der zeitlichen Entwicklung trockener, feuchter und nasser Standorte	37		
6.	Schluss	folgerung	39		
7.	Literatu	rverzeichnis	40		
8.	Anhang	ç	a		
v.	Eidesstattliche Erklärungvi				

### i. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 5: Links oben: Standort P-09 zwischen Büscheln von Carex appendiculata. Rechts oben: Wasserentnahme mit der Schöpfvorrichtung und Befüllen eines braunen Glases. Unten: Analyseaufbau mit dem Analysator, Laptop und einem Probenglas vor der Hütte bei Standort P-04. Quelle: Boelck und Schauer; 201714

Abbildung 6: Tageszeitlicher Verlauf der Konzentration an gelöstem CO <sub>2</sub> am 29.06.2017 und am 16.07.2017	7. Es
wurden die fünf Standorte PR-09, W-1, D-2, P-13 und P-11 je fünfmal beprobt	17

Abbildung 10: Konzentration an gelöstem CO<sub>2</sub> bei 0,05 L, 0,1 L, 0,15 L, 0,2 L und 0,25 L Wasservolumen. ..... 21 Abbildung 11: Konzentration an gelöstem CH<sub>4</sub> bei 0,05 L, 0,1 L, 0,15 L, 0,2 L und 0,25 L Wasservolumen. ..... 22

Abbildung 14: Wasserstand des Standorts W-1 am Wehr im Messzeitraum vom 22.06.2017 bis zum 25.07.2017 inm über NN.25

Abbildung 15:Die Interpolation zeigt die Konzentration an gelöstem CO<sub>2</sub> an 33 Standorten am 06.07.2017. Quelle:

Linus Schauer 2017	
Abbildung 16: Die Interpolation zeigt die Konzentration an gelöstem CH <sub>4</sub> an 33 Stand	orten am 06.07.2017.
Quelle: Linus Schauer 2017	
Abbildung 17: Zeitliche Entwicklung des Median und der unteren und oberen Quartile	der Konzentration an
gelöstem CO2 von trockenen und feuchten Standorten.	
Abbildung 18: Zeitliche Entwicklung des Median und der unteren und oberen Quartile	der Kombination aus
feuchten und trockenen Standorten und der nassen Standorte bei CO2	
Abbildung 19: Zeitliche Entwicklung des Median und der unteren und oberen Quartile	der Kombination aus
feuchten und trockenen Standorten und der nassen Standorte, wobei Pr-09 und PR-03 ex	tra betrachtet werden.
Abbildung 20: Zeitliche Entwicklung des Median und der unteren und oberen Quartile	der Konzentration an
gelöstem CH4 von trockenen und feuchten Standorten.	
Abbildung 21: Zeitliche Entwicklung des Median und der unteren und oberen Quartile	der Kombination aus
feuchten und trockenen Standorten und der nassen Standorte bei CH4	
Abbildung 22: Zeitliche Entwicklung des Median und der unteren und oberen Quartile	der Kombination aus
feuchten und trockenen Standorten und der nassen Standorte, wobei Pr-09 und PR-03 ex	tra betrachtet werden.

# ii. Tabellenverzeichnis

Tabelle 1 Vergleich der Berechnungsmethoden für gelöstes CH4 in Wasser	. 12
Tabelle 2 Auflistung der beprobten Standorte bei einem "kleinen" und einen "großen" Probetag	. 12
Tabelle 3 Auflistung des Datums und der Größe der Beprobungen	. 12
Tabelle 4: Einteilung der Standorte nach trockenen, feuchten und nassen Bedingungen	. 15

# iii. Anhangsverzeichnis

Anhang 1: Konzentration an gelöstem CO <sub>2</sub> in Abhängigkeit der Schüttelzeit am 20.07.2017 an Standort P-05 a
Anhang 2: Konzentration an gelöstem CH <sub>4</sub> in Abhängigkeit der Schüttelzeit am 20.07.2017 an Standort P-05 a
Anhang 3: Konzentration an gelöstem CO <sub>2</sub> in Abhängigkeit verschiedener Wasservolumen am 21.07.2017 bei Standort P-11
Anhang 4: Konzentration an gelöstem CO <sub>2</sub> in Abhängigkeit verschiedener Wasservolumen am 21.07.2017 bei Standort P-11
Anhang 5: Die Interpolation zeigt die Konzentration an gelöstem CO <sub>2</sub> an 33 Standorten am 09.07.2017. Quelle: Linus Schauer 2017c
Anhang 6: Die Interpolation zeigt die Konzentration an gelöstem CH <sub>4</sub> an 33 Standorten am 09.07.2017. Quelle: Linus Schauer 2017c

Anhang 7: Die Interpolation zeigt die Konzentration an gelöstem CO <sub>2</sub> an 33 Standorten am 18.07.2017. Quel	le:
Linus Schauer 2017	. d
Anhang 8: Die Interpolation zeigt die Konzentration an gelöstem CH <sub>4</sub> an 33 Standorten am 18.07.2017. Quel	lle:
Linus Schauer 2017	. d

### Abkürzungsverzeichnis

p <sub>total</sub> [atm]	Gesamtdruck
p <sub>i</sub> [atm]	Partialdruck der Komponente i
p <sub>C_H</sub> [atm]	Partialdruck einer Kohlenstoffverbindung im Headspace
x <sub>G(C_H)</sub> [atm]	Stoffmengenanteil einer Kohlenstoffverbindung im Headspace
p <sub>Luft_total</sub> [atm]	Gesamtdruck der Luft
n <sub>C_H</sub> [mol]	Stoffmenge einer Kohlenstoffverbindung im Headspace
n <sub>Luft_Gesamt</sub> [mol]	Stoffmenge der Luft
n <sub>CO2_Gesamt</sub> [mol]	Stoffmenge des ursprünglichen CO2 im Wasser
n <sub>CO2_H</sub> [mol]	Stoffmenge des CO <sub>2</sub> im Headspace
n <sub>CO2_aq</sub> [mol]	Stoffmenge des CO <sub>2</sub> im Wasser
$V_{aq}[1]$	Volumen des Wassers
$c_{CO2\_Gesamt} \left[\frac{mol}{l}\right]$	Konzentration des ursprünglichen CO2 im Wasser
V <sub>H</sub> [1]	Volumen des Headspace
р <sub>СО2_Н</sub> [Ра]	Partialdruck des CO <sub>2</sub> im Headspace
$R \left[\frac{1 \cdot Pa}{K \cdot mol}\right] oder \left[\frac{1 \cdot atm}{mol \cdot K}\right]$	Universelle Gaskonstante
T [K]	Temperatur des Wassers zur Messzeit
$\mathrm{H}^{\Theta} \left[\frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{m}^{3} \cdot \mathrm{Pa}}\right]$	Henry-Konstante unter Normalbedingungen
$\mathrm{H}^{\mathrm{cp}}\left[\frac{\mathrm{mol}}{\mathrm{m}^{3}\cdot\mathrm{Pa}}\right]$	Henry-Konstante
$c_{CO2_aq} \left[\frac{mol}{m^3_{aq}}\right]$	Konzentration des CO <sub>2</sub> im Wasser im Gleichgewicht
H(T) $\left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \cdot \text{Pa}}\right]$	Temperaturabhängige Henry-Konstante
$\frac{-\Delta_{sol} \cdot H}{R}$ [K]	Stoffspezifische Konstante (Sander, 2015)
β	Bunsen-Koeffizient
$C_{CH4\_Gesamt}$	Konzentration des ursprünglichen CH4 im Wasser
А	Extinktion durch den gesuchten Stoff
$I_0$	Intensität des einfallenden Lichtes
$I_{T}$	Intensität des transmittierten Lichtes
3	dekadischer Extinktionskoeffizient
$C\left[\frac{mol}{l}\right]$	Konzentration des Stoffes
d [m]	Durchstrahlte Strecke
δ	Normierungsfaktor
K <sub>TS</sub>	Konzentration an einem bestimmten Standort und einem bestimmten Tag
$M_{T}$	Median aller Messungen eines Tages

#### 1. Abstract

Climate change in the northern hemisphere will be amplified by a factor of 1,5 to 4,5 compared to the global mean warming. This will induce the melting of permafrost and the microbial breakdown of organic matter, which leads to the release of the greenhouse gases carbon dioxide and methane, creating a feedback. As a consequence ice wedges will melt increasing runoff and as a consequence drain lowland tundra and alter the water balance. In this study the effect of dryer conditions is investigated by measuring dissolved CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> concentrations at a drainage- and a control-site. The measuring technique by headspace analysis was tested for sensitivity. Dryer conditions are expected to lead to an increase of CO<sub>2</sub>- and decrease of CH<sub>4</sub>-concentrations, by elevating soil temperature and creating aerobic conditions. There was a big spatial variability comparing wet and dry locations and within the drainage- and the control-site. A few locations underlie different processes than expected. The cause for these different patterns could not be resolved and should be investigated in future research.

### 2. Einleitung

Das natürliche Gleichgewicht der Systeme auf der Erde wird seit der Industrialisierung durch anthropogene Treibhausgase stark verändert. Die natürliche Klimavariabilität, die durch äußere Antriebe wie Erdbahnparameter, solare Aktivität und Vulkanismus und die innere Dynamik der Erde gesteuert ist, wird durch die veränderte Strahlungsbilanz aus dem Gleichgewicht gebracht. Durch die erhöhten Konzentrationen an klimarelevanten Gasen in der Atmosphäre, wie Kohlenstoffdioxid (CO<sub>2</sub>) und Methan (CH<sub>4</sub>), kommt es zu einer vermehrten Rückstrahlung der langwelligen Strahlung der Erde und so zu einer Erwärmung des Klimas. In den Jahren 1880 bis 2012 ist die durchschnittliche globale Temperatur über Wasser und Land um 0,85°C gestiegen (IPCC, 2013).

In den hohen nördlichen Breiten kommt es durch positive Rückkopplungen zu einer 1,5- bis 4,5-fachen Erwärmung im Vergleich zu den globalen Werten (Holland & Bitz, 2003). Eine erhöhte Energieaufnahme durch eine niedrigere Albedo nach einem Schmelzen der Gletscher und des See-Eises führt zu wärmeren Luft- und Wassertemperaturen. Diese führen wiederum zu einer vermehrten Wolkenbildung welche verhindert, dass Wärme und langwellige Strahlung aus der Atmosphäre entweichen (Holland & Bitz, 2003). Als Folge hatten in der Arktis die Jahre 2005, 2007, 2010 und 2011 jeweils die wärmsten Durchschnittstemperaturen von April bis September seit dem Jahr 1400. Dies zeigt die große Relevanz eines guten Verständnisses der Rolle der Arktis im Klimasystem der Erde.

Permafrost spielt in diesem System als weltweit größter Kohlenstoffspeicher mit etwa 1700 Pg C, was dem doppelten Wert des atmosphärischen Kohlenstoffs entspricht, entsprechend eine bedeutende Rolle (Ciais et al., 2013). Permafrost wird als "Boden, Sediment oder Gestein, welches in unterschiedlicher Mächtigkeit und Tiefe unter der Erdoberfläche mindestens zwei Jahre ununterbrochen Temperaturen unter dem Gefrierpunkt aufweist" bezeichnet (Martin & Eiblmaier, 2005). Durch das Auftauen des organischen Anteils könnte es bis 2100 zu einer Ausgasung von 37 – 174 Pg C kommen, was von der Größenordnung den Emissionen der Landnutzungsänderungen entsprechen würde (Schuur et al., 2015). 2,3% werden hiervon als Methan in die Atmosphäre gelangen, was einem "Warming potential" von 35-48% der gesamten Kohlenstoffausgasung entspricht. Insgesamt sind 5-15% des gesamten Kohlenstoffs im Permafrost gefährdet, abgebaut zu werden und als Treibhausgase das Klima weiter zu erwärmen (Schuur et al., 2015).

In der Vergangenheit agierten Permafrostgebiete als Senke im globalen Kohlenstoffkreislauf. Das damals vorherrschende Ökosystem der Mammutsteppe war von Grasland und großen Herbivoren dominiert. Nach der Extinktion eines Großteils der Megafauna durch intensive Bejagung durch den modernen Menschen und wärmeren und feuchteren klimatischen Bedingungen nach dem Ende der letzten Eiszeit vor etwa 10.000 Jahren verwandelte sich die Landschaft zu einer nasseren, von Moos und Seen dominierten Landschaft (Zimov, 2005). Laut Liljedahl et al. (2016) kommt es nun zu einer weiteren

Umformung der periglazialen Landschaft. Polygonmusterböden, die durch die Formung von Eiskeilen über lange Zeiträume entstehen und in denen sich durch den fehlenden vertikalen Abfluss Wasser angesammelt hat, drainieren im Rahmen des Klimawandels. Hierbei sinken die erhöhten Ränder der tiefliegenden Polygone durch Schmelzen der darunter gelegenen Eiskeile ein und das sich darin befindende Wasser fließt durch ein Netzwerk verbundener Kanäle ab (Liljedahl et al., 2016)(vgl. Abb. 1).



Abbildung 1: Schema der Folgen eines Tauens der Eiskeile; Durch das Schmelzen der Eiskeile werden Tiefliegende Polygone (links) durch nicht verbundene Kanäle ersetzt. Daraus entstehen Hochgelegene Polygone (Mitte). Durch das Verbinden der Kanäle entsteht ein effektives Entwässerungsnetz (rechts). Quelle: Liljedahl et al. (2016)

Durch diese Änderung der Landschaft und des Wasserhaushalts verändern sich die Lebensbedingungen für Vegetation und Mikroorganismen, was weitreichende Folgen für das Ökosystem haben kann. Da 16% der Fläche des Permafrosts von aquatischen Systemen bedeckt ist (Vonk et al., 2015), zeigt sich die Bedeutung dieses Wandels für die gesamten Prozesse in dieser Gegend. Um diese Veränderung zu untersuchen, wurde 2004 ein Drainagegraben geschaffen, der trockenere Bedingungen simulieren soll.

Als Ziel dieser Bachelorarbeit soll untersucht werden, inwiefern der Klimawandel und die daraus resultierende Veränderung der Morphologie der Landschaft den Kohlenstoffkreislauf verändert. Dafür werden CO<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub>-Konzentrationen in Oberflächen- und Grundwasser an einer drainierten Testfläche und einer Referenzfläche in Nordost Sibirien gemessen und verglichen. Dabei wird die zeitliche Entwicklung über den Monat Juli und die räumliche Varianz in den Testfeldern betrachtet. Für die Messungen wird die Sensitivität eines Headspace-Messverfahrens untersucht und weiterentwickelt. Außerdem soll die Frage nach der zukünftigen Rolle des Permafrosts und möglichen Rückkopplungen auf das Klimasystem geklärt werden.

Es werden folgende Arbeitshypothesen aufgestellt:

- a) Bei trockenen Standorten sind die Konzentrationen an gelöstem CH<sub>4</sub> geringer als bei nassen Standorten, da der Prozess der Methanogenese vor allem unter nassen anaeroben Bedingungen geschieht. Trockene Bedingungen führen zum Abbau von CH<sub>4</sub> durch methanotrophe Bakterien in höher gelegenen Bodenschichten (DelSontro et al., 2016).
- b) Unter trockeneren Bedingungen kommt es zu höheren CO<sub>2</sub> Konzentrationen, da die Wärmekapazität und Wärmeleitfähigkeit geringer ist und durch aerobe, wärmere Bedingungen die Produktivität der Mikroorganismen steigt (Kwon et al., 2016).

### 3. Material und Methoden

### 3.1. Untersuchungsstandort

Das Untersuchungsgebiet ist Teil der Überschwemmungsebene des Kolyma-Flusses in der Sakha-Republik im Nordosten Sibiriens. Der Kolyma-Fluss ist die größte arktische Wasserscheide auf kontinuierlichem Permafrost mit einem Einzugsgebiet von 650 000 km<sup>2</sup> (Denfeld et al., 2013). 150 km südlich des Nordpolarmeeres gelegen, herrscht ein kontinentales Klima mit kalten Wintern und trockenen, warmen Sommern (Corradi et al., 2005). Die durchschnittliche Monatstemperatur variierte im Zeitraum von 1960-2013 von -33°C im Januar bis +13°C im Juli, wobei die Jahresmitteltemperatur -11°C war (Kwon et al., 2016). Die jährliche Niederschlagsmenge ist mit 197 mm gering, wobei die Hälfte im Winter als Schnee fällt, der im späten Mai bis frühen Juni schmilzt und zu Überschwemmungen führt (Kwon et al., 2016). Die Landschaft ist durch aus Eiskeilen entstandene Polygone mit einem Durchmesser von 20m geprägt, wobei durch Schmelzen der Eiskeile Thermokarstseen entstehen, die sich durch weiteres Schmelzen ausdehnen und nach Durchbrechen der Flussbank drainieren. Die Topographie ist sehr flach und schon geringe Erhebungen führen aufgrund von unterschiedlicher Wasserverfügbarkeit zu einer Veränderung der Vegetation. Man bezeichnet dieses Ökosystem als "wet tussock tundra". Der Permafrost hat einen sehr hohen organischen Anteil und wird als "Yedoma" bezeichnet (Denfeld et al., 2013).

Das Untersuchungsgebiet befindet sich westlich des Flusses Ambolikha, einem Nebenarm des Kolyma, südlich der Siedlung Chersky (vgl. Abb. 3). Hier lagert eine 15-20 cm dicke Torfschicht aus totem pflanzlichem Material über alluvial abgelagerten Silt (Kwon et al., 2016). Die Vegetation besteht aus Büscheln von *Carex appendiculata*, einer Seggen-Art, die 15-18% der Fläche bedeckt und auf Sockeln von 12-40 cm Höhe über der organischen

Torfschicht mit einer Gesamthöhe von 40-50 cm wächst (Corradi et al., 2005). Zwischen den Sockeln findet man *Potentilla palustsris*, das Sumpf-Blutauge und *Eriophorum angustifolium*, das Schmalblättrige Wollgras (vgl. Abb. 2). Während das schmalblättrige Wollgras an feuchten Standorten dominant ist, wird es unter trockeneren Bedingungen durch *Carex appendiculata* und Büsche verdrängt (Kwon et al., 2016). Die Tauschicht hatte im August 2002 eine Tiefe von 45-50 cm, wobei durch periodische Überflutungen 1 mm Silt pro Jahr abgelagert wird (Corradi et al., 2005). Um eine trockenere Umgebung zu simulieren wurde im späten Sommer 2004 mittels Bulldozer eine Drainage von 3 m Breite und 200 m Durchmesser gegraben, die in den Ambolikha fließt (Merbold et al., 2009).



Abbildung 2: Schema der Vegetation im Bereich der Drainagetestfläche. Carex appendiculata (T) wechselt sich mit Potentilla palustsris und Eriophorum angustifolium (IT) ab. Quelle: Corradi et al. (2005)



Abbildung 3: Lage der Testfelder in der Nähe des Ambolikha südlich der Siedlung Cherskii. Quelle: Denfeld et al. (2013)

Die Referenztestfläche befindet sich nordöstlich der drainierten Testfläche (vgl. Abb. 4). Auf der drainierten Fläche sind 18 Standorte vorhanden. Außerdem gibt es sechs Standorte im Drainagegraben und einen im Fluss Ambolikha. Auf der Referenztestfläche sind zehn Standorte vorhanden. Für die Auswertung wird zwischen Standorten innerhalb ("D-IN") und Standorten außerhalb des Drainagegrabens ("D-OUT") unterschieden, da die Signatur des Wassers verschieden ist. Weitere Wassertypen sind das Oberflächenwasser des Drainagegrabens ("OW") und die Standorte der Referenztestfläche ("CNTRL"). Durch die Aufteilung der Standorte in vier "Wassertypen" soll die Vergleichbarkeit von Standorten mit verschiedenen Behandlungen und Umwelteinflüssen gewährleistet werden.



Abbildung 4: Übersichtskarte der Testflächen mit Einfärbung der vier Wassertypen. Es wird für die Auswertung zwischen Standorten innerhalb ("D-IN") und Standorten außerhalb des Drainagegrabens unterschieden("D-OUT"), sowie zwischen Wasser des Drainagegrabens ("OW") und den Standorten der Referenztestfläche ("CNTRL"). Quelle: Linus Schauer 2017

#### 3.2. Messprinzip

#### 3.2.1. Analyse von gelöstem CO<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub> mittels Headspace-Methode

In arktischen Regionen sind Flüsse und Kanäle oft um ein Vielfaches der atmosphärischen Konzentration von  $CO_2$  und  $CH_4$  gesättigt, da biotische Aktivität und das Auflösen von Karbonaten zu einer Freisetzung von  $CO_2$  und  $CH_4$  führen können und kinetische Beschränkungen im Gasaustausch einen schnellen Ausgleich unterbinden (Hope et al., 1995). Um  $CO_2$  und  $CH_4$ -Gehalte in organikreichen Flüssen und Seen zu messen, entwickelten Hope et al. (1995) eine Headspace-Methode, bei der eine Wasserprobe genommen wird und durch Schütteln ein Gleichgewicht zwischen Wasser- und Gasphase hergestellt wird. Durch Henry's Gesetz, das das Verhältnis der Konzentrationen im Wasser zu dem Partialdruck des Gases in der Luft beschreibt, kann die ursprüngliche Konzentration an gelöstem  $CO_2$  und  $CH_4$  im Wasser errechnet werden.

#### 3.2.2. Funktionsweise des Analysators

Nachdem das Gleichgewicht zwischen den Phasen hergestellt wurde, kann durch einen Analysator die Konzentration des Gases in der Gasphase bestimmt werden. Die Analyse erfolgt mit dem "Los Gatos Research Ultra Portable Greenhouse Gas Analyser (LGR UGGA)", wobei die Messmethode auf der "Laser Absorption Spectroscopy (LAS)" basiert (Los Gatos Research Inc, 2017a). Hierbei wird die Transmission des Analyten, die durch Absorption und Streuung verursacht wird, gemessen. Die Grundlage für diese Methode ist das *Lambert-Beersche Gesetz*, das die Abschwächung der Intensität eines Lichtstrahls durch eine absorbierende Substanz beschreibt (Mayerhöfer et al., 2016).

Lambert-Beersches  

$$A = -\lg\left(\frac{I_T}{I_0}\right) = \varepsilon \cdot c \cdot d \tag{1}$$

*A* ist die Extinktion,  $I_0$  ist die Intensität des einfallenden Lichtes,  $I_T$  die Intensität des transmittierten Lichtes,  $\varepsilon$  der dekadische Extinktionskoeffizient, c die Konzentration und d die durchstrahlte Strecke. Um das Signal-Rausch-Verhältnis zu verbessern, wird bei dem "LGR UGGA" die Weglänge, die das Licht zurücklegen muss, verlängert. Dies geschieht durch optische Resonatoren mit einer Reflektivität von 99,99% zwischen denen der Lichtstrahl reflektiert wird (Los Gatos Research Inc, 2017b).

Es handelt sich um ein "Closed Loop System", was bedeutet, dass der Output als Input dient und garantiert, dass kein Analyt verloren gehen kann. Dies stellt neben der unmittelbaren Durchführbarkeit einen großen Vorteil dieser Messmethode dar. Zur Berechnung des ursprünglichen Gehalts wird außerdem die Wassertemperatur gemessen, da die Henry-Konstante temperaturabhängig ist. Die Konzentration von CO<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub> wird als "parts per million (ppm)" ausgegeben.

#### 3.2.3. Theoretische Grundlagen

Die Konzentration in Flüssig- und Gasphase hängt von dem Volumen der Probe, dem Volumen des Kopfraums, der Temperatur und dem Druck ab (Hope et al., 1995). Der Analysator misst den Stoffmengenanteil  $x_{G(C,H)}$  [ppm] des zu untersuchenden Gases, "C\_H" im Headspace. Dieser muss bezüglich des Dampfdrucks des Wassers und des CO<sub>2</sub>- und des CH<sub>4</sub>-Gehaltes der Luft korrigiert werden. Der Wasserdampfgehalt wird automatisch korrigiert, während dies bei den CO<sub>2</sub>- und des CH<sub>4</sub>-Gehalten der Luft manuell geschieht. Da es sich bei den untersuchten Wasserproben um Mehrkomponentensysteme handelt, kann *Dalton's Gesetz* verwendet werden, um die Partialdrücke der einzelnen Gase im Kopfraum zu errechnen (Feigl, 1974). Dieses besagt, dass der Gesamtdruck  $p_{total}$  [atm] einer idealen Gasmischung sich aus der Summe der Partialdrücke  $p_i$  [atm] aller Komponenten i zusammensetzt.

$$\begin{array}{l} \text{Dalton's} \\ \text{Gesetz} \end{array} \qquad \qquad p_{total} = \sum p_i \tag{2}$$

Durch das "ideale Gasgesetz" leitet sich ab, dass der Partialdruck  $p_{C_{-H}}$  [atm] sich aus dem Produkt des Stoffmengenanteils  $x_{G(C_{-H})}$  und des Gesamtdrucks  $p_{Luft\_total}$  [atm] zusammensetzt. Der Stoffmengenanteil kann als Quotient der Stoffmengen  $n_{C_{-H}}$  und  $n_{Luft\_Gesamt}$  [mol] geschrieben werden. Es wird angenommen, dass der Luftdruck  $p_{Luft\_total}$  1 atm oder 101325 Pa entspricht.

$$p_{C_{-H}} = p_{Luft\_total} \cdot x_{G(C_{-H})} = p_{total} \cdot \frac{n_{C_{-H}}}{n_{Luft\_Gesamt}}$$
(3)

#### Berechnung der Konzentration an gelöstem CO<sub>2</sub> im Wasser

Die ursprüngliche Stoffmenge des gelösten CO<sub>2</sub> im Wasser,  $n_{CO2\_Gesamt}$  [mol], setzt sich nach Einstellen des Gleichgewichts aus der Stoffmenge im Kopfraum  $n_{CO2\_H}$  [mol] und der Stoffmenge im Wasser  $n_{CO2\_aq}$  [mol] zusammen (Hope et al., 1995).

$$n_{\text{CO2}\_Gesamt} = n_{\text{CO2}\_aq} + n_{\text{CO2}\_H} \tag{4}$$

Die gesamte Stoffmenge des CO<sub>2</sub> bezogen auf das Probenvolumen  $V_{aq}$  [1] ergibt die ursprüngliche Stoffkonzentration  $c_{CO2\_Gesamt}$  [ $\frac{mol}{l}$ ] der Probe (Hope et al., 1995).

C<sub>CO2\_Gesamt</sub>

(5)

$$=\frac{n_{\rm CO2\_Gesamt}}{V_{aq}}$$

Um die Stoffmenge  $n_{CO2_H}$  im Headspace zu errechnen, kann das "ideale Gasgesetz" verwendet werden. Hierbei ist  $V_H$  [l] das Headspacevolumen,  $p_{CO2_H}$  [Pa] der Partialdruck des CO<sub>2</sub> im Headspace,  $R\left[\frac{l \cdot Pa}{K \cdot mol}\right]$  die universelle Gaskonstante und T [K] die Temperatur (Dickson et al., 2007).

Berechnung der  
Stoffmenge im Headspace 
$$n_{CO2_{-H}} = \frac{V_H \cdot p_{CO2_{-H}}}{R \cdot T}$$
 (6)

Die Proportionalität der Konzentration in der Flüssigphase und dem Partialdruck in der Gasphase wird durch *Henry's Gesetz* beschrieben, wobei die Henry-Konstante, unter Normalbedingungen als  $H^{\Theta}\left[\frac{mol}{m^{3} \cdot Pa}\right]$  geschrieben, als Proportionalitätsfaktor dient. Es gilt bei einem konstanten Druck von 101 325 *Pa* und einer Temperatur von 298,15 K. Es gibt verschiedene Möglichkeiten die Henry-Konstante darzustellen, wobei in dieser Arbeit das Löslichkeitsprodukt der Stoffmengenkonzentration  $H^{cp}\left[\frac{mol}{m^{3} \cdot Pa}\right]$  verwendet wird, die definiert ist als Quotient aus Konzentration in aquatischer Phase  $c_{CO2\_aq}\left[\frac{mol}{m^{3}_{aq}}\right]$  und Partialdruck  $p_{CO2\_H}$  [Pa] (Sander, 2015).

Henry's Gesetz 
$$H^{cp} \stackrel{\text{\tiny def}}{=} \frac{c_{CO2\_aq}}{p_{CO2\_H}}$$
(7)

Da die Henry-Konstante temperaturabhängig ist, muss sie der Temperatur des Wassers angepasst werden, wobei  $H^{\Theta}$  und  $\frac{-\Delta_{sol} \cdot H}{R}$  in Sander (2015) tabelliert sind und H(T) die Henry-Konstante bei Temperatur T[K] darstellt (Sander, 2015).

Temperaturabhängige  
Henry-Konstante 
$$H(T) = H^{\Theta} \cdot e^{\frac{-\Delta_{sol} \cdot H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^{\Theta}}\right)}$$
(8)

Die Umstellung von Henry's Gesetz nach  $c_{CO2\_aq}$   $[\frac{mol}{m^3}]$  und Multiplikation mit  $10^{-3}$  hat zur Folge, dass man die Konzentration der aquatischen Phase in  $[\frac{mol}{L}]$  bei Temperatur *T* [K] erhält.

$$c_{CO2\_aq} = H(T) \cdot p_{CO2\_H} \cdot 10^{-3}$$
(9)

Um die im Wasser enthaltene Stoffmenge  $n_{CO2\_aq}$  [mol] zu erhalten, muss die Konzentration  $c_{CO2\_aq}$  [ $\frac{mol}{l}$ ] mit dem Volumen der Wasserprobe  $V_{aq}$  [l] multipliziert werden.

$$n_{CO2\_aq} = c_{CO2\_aq} \cdot V_{aq} \tag{10}$$

Durch Addition der Teilstoffmengen in Gleichung (3) kann durch Gleichung (4) die ursprüngliche Konzentration der Wasserprobe errechnet werden.

#### Berechnung der Konzentration an gelöstem CH4 im Wasser

Zur Berechnung von CH<sub>4</sub> kann die gleiche Methode wie bei CO<sub>2</sub> angewendet werden. Hierbei müssen lediglich die Werte von  $H^{\Theta}$  und  $\frac{-\Delta_{sol} \cdot H}{R}$  für Methan verwendet werden, die in Sander (2015) tabelliert sind.

Johnson et al. (1990) entwickelten ebenfalls eine Methode zur Messung von Methan durch ein Headspace-Verfahren. Sie basiert ebenfalls auf der Addition der Teilstoffmengen, bezieht jedoch zusätzlich den Bunsen-Koeffizienten ein. Dieser errechnet sich nach Weiss (1970), wobei  $A_{1-3}$  und  $B_{1-3}$  Konstanten sind und die Salinität  $S(\%_0)$  als Null angenommen wird (Wiesenburg & Guinasso, 1979).

Bunsen-  

$$\ln \beta = \ln A_1 + A_2 \cdot \left(\frac{100}{T}\right) + A_3 \cdot \ln\left(\frac{T}{100}\right) +$$
Löslichkeitskoeffizient  

$$S(\%_0) \left[ B_1 + B_2 \cdot \left(\frac{T}{100}\right) + B_3 \cdot \left(\frac{T}{100}\right)^2 \right]$$
(11)

Durch Umstellungen ergibt sich für die ursprüngliche Konzentration folgender Zusammenhang mit der Gaskonstante  $R \left[\frac{l \cdot atm}{mol \cdot K}\right]$ .

Ursprüngliche 
$$c_{CH4\_Gesamt} = \left(\frac{p_{CH4\_H}}{R \cdot T}\right) \cdot \left(\left(\frac{\beta}{22,356}\right) \cdot R \cdot T\right)$$
  
Konzentration  $+ \frac{V_H}{V_{aq}}$ 
  
(1990)
  
(12)

Die Ergebnisse der zwei verschiedenen Berechnungsmethoden unterscheiden sich nur gering, was an folgendem Beispiel gezeigt werden soll. Bei einem angenommenen Wert von 10 ppm ergeben sich folgende Konzentrationen:

Tabelle 1 Vergleich der Berec	nungsmethoden für	r gelöstes CH4	in Wasser!
-------------------------------	-------------------	----------------	------------

Berechnung nach Johnson et al. (1990)	28,2 μg/l
Berechnung wie bei CO <sub>2</sub> beschrieben	28,2 μg/l

Um eine einheitliche Berechnung zu gewährleisten, wird in den weiteren Berechnungen die Methode wie bei CO<sub>2</sub> beschrieben angewandt.

### 3.3. Durchführung der Feldarbeit

Die Feldarbeit wurde im Zeitraum vom 22.06.2017 bis zum 25.07.2017 durchgeführt. Die Standorte P-3 und P-14 hatten ab dem 06.07.2017 für eine Probennahme zu wenig Wasser. An sieben Tagen wurde eine "Normale" Beprobung durchgeführt, an drei Tagen eine "Große". Im Folgenden sind alle Standorte aufgelistet, wobei die gelb eingefärbten Standorte bei einer "großen" Beprobung zusätzlich beprobt wurden.

Tabelle 2 Auflistung der beprobten Standorte bei einem "kleinen" und einen "großen" Probetag

	D-1	D-2	D-3	D-4	W-1	0-1	A-1	PR-01	PR-03	PR-09	P-01
"Normal"	P-04	P-08	P-09	P-13	P-15	P-18	P-11	P-05	P-16	PR-6	PR- 10
"Groß"	P-02	P-06	P-07	P-10	P-12	P-17	PR-2	PR-4	PR-5	PR-7	PR-8

Tabelle 3 Auflistung des Datums und der Größe der Beprobungen

 
 Datum (Jahr 2017)
 22.06.
 25.06.
 30.06.
 04.07.
 06.07.
 09.07.
 14.07.
 18.07.
 22.07.
 25.07.

 Groß/Klein normal normal normal normal Groß
 Groß
 normal Groß
 Groß
 normal Groß
 normal normal normal

Für die Wasserentnahme wurden Schöpfvorrichtungen, die aus einer Stange mit einem Behältnis am Ende bestehen, benutzt (vgl. Abb. 5). Am Anfang wurde dreimal Wasser ausgeschöpft, um sicherzustellen, dass die Wassersäule gut durchmischt ist und frisches Wasser nachfließen kann. Anschließend wurden Messzylinder und Probenglas zweimal ausgespült, bevor 100 ml Wasser eingefüllt wurden. Des Weiteren wurde ein braunes Glasbehältnis befüllt, in dem anschließend die Temperatur mit der Sonde "YSI Professional Plus Multiparameter Instrument" bestimmt wurde. Vor der Messung wurde das Probenglas zweischen zwei und acht Minuten geschüttelt. Der Anschluss an das "LGR UGGA" erfolgte mit zwei Schraubverschlüssen, wobei ein Schlauch über eine Wasserfalle und einen Luftfilter zum "Inlet" des "LGR UGGA" führte. Nach der Analyse wird die Luft über das

"Outlet" wieder in das Probenglas geleitet (vgl. Abb. 5).

Für die Tests des tageszeitlichen Verlaufs der Konzentrationen an gelösten Gasen wurden die fünf Standorte W-1, D-2, PR-9, P-11 und P-13 fünfmal im Tagesverlauf beprobt. Die Standorte wurden gewählt, um einen Vertreter jeden Wassertyps zu erhalten.

Die Tests zu Sensivität wurden am 20.07.2017 und am 21.07.2017 durchgeführt. An den Standorten P-5 und P-17 wurden fünf verschiedene Schüttelzeiten bei 1 Minute, 2 Minuten, 5 Minuten, 8 Minuten und 15 Minuten getestet. Bei der Wasserentnahme wurde hierbei ein 500 ml Kolben befüllt und anschließend auf fünf Messgläser zu je 100 ml aufgeteilt. Die Schüttelzeit wurde mit einer Stoppuhr überprüft. Es wurden jeweils drei Wiederholungen durchgeführt. An den Standorten P-10 und P-11 wurden bei den fünf verschiedenen Volumina 50 ml, 100 ml, 150 ml, 200 ml und 250 ml getestet. In diesem Fall ist der 500 ml Messzylinder zweimal befüllt worden, um das benötigte Wasservolumen zu erreichen. Die Schüttelzeit betrugt bei allen Messungen im Durchschnitt 5 Minuten. An Standort P-10 wurden zwei Wiederholungen, an Standort P-11 drei Wiederholungen durchgeführt.



Abbildung 5: Links oben: Standort P-09 zwischen Büscheln von Carex appendiculata. Rechts oben: Wasserentnahme mit der Schöpfvorrichtung und Befüllen eines braunen Glases. Unten: Analyseaufbau mit dem Analysator, Laptop und einem Probenglas vor der Hütte bei Standort P-04. Quelle: Boelck und Schauer; 2017

3.4. Auswertung der Daten

Die Berechnung der Konzentration erfolgte wie in Punkt 2.2.3 aufgeführt in Excel. Die Analyse der Daten erfolgte mit der Statistiksoftware R (R Development Core Team, 2010). Für die Grafiken zur Zeitstabilität wurden die Messungen jedes Standorts über den Median aller Messungen des Beprobungstages nach Wullaert et al. (2009) normiert.

Normierung der  
Konzentrationen 
$$\delta = \frac{(K_{TS} - M_T)}{M_T}$$
 (13)

Hierbei ist  $\delta$  der Normierungsfaktor,  $K_{TS}$  ist die Konzentration an einem bestimmten Standort und einem bestimmten Tag und  $M_T$  ist der Median aller Messungen des bestimmten Tages. Für die Darstellung wurden alle Standorte aufsteigend dem Median nach geordnet und in vier verschiedene Farben, die jeweils einem Wassertyp entsprechen, eingefärbt.

Für den Vergleich von nassen, trockenen und feuchten Standorten wurde der Median aller Standorte einer Gruppe, sowie die unteren und oberen Quartile berechnet und über die Zeit aufgetragen. Die Einteilung der trockenen, feuchten und nassen Standorte für die Auswertung erfolgte durch Erfahrungswerte während der Feldarbeit. Hierbei bedeutet trocken nicht, dass kein Wasser vorzufinden war, sondern, dass die obere Schicht trocken war.

Tabelle 4: Einteilung der Standorte nach trockenen, feuchten und nassen Bedingungen

Trocken	Feucht	Nass
P-15	P-11	PR-09
P-16	P-08	PR-03
P-04	P-05	P-01
PR-06	P-13	P-09
	P-18	PR-01
		PR-10

Die Interpolation erfolgte durch "ArcMap" durch die Methode "Inverse Distance Weighting". Hierbei wurde ein variabler Radius mit einer Zahl von 12 Nachbarn gewählt.

### 4. Ergebnisse

#### 4.1. Überprüfung des Messverfahrens

#### 4.1.1. Tageszeitlicher Einfluss

Die Messungen zum tageszeitlichen Verlauf der Konzentration an gelöstem CO<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub> fanden am 29.06.2017 zwischen 12:18 Uhr und 17:37 Uhr und am 16.07.2017 zwischen 11:53 Uhr und 16:23 Uhr statt. Die Messreihe stellt sich pro Standort aus fünf Messungen zusammen. Hierbei ist PR-9 vom Wassertyp "CNTRL", P-13 "D-OUT", P-11 "D-IN" und W-1 und D-2 entsprechen dem Wassertyp "OW".

Die höchsten Konzentrationen an gelöstem CO<sub>2</sub> weist an beiden Tagen Standort PR-9 auf, am 29.06.2017 mit einer Konzentration von 17 mg/l um 12:18 Uhr und einer Konzentration von 24 mg/l am Ende des Tages (vgl. Abb. 6). Am 16.07 beträgt die Konzentration am Anfang des Messtages 32 mg/l und steigt am Ende auf 36 mg/l. Wie alle Standorte hat auch P-13 am 29.06.2017 eine niedrigere Konzentration als am 16.07.2017. Die erste Messung um 13:05 Uhr am 29.06.2017 ist mit 10 mg/l höher als die letzte Messung mit 8 mg/l um 17:11 Uhr. Am 16.07.2017 kehrt sich dieser Trend um, wobei die Konzentration von 22 mg/l auf 25 mg/l steigt. P-11 weist am 29.06.2017 etwas höhere Konzentrationen auf als P-13, wobei die Messung um 16:17 Uhr von diesem Trend abweicht. Betrachtet man nur die erste und die letzte Messung, bleibt die Konzentration konstant bei 10 mg/l. Am 16.07.2017 ist die Konzentration von P-11 geringer als die von P-13, weist aber ebenfalls keine Änderung im Tagesverlauf auf und stagniert bei 13 mg/l. Die Standorte der Drainage, W-1 und D-2, haben die geringsten Konzentrationen an gelöstem CO<sub>2</sub>, wobei Standort D-2 mit 3 mg/l am Anfang und am Ende des Messtages keine Veränderung aufweist. Die Konzentration am 16.07.2017 ist mit 4 mg/l etwas höher und weist geringe Änderungen im Tagesverlauf auf. W-1 hat am 29.06.2017 eine Konzentration von 2 mg/l mit keiner Veränderung und am 16.07.2017 eine leichte Abnahme der Konzentration von 3 mg/l am Anfang zu 2 mg/l am Ende des Messtages.



Tageszeitliche Variation der Konzentration an gelöstem CO2

Abbildung 6: Tageszeitlicher Verlauf der Konzentration an gelöstem  $CO_2$  am 29.06.2017 und am 16.07.2017. Es wurden die fünf Standorte PR-09, W-1, D-2, P-13 und P-11 je fünfmal beprobt.

Die Konzentration von CH<sub>4</sub> ist logarithmisch aufgetragen, da PR-09 mit minimal 2421 µg/l am 29.06 um 12:18 Uhr sehr viel höhere Konzentrationen aufweist als die anderen Standorte (vgl. Abb. 7). Der Wert steigt von 2421 µg/l auf 3071 µg/l bei der letzten Messung. Am 16.07 ist die Konzentration mit einem Anfangswert von 3709 µg/l höher als am 29.06.2017, nähert sich am Ende des Tages mit 3463 µg/l jedoch an. Die Konzentration bei Standort P-13 steigt am 29.06.2017 von 57 µg/l auf 91 µg/l. Am 16.07.2017 ist die Konzentration mit 153 µg/l höher und steigt auf 234 µg/l. Die Konzentration bei P-11 beträgt am 29.06.2017 mit 128 µg/l am Anfang und 168 µg/l am Ende des Messtages, was einer Zunahme um 31,3% entspricht, geringere Konzentrationen als P-13. Dies ändert sich am 16.07.2017, wo P-11 mit 117 µg/l am Anfang des Messtages geringere Konzentrationen aufweist, im weiteren Tagesverlauf auf 225 µg/l steigt. Bei den Standorten der Drainage zeigen sich verschiedene Trends im Verlauf des Tages. Hierbei hat W-1 höhere Konzentrationen, und nicht D-2 wie bei den CO<sub>2</sub>-Messungen. Am 29.06.2017 kommt es bei W-1 zu einer Zunahme von 14 µg/l

auf 22  $\mu$ g/l und am 16.07 zu einer Abnahme von 40  $\mu$ g/l auf 11  $\mu$ g/l. D-2 hat am Beginn des Messtages am 29.06 geringe Konzentrationen von 2 µg/l die bei Messung vier auf 6 µg/l steigt. Diese Zunahme der Konzentration an gelöstem CH4 findet zeitgleich mit der Abnahme der Konzentration an gelöstem CO2 statt. Am Ende fällt die Konzentration wieder etwas über 2 µg/l ab. Am 16.07 zeigt sich wie bei W-1 eine Abnahme der Konzentration von  $13 \,\mu g/l$  auf  $3 \,\mu g/.$ 



Tageszeitliche Variation der Konzentration an gelöstem CH4

Abbildung 7: Tageszeitlicher Verlauf der Konzentration an gelöstem CH4 am 29.06.2017 und am 16.07.2017. Es wurden die fünf Standorte PR-09, W-1, D-2, P-13 und P-11 je fünfmal beprobt.

#### 4.1.2. Überprüfung der Sensitivität des Messverfahrens

4.1.2.1. Einfluss der Schüttelzeit

In Abbildung 8 sind drei Wiederholungen einer Messreihe mit fünf verschiedenen Schüttelzeiten, die 1, 2, 5, 8, und 15 Minuten betragen, zu sehen. Der Standort der Messung ist P-17. Die Messungen von Wiederholung 1 fand am 21.07.2017 zwischen 12:18 Uhr und 12:56 Uhr statt und hat einen Mittelwert von 21 mg/l. Die Konzentration an gelöstem CO<sub>2</sub> ist bei Minute 1 mit 17 mg/l am geringsten. Die Konzentration steigt mit zunehmender Schüttelzeit auf 22 mg/l bei 8 Minuten. Der Mittelwert von Wiederholung 2, die von 14:52 Uhr bis 15:26 Uhr gemessen wurde, ist mit 23 mg/l höher als bei Wiederholung 1. Der Verlauf der beiden Wiederholungen ähnelt sich jedoch stark. Wiederholung 3 ist zwischen 16:33 Uhr und 17:14 Uhr gemessen und hat einen Mittelwert von 27 mg/l. Der Verlauf ähnelt Wiederholung 1 und 2. Zu beachten ist, dass Wiederholung 3 bei 8 Minuten ein Leck hatte und deshalb der Wert von Minute 15 übernommen wurde. Eine weitere Testreihe zu der Schüttelzeit ist im Anhang angefügt (vgl. Anhang 1/2).





Abbildung 8:Konzentration an gelöstem CO<sub>2</sub> bei den fünf verschiedenen Schüttelzeiten 1, 2, 5, 8 und 15 Minuten. Es wurden drei Wiederholungen durchgeführt.

Die Messungen der drei Wiederholungen für CH<sub>4</sub> fanden zum gleichen Zeitpunkt wie die Messung der Konzentration an gelöstem CO<sub>2</sub> statt. Die Konzentration an gelöstem CH<sub>4</sub> ist bei Wiederholung 1 mit 3018 µg/l bei Minute 1 am niedrigsten und erreicht bei Minute 2 einen Wert von 3418 µg/l, der bei weiterer Erhöhung der Schüttelzeit auf 3524 µg/l steigt und danach stagniert (vgl. Abb. 9). Gleiches gilt für Wiederholung 2, bei der die Konzentration an gelöstem CH<sub>4</sub> bei Minute 1 mit 3711 µg/l am geringsten ist und ab Minute 2 um einen Mittelwert von 3948 µg/l Wert schwankt. Wiederholung 3 folgt dem selben Muster, mit einer Konzentration von 4510 µg/l bei Minute 1 und einem Maximum von 4906 µg/l bei Minute 15. Wie bei CO<sub>2</sub> steigt mit jeder weiteren Wiederholung die durchschnittliche Konzentration.



Schüttelzeit Standort P-17 21.07.2017

Abbildung 9: Konzentration an gelöstem CH4 bei den fünf verschiedenen Schüttelzeiten 1, 2, 5, 8 und 15 Minuten. Es wurden drei Wiederholungen durchgeführt.

#### 4.1.2.2. Einfluss des Wasservolumens

Die Konzentration in Abhängigkeit des Wasservolumens ist am 20.07.2017 an Standort P-10 in zwei Wiederholungen gemessen worden (vgl. Abb. 10). Wiederholung 1 wurde zwischen 12:10 Uhr und 12:39 Uhr gemessen. Das Volumen betrug 50 ml, 100 ml, 150 ml 200 ml und 250 ml. Bei Wiederholung 1 ist die Konzentration an gelöstem  $CO_2$  mit 10 mg/l bei 50 ml und 100 ml am höchsten. Die Konzentration sinkt bei 150 ml Wasservolumen auf 9 mg/l und bei 200 ml und 250 ml auf 8 mg/l. Die Konzentration an gelöstem  $CO_2$  ist bei Wiederholung 2 mit durchschnittlich 9 mg/l sehr ähnlich wie bei Wiederholung 1. Bei 150 ml fällt die Konzentration auf 8 mg/l und steigt anschließend leicht an.



CO2-Konzentration am Standort P-10 20.07.2017; Wasservolumen

Abbildung 10: Konzentration an gelöstem CO<sub>2</sub> bei 0,05 L, 0,1 L, 0,15 L, 0,2 L und 0,25 L Wasservolumen.

Die Messungen der Konzentration an gelöstem CH<sub>4</sub> fanden zu den gleichen Zeitpunkten statt wie die Messungen des CO<sub>2</sub>. Der Verlauf der Kurven ähnelt sich, wobei Wiederholung 2 bei 50 ml mit 305  $\mu$ g/l eine höhere Konzentration aufweist als Wiederholung 1 mit 298  $\mu$ g/l (vgl. Abb. 11). Bei beiden Wiederholungen sinkt die Konzentration bis zu einem Volumen von 200 ml, bei Wiederholung 1 auf 223  $\mu$ g/l und bei Wiederholung 2 auf 222  $\mu$ g/l. Die Konzentration bei 250 ml ähnelt der bei 200 ml.



CH4-Konzentration am Standort P-10 20.07.2017; Wasservolumen

Abbildung 11: Konzentration an gelöstem CH4 bei 0,05 L, 0,1 L, 0,15 L, 0,2 L und 0,25 L Wasservolumen.

#### 4.2. Konzentration an gelöstem CO<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub> in Grund- und Oberflächenwasser

#### 4.2.1. Räumliche Betrachtung durch Zeitstabilität

In Abbildung 12 zur Zeitstabilität sind 22 Standorte in Bezug zu ihrer normierten Konzentration an gelöstem CO<sub>2</sub> aufgetragen und nach ihrem Median aufsteigend geordnet. Es sind vier Gruppen eingefärbt, die jeweils einen unterschiedlichen Wassertyp darstellen. Im niedrigeren Bereich sind mit Ausnahme von Standort PR-10 vor allem Standorte des Wassertyps "OW" zu finden. Im mittleren Bereich sind ausschließlich Standorte mit Suprapermafrost-Grundwasser zu finden, zu denen die Wassertypen "CNTRL", "D-IN" und "D-OUT" zählen. Hierbei sind die Standorte P-01, P-09 und P-08 des Wassertyps "D-OUT" ansteigend angeordnet. Die trockenen Standorte P-15 und PR-06 weisen ähnliche Konzentrationen auf. Im oberen Bereich haben die Standorte eine größere Varianz der Konzentration, was an den größeren unteren und oberen Quartile zu erkennen ist. Die höchsten Konzentrationen haben die Standorte vom Wassertyp "CNTRL", PR-03 und PR-04



Abbildung 12: Dargestellt sind 22 Standorte, die an 10 Tagen beprobt wurden und deren Konzentration an gelöstem CO2 jeweils über den Median des Beprobungstages normiert wurde. Die Standorte sind nach steigendem Median angeordnet und dem Wassertyp entsprechend eingefärbt.

Abbildung 13 zur Zeitstabilität zeigt die normierten Konzentration an gelöstem CH<sub>4</sub> von 22 Standorten und dem Median aufsteigend geordnet. Wie bei der Grafik zu CO<sub>2</sub> sind vier Gruppen eingefärbt, die jeweils einen Wassertyp darstellen. Im unteren Bereich, finden sich Standorte des Wassertyps "OW" und einzelne Standorte anderer Wassertypen, wie PR-10 und P-16. Im mittlerem Bereich zwischen P-15 und P-11 befinden wie bei CO<sub>2</sub> Standorte der drei Wassertypen "D-IN", "D-OUT" und "CNTRL". Ab Standort P-04 kommt es zu einem starken Anstieg, wobei nasse Standorte des Wassertyps "CNTRL" die drei höchsten Konzentrationen aufweisen.



Abbildung 13: Dargestellt sind 22 Standorte, die an 10 Tagen beprobt wurden und deren Konzentration an gelöstem CH4 jeweils über den Median des Beprobungstages normiert wurde. Die Standorte sind nach steigendem Median angeordnet und dem Wassertyp entsprechend eingefärbt.

#### 4.2.2. Räumliche Betrachtung durch Interpolation des 06.07.2017

Die Interpolationen sollen eine visuelle Darstellung der räumlichen Verteilung der Konzentrationen geben. Dargestellt ist der "große" Messtag am 06.07.2017, der ausgewählt wurde, da am diesen Tag der Abfluss abflacht und entsprechend davon auszugehen ist, dass trockene Standorte drainiert sind. Dies ist am Wasserstand des Wehrs zu sehen, durch das das Wasser Richtung Ambolikha oberirdisch transportiert wird (vgl. Abb. 14). Die Interpolation in Abbildung 16 zeigt die Konzentration an gelöstem CO<sub>2</sub>. Auf der Referenztestfläche im Nordosten sind die Standorte PR-09 und PR-03 mit sehr hohen Konzentrationen bis 40 mg/l zu erkennen. Sie sind umgeben von Standorten mit Konzentrationen von unter 10 mg/l, was die große räumliche Heterogenität verdeutlicht. Die Standorte der Drainage-Testfläche haben die höchsten Konzentrationen im Bereich des Standorts P-17 innerhalb des Drainagegrabens und bei Standort P-12 außerhalb des Drainagegrabens. Im nordwestlich außerhalb des Grabens weisen die Standorte P-01 und P-

02 geringere Konzentrationen auf, als die westlich des Grabens gelegenen Standorte P-09 und P-10. Im östlichen Teil innerhalb des Grabens finden sich die Standorte P-05, P-11 und P-16 mit den niedrigsten Konzentrationen. Die Standorte P-07 und P-08 im Süden weisen ähnliche Konzentrationen auf der Standort P-06 innerhalb des Grabens und P-13 auf der anderen Seite der Verbindung zwischen Graben und Ambolikha.



Abbildung 14: Wasserstand des Standorts W-1 am Wehr im Messzeitraum vom 22.06.2017 bis zum 25.07.2017 in m über NN.



Abbildung 15:Die Interpolation zeigt die Konzentration an gelöstem CO<sub>2</sub> an 33 Standorten am 06.07.2017. Quelle: Linus Schauer 2017

Abbildung 15 zeigt den gleichen Messtag für die Konzentration an gelöstem CH<sub>4</sub>. Auch hier zeigt sich auf der Referenztestfläche eine große Heterogenität, wobei die Standorte PR-09 und PR-03 im Gegensatz zu den anderen Standorten sehr hohe Konzentrationen aufweisen. Außerdem zeigt sich der starke Unterschied zwischen PR-09 und PR-10 auf einer kleinen Fläche. Auf der Drainage-Testfläche hat wie bei CO<sub>2</sub> P-17 die höchsten Konzentrationen innerhalb des Drainagegrabens. Im östlichen und nordöstlichen Bereich sind die Konzentrationen sehr viel niedriger. Lediglich P-06 im Süden und P-04 in der Nähe der Hütte weisen höhere Konzentrationen auf. Nördlich der Verbindung zwischen Drainage und Ambolikha sind bei Standort P-12 und P-13 ebenfalls hohe Konzentrationen vorhanden.



Abbildung 16: Die Interpolation zeigt die Konzentration an gelöstem CH<sub>4</sub> an 33 Standorten am 06.07.2017. Quelle: Linus Schauer 2017

## 4.3. Vergleich der zeitlichen Entwicklung trockener, feuchter und nasser Standorte

In Abbildung 17 ist der zeitliche Verlauf des Median aller trockenen und aller feuchten Standorte mit oberen und unteren Quartil dargestellt. Bei den feuchten Standorten steigt der Median über die Zeit von 8 mg/l am 22.06.2017 auf 28 mg/l am 25.07.2017 an, wobei die untere und obere Quartile sich ab dem 06.07.2017 stärker vom Median unterscheiden. Die trockenen Standorte zeigen bis zum 06.07.2017 einen ähnlichen Verlauf sinken dann aber

bis zum 18.07.2017 auf 8 mg/l ab, woraufhin ein starker Anstieg auf 26 mg/l folgt. Nach diesem Anstieg haben feuchte und trockene Standorte eine sehr ähnliche Konzentration von etwa 26 mg/l bei trockenen und 28 mg/l bei feuchten Standorten.



CO2: Trockene und Feuchte Standorte im Verlauf der Zeit

Abbildung 17: Zeitliche Entwicklung des Median und der unteren und oberen Quartile der Konzentration an gelöstem CO<sub>2</sub> von trockenen und feuchten Standorten.

In Abbildung 18 sind alle nassen Standorte und eine Kombination der feuchten und trockenen Standorte aufgetragen. Hierbei sind generell höhere Konzentrationen bei den trockenen und feuchten Standorten als bei den nassen Standorten zu sehen. Außerdem ist ab dem 18.07.2017 wieder ein Anstieg der Konzentration zu erkennen. Die oberen Quartile der nassen Standorte haben den Verlauf mit der höchsten Konzentration. Die unteren Quartile der nassen Standorte ähneln dem Median. Dieser steigt vom 22.06.2017 von 6 mg/l auf 11 mg/l am 22.07.2017 und sinkt daraufhin auf 9 mg/l am 25.07.2017. Durch Herausnehmen der Standorte PR-09 und PR-03 aus den nassen Standorten, sind die Quartile der nassen Standorte kleiner (vgl. Abb. 19).



CO2: Nasse und Trockene+Feuchte Standorte im Verlauf der Zeit

Abbildung 18: Zeitliche Entwicklung des Median und der unteren und oberen Quartile der Kombination aus feuchten und trockenen Standorten und der nassen Standorte bei CO<sub>2</sub>.



CO2: Trockene und Feuchte Standorte im Verlauf der Zeit

Abbildung 19: Zeitliche Entwicklung des Median und der unteren und oberen Quartile der Kombination aus feuchten und trockenen Standorten und der nassen Standorte, wobei Pr-09 und PR-03 extra betrachtet werden.

In Abbildung 20 ist der zeitliche Verlauf der Konzentration an gelöstem CH<sub>4</sub> zu sehen. Hierbei sind sowohl bei trockenen als auch bei feuchten Standorten am 22.06.2017 sehr geringe Konzentrationen von 35  $\mu$ g/l bei trockenen und 86  $\mu$ g/l bei feuchten Standorten zu sehen. Dieser Trend setzt sich mit Ausnahme des 06.07.2017 fort, an dem der Median der feuchten Standorte auf 267  $\mu$ g/l steigt, anschließend aber wieder auf 82  $\mu$ g/l absinkt. Ab dem 14.07.2017 kommt es bei den feuchten Standorten zu einem leichten Anstieg auf 636  $\mu$ g/l am 25.07.2017. Die trockenen Standorte erfahren ab dem 18.07.2017 einen sehr viel stärkeren Anstieg auf 2289  $\mu$ g/l am 25.07.2017, wobei auch untere und obere Quartile sich stärker vom Median unterscheiden.



#### CH4: Trockene und Feuchte Standorte im Verlauf der Zeit

Abbildung 20: Zeitliche Entwicklung des Median und der unteren und oberen Quartile der Konzentration an gelöstem CH<sub>4</sub> von trockenen und feuchten Standorten.

In Abbildung 21 sind die nassen Standorte und die Kombination der feuchten und trockenen Standorte aufgetragen. Bei den trockenen und feuchten Standorten zeigt sich bis zum 14.07.2017 eine sehr geringe Konzentration, die am 25.07.2017 auf 473  $\mu$ g/l ansteigt. Die nassen Standorte zeigen von Anfang an höhere Werte im Bereich von 375  $\mu$ g/l am 22.06.2017 bis zu 456  $\mu$ g/l am 22.07.2017, die im Laufe des Monats ähnlich bleiben und am 25.07.2017 auf 124  $\mu$ g/l absinken. Die oberen Quartile steigen im Gegensatz dazu von 873  $\mu$ g/l am 22.06.2017 auf 2245  $\mu$ g/l am 22.07.2017 au und folgen dann der Senkung des Median am 25.07.2017 auf 1602  $\mu$ g/l.



CH4: Nasse und Trockene+Feuchte Standorte im Verlauf der Zeit

Abbildung 21: Zeitliche Entwicklung des Median und der unteren und oberen Quartile der Kombination aus feuchten und trockenen Standorten und der nassen Standorte bei CH4.



CO2: Trockene und Feuchte Standorte im Verlauf der Zeit

Abbildung 22: Zeitliche Entwicklung des Median und der unteren und oberen Quartile der Kombination aus feuchten und trockenen Standorten und der nassen Standorte, wobei Pr-09 und PR-03 extra betrachtet werden.

#### 5. Diskussion

#### 5.1. Überprüfung des Messverfahrens

5.1.1. Tageszeitlicher Einfluss

Die in den Ergebnissen dargestellten Abweichungen der Konzentrationen können durch verschiedene Faktoren hervorgerufen werden (vgl. Abb. 6). Eine Möglichkeit sind Messfehler, wie eine unterschiedliche Wasserentnahme und daraus folgend ein verschieden langer Kontakt zu Atmosphäre oder undichte Schläuche oder Deckel. Ein weiterer Grund könnte eine Veränderung der Temperatur des Bodens und des Wassers im Laufe des Tages sein, wodurch es zu einer veränderten Aktivität der Mikroorganismen und einer Veränderung der Löslichkeit der Gase kommt (Billett & Moore, 2008). Die Veränderung der Löslichkeit der Gase hat bei Veränderungen der Temperatur des Wassers von durchschnittlich 2,25°C jedoch nur geringe Einflüsse auf die Gesamtkonzentration. Eine solche Erwärmung führt zu einer geringeren Löslichkeit von CH<sub>4</sub>, was eine Verringerung der Konzentration um  $<25 \ \mu g/l$  bedeutet. Bei Standorten mit geringeren Konzentrationen fällt diese Veränderung noch kleiner aus. Bei CO<sub>2</sub> beträgt die Verringerung maximal 0,3 Entsprechend kann dies nicht der alleinige Grund für die Veränderung der mg/l. Konzentration sein. Durch die Erwärmung könnte es außerdem zu einer Erhöhung der Respiration der Wurzeln kommen (Merbold et al., 2009). Um die Stärke von diesem Einfluss zu klären, wären jedoch weitere Untersuchungen nötig. Ein weiterer Grund für eine schrittweise Erhöhung mit jeder weiteren Wasserentnahme könnte eine Veränderung der Zusammensetzung des Wassers sein. Hierbei könnte Wasser mit höheren Konzentrationen aus dem umliegenden Boden nachfließen. Das Wasser im Piezometerrohr befindet sich im Austausch mit der Atmosphäre, wodurch Gase entweichen können. Im Porenwasser des umliegenden Bodens akkumuliert sich aufgrund von höheren Partialdrücken Gas im Wasser (Hope et al., 1995). Bei normalen Messtagen soll eine Entnahme von dem stehenden Wasser durch Abschöpfen und anschließendem Nachfließen des Porenwassers verhindert werden. Allerdings könnte der Einfluss des stehenden Wassers bei den ersten Messungen überwiegen. Auch bei der Messung zur Schüttelzeit ist eine Erhöhung der Konzentration mit jeder weiteren Wasserentnahme zu sehen (vgl. Abb. 8/9). Da bei diesem Test >500 ml Wasser entnommen wurde, könnte es ein, dass viel Wasser höherer Konzentration aus dem Porenraum des umgebenden Bodens nachgeflossen ist. Bei den Standorten W-1 und D-2 des Wassertyps "OW" kommt es im Gegensatz zu den anderen Wassertypen zu keiner großen Änderung der Konzentration. Durch Ausgasung in die Luft kann es zu Veränderungen der Konzentration kommen, da dieser Vorgang von der Windstärke abhängt (Denfeld et al., 2013). Auch die Primärproduktion der Wasserpflanzen hat einen wichtigen Einfluss auf die Konzentration an gelöstem CO<sub>2</sub> im Oberflächenwasser (Dinsmore et al., 2009).

Die Konzentrationen an gelöstem CH4 weisen innerhalb der Messungen und zwischen

beiden Messtagen ebenfalls Veränderungen im Tagesverlauf auf (vgl. Abb. 7). Bei den Standorten mit Suprapermafrost-Grundwasser könnte eine mögliche Erklärung für die Veränderungen der Konzentration sein, dass CH<sub>4</sub> eine geringe Löslichkeit hat und es im Piezometerrohr zu einer schnellen Entgasung aus dem stehenden Wasser kommt (Dinsmore et al., 2009). Ein Grund für eine Zunahme der Konzentration könnte sein, dass die oxidative Bodenschicht durch das Aerenchym von Pflanzen übersprungen wird und sich so im Laufe des Tages anreichert (Whalen, 2005). Außerdem ist wie bei den CO<sub>2</sub>-Messungen ein Einfluss durch höher konzentriertes Porenwasser aus dem umgebenden Boden möglich. Bei Standorten des Wassertyps "OW" kam es an am 29.06.2017 zu einer Zunahme um durchschnittlich 34,5%, am 16.07.2017 zu einer Abnahme um 74,0% (vgl. Abb. 7). Ein tageszeitlicher Einfluss bei Oberflächenwasser ist bekannt (Dinsmore et al., 2009), der Grund hierfür ist jedoch noch nicht eindeutig geklärt. Ein möglicher Faktor ist wie bei CO<sub>2</sub> der Einfluss des Windes (Dinsmore et al., 2009). Das Wehr (W-1) hat höhere Konzentrationen an CH4 als D-2, was an den Bauarbeiten liegen könnte, die dort durchgeführt wurden. Dabei ist das Sediment oft aufgewirbelt worden, wodurch es zu "Ebullition" und einer Freisetzung von CH<sub>4</sub> aus den anaeroben Bereichen gekommen sein könnte.

Abschließend lässt sich sagen, dass Trends vorhanden sein könnten, die Ursache für diese jedoch nicht zweifelsfrei zu klären ist und weitere Untersuchungen nötig sind. Bei Standorten mit ähnlichen Konzentrationen, wie P-11 und P-13, kann sich dies auf die Vergleichbarkeit auswirken. Bei CO<sub>2</sub> kommt es bei P-11 und P-13 beispielsweise zu einer Überschneidung der Konzentrationen ab 15:00 Uhr. Dadurch kann an einem normalen Messtag, an dem nur eine Messung durchgeführt wird, keine eindeutige Aussage getroffen werden, ob P-11 oder P-13 die höhere Konzentration hat (vgl. Abb. 6). Das Gleiche gilt bei CH<sub>4</sub> (vgl. Abb. 7), was in der weiteren Interpretation berücksichtigt werden muss.

#### 5.1.2. Überprüfung der Sensitivität des Messverfahrens

#### 5.1.2.1. Einfluss der Schüttelzeit

Bei einer Schüttelzeit von einer Minute ist bei CO<sub>2</sub>-Messungen im Durchschnitt 81% der Konzentration erreicht, die bei 15 Minuten erzielt wurde (vgl. Abb. 8). Der Grund hierfür ist, dass kein Gleichgewicht zwischen Wasser- und Gasphase erreicht wurde, was auf ein zu kurzes Schütteln zurückzuführen ist. Dies widerspricht Hope et al. (1995), die davon ausgehen, dass eine Minute Schüttelzeit ausreicht, wobei hier mit kleineren Wasser- und Headspacevolumen gearbeitet wurde. Die Messgläser sind immer in der gleichen Art und Weise geschüttelt worden. Die Messung der Schüttelzeit mit 15 Minuten konnte erst 30-40 Minuten nach der Wasserentnahme stattfinden, sodass es im Vergleich zu der Messung bei einer Minute Schüttelzeit zu einer Erwärmung des Wassers um 2-3°C kam. Diese Erwärmung des Wassers hat Auswirkungen auf die Löslichkeit der Gase, die sich bei CO<sub>2</sub> jedoch lediglich bis 0,3 mg/l auswirken und nicht für die Unterschiede bis 7,6 mg/l verantwortlich sein können (vgl. Kapitel 5.1.1). Bei einer Schüttelzeit von 5 Minuten, die im Durchschnitt erreicht wurde, beträgt die Ausbeute im Vergleich zu der Konzentration bei 15 Minuten 92% (vgl. Abb. 8). Entsprechend ist davon auszugehen, dass die Konzentrationen an gelöstem CO<sub>2</sub> im Durchschnitt 8% niedriger ausfallen als der tatsächliche Wert. In Einzelfällen kann dieser Wert je nach Schüttelzeit höher oder niedriger ausfallen. Dies entspricht bei einer maximalen Konzentration von 40 mg/l einen potentiellen Fehler von 3,2 mg/l. Bei einer durchschnittlichen Konzentration von 10 mg/l im gesamten Zeitraum ergibt sich ein Fehler von 0,8 mg/l.

Bei CH<sub>4</sub> ist schon nach 2 Minuten kein weiterer Anstieg der Konzentration zu sehen (vgl. Abb. 9). Nach zwei Minuten sind bei P-05 am 20.07.2017 im Durchschnitt 102% der Konzentration erreicht, die bei 15 Minuten gemessen wurde. Da CH<sub>4</sub> eine geringe Löslichkeit hat (Dinsmore et al., 2009), ist das Gleichgewicht zwischen Wasser- und Gasphase schneller erreicht als bei CO<sub>2</sub>. Eine Schüttelzeit von fünf Minuten garantiert entsprechend eine vollständige Ausgasung, sodass davon ausgegangen werden kann, dass die gemessenen Konzentrationen an gelöstem CH<sub>4</sub> repräsentativ sind. Die Schwankung von 1% bei 15 Minuten dauernden Zeit bis zur Messung erklärt werden. Dies spricht generell für einen geringen Verlust durch undichte Schläuche und Deckel, zumal die Zeit von der Wasserentnahme bis zur Messung meist sehr viel geringer ist.

#### 5.1.2.2. Einfluss des Wasservolumens

Die Konzentration sinkt mit zunehmenden Wasservolumen, was dadurch erklärt werden kann, dass bei höheren Wasservolumina kein Gleichgewicht zwischen Wasser und Gasphase erreicht wurde (vgl. Abb. 11/12). Da bei einem Volumen von 250 ml 2,5-mal so viel gelöstes Gas in die Gasphase übertreten muss wie bei 100 ml, jedoch die gleiche Schüttelzeit und Schüttelmethode wie bei 100 ml verwendet wurde, ist in diesem Fall kein Gleichgewicht erreicht worden. Eine Verlängerung der Schüttelzeit ist nicht umsetzbar, da sonst der Probenumsatz verringert werden müsste. Zusätzlich besteht bei höheren Volumina die Gefahr, dass durch Schütteln Wasser in die Schläuche kommt, wodurch ein sehr vorsichtiges Schütteln notwendig wäre. Aus diesen Gründen ist ein Wasservolumen von über 100 ml nicht praktikabel. Die Konzentration bei 50 ml Wasservolumen entspricht im Durchschnitt der bei 100 ml Wasservolumen. Bei 50 ml besteht jedoch aufgrund des geringeren Volumens ein größeres Risiko durch undichte Schläuche und Deckel und bei der Wasservolumen Analyt zu verlieren, wodurch die Konzentration zu gering eingeschätzt werden könnte. Für die Analyse wurden für eine gute Vergleichbarkeit immer 100 ml Wasservolumen verwendet.

#### 5.2. Konzentration an gelöstem CO<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub> in Grund- und Oberflächenwasser

#### 5.2.1. Räumliche Betrachtung durch Zeitstabilität

Bei einem Vergleich der räumlichen Verteilung der Konzentrationen an gelöstem  $CO_2$  und CH<sub>4</sub> zwischen der Drainage-Testfläche und der Referenztestfläche wäre zu erwarten, dass aufgrund von trockeneren Bedingungen auf der Drainage-Testfläche höhere Konzentrationen an gelöstem  $CO_2$  herrschen (Hypothese (b)). Auf der Referenzfläche sollten durch nassere Bedingungen höhere Konzentrationen an CH<sub>4</sub> zu erwarten sein (Hypothese (b)) (Kwon et al., 2016; Merbold et al., 2009).

Die Standorte PR-09 und PR-03 weichen von dieser Erwartung ab, da sie die höchsten Konzentrationen an gelöstem CO<sub>2</sub> aufweisen und es sich um sehr nasse Standorte auf der Referenztestfläche handelt (vgl. Abb. 12). Standort PR-10 ist ebenfalls ein sehr nasser Standort in der Nähe von PR-09 (vgl. Abb. 3), bei dem die Konzentrationen jedoch erheblich geringer sind und sich im Bereich der Konzentrationen des Wassertyps "OW" befinden (vgl. Abb 12). Dieser große Unterschied zwischen PR-09/PR-03 und PR-10 kann verschiedene Gründe haben, wobei ein Einfluss der Vegetation ausgeschlossen werden kann, da alle drei Standorte von Eriophorum angustifolium dominiert sind. Der Unterschied könnte durch verschiedene Prozesse zwischen Piezometerrohr und umgebenden Boden erklärt werden. Ein Faktor könnte ein unterschiedlicher Fluss von Wasser aus den umgebenden Bodenschichten in das Piezometerrohr sein. In tieferen Schichten herrscht eine 3-mal höhere Konzentration an gelöstem CO<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub> (Dinsmore et al., 2009), welche bei PR-09 einen stärkeren Einfluss haben könnte als bei PR-10. Bei PR-09 und PR-03 könnten andere hydrologische Bedingungen außerdem zu einer Anreicherung von Wasser mit hohen Konzentrationen führen, während bei PR-10 eine schnelle Erneuerung mit niedrig konzentriertem Wasser stattfindet. Ein dritter Faktor könnte der Holzsteg sein, der sich in unmittelbarer Nähe zu PR-09 und PR-03 befindet und zu einer Veränderung der Temperatur des Bodens und des Wassers führen könnte. Diese beiden Faktoren haben einen sehr wichtigen Einfluss auf die Zusammensetzung des Oberflächenwassers (Dinsmore et al., 2009). Eine vierte Möglichkeit könnte die Nähe von PR-10 zu der Uferböschung des Ambolikha sein, wobei von dort niedrig konzentriertes Wasser in Richtung PR-10 fließen könnte. Es lässt sich sagen, dass Hypothese (b) nicht auf PR-03 und PR-09 zutrifft, sondern dass an diesen Standorten durch andere Faktoren höhere Konzentrationen an gelöstem CO2 herrschen, als an trockeneren Standorten.

Die Standorte P-05, P-04 und P-13 weisen ebenfalls hohe Konzentrationen auf. Bei P-04 könnte dies auf eine Beeinflussung durch die Messhütte, die sich in direkter Nähe befindet, zu erklären sein. Um die Hütte war, durch einen wärmenden Effekt, ein vermehrtes Ansammeln von Wasser durch schnelleres und stärkeres Schmelzen des Schnees und Permafrost zu beobachten, weshalb ein kleiner Drainagegraben gegraben wurde. Dieser führt an Standort P-04 vorbei und es ist anzunehmen, dass die Transportwege des Wassers

und die Kohlenstoffkonzentration hierdurch beeinflusst werden.

Bei P-05 und P-13 handelt es sich um feuchte Standorte, die durch die Drainage beeinflusst werden. Der Wasserstand ist niedriger als bei nassen Standorten, was zu einer Erhöhung der Bodentemperatur führt, da mit geringerem Wassergehalt die Wärmekapazität des Bodens sinkt (Kwon et al., 2016). Zusätzlich herrschen aerobe Bedingungen, was die Respiration organischen Materials im Vergleich zu anaeroben Bedingungen beschleunigt (Kwon et al., 2016). Die nassen Standorte PR-01, P-01 und P-09 weisen niedrigere Konzentrationen an gelöstem CO<sub>2</sub> auf (vgl. Abb. 12). In diesem Fall ist Hypothese (b) bestätigt. Zu vermerken ist, dass die nassen Standorte mit niedrigeren Konzentrationen, bei denen sich Hypothese (b) bestätigt, abgesehen von PR-10, eine andere Vegetation aufweisen als PR-09 und PR-03. P-11 und P-18 sind ebenfalls feuchte Standorte, deren Konzentration höher ist als die von den nassen Standorten PR-01, P-01 und P-09 (vgl. Abb. 12). Der Grund hierfür ist der gleiche wie bei P-05 und P-13.

Die Standorte P-15, P-16 und PR-06 weisen trotz trockener Bedingungen niedrigere Konzentrationen auf als die meisten feuchten Standorte (vgl. Abb. 12). Grund hierfür könnte eine Anpassung der Vegetation an feuchte Bedingungen sein, wodurch es bei trockenen Standorten zu einer Abnahme der Wurzelatmung kommen kann (Merbold et al., 2009). Dass sich bei trockenen Standorten vor allem Büsche befinden, die an trockene Bedingungen angepasst sind, spricht gegen diese Vermutung. Zusätzlich könnten größere Büsche eine stärkere Wurzelatmung als kleinere Pflanzen haben. Ein anderer Grund könnte die Oxidation von CH<sub>4</sub> aus tieferen Schichten durch methanotrophe Bakterien sein, wodurch es zu einer vermehrten Produktion von CO<sub>2</sub> kommt (DelSontro et al., 2016). Dieser Vorgang könnte bei feuchten Standorten vermehrt stattfinden. Standort P-08 befindet sich wahrscheinlich außerhalb des Einflusses der Drainage und hat feuchte Bedingungen, weist aber ähnliche Konzentrationen wie die trockenen Standorte auf. Dies zeigt, dass an trockenen und feuchten Standorten die gleichen grundliegenden Prozesse dominieren, und dass andere Prozesse, wie ein vermehrtes Oxidieren von CH<sub>4</sub>, eine untergeordnete Rolle spielen.

Die Standorte des Drainagegrabens befinden einheitlich im unteren Bereich. Die niedrigste Konzentration hat der Standort A-1, welcher im Ambolikha liegt. Das Wasser dieses Flusses besteht vorwiegend aus Schmelz- und Regenwasser, welches aufgrund der stärkeren Verdünnung geringere Werte an gelöstem CO<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub> aufweist und da kleine Flüsse stärker mit terrestrischem Kohlenstoff interagieren, als der Ambolikha (Denfeld et al., 2013). Durch Eintrag von angereichertem Wasser aus dem Gebiet um den Drainagegraben haben die Standorte O-1 und W-1, die beide im Verbindungskanal zwischen Drainagering und Ambolikha liegen etwas höhere Konzentrationen als Standort A-1. Auffallend ist, dass die Konzentration an gelöstem CO<sub>2</sub> nach passieren des Standorts O-1 in Richtung des Wehrs (W-1) ansteigt. Dies könnte den Grund haben, dass es durch Instandhaltungsarbeiten zu einer vermehrten Aufwirbelung kam, sodass durch Eintrag von Sauerstoff zusätzliche aerobe Produktion von CO<sub>2</sub> durch mikrobielle Aktivität möglich war. Standort D-4, der sich im

Osten des Drainagegrabens befindet (vgl. Abb. 3), weißt niedrigere Normierungsfaktoren als die anderen Standorte der Drainage auf (vgl. Abb. 12). Der niedrigere Wert lässt sich auf die generelle Fließrichtung des Wassers zurückführen, welche von Nordwesten nach Südosten verläuft. Da der Drainagegraben dort ebenfalls in Nordwest-Südost Richtung verläuft, fließt weniger frisches, angereichertes Wasser nach, als bei den Standorten D-2 und D-3. Diese liegen im Nordwesten relativ nah beieinander, wodurch die ähnlichen Konzentrationen erklärt werden können. Standort D-1, welcher im Süden des Drainagegrabens gelegen ist, hat die höchsten Werte aller Standorte des Wassertyps "OW". Dies liegt an der Lage des Standorts, der nicht mittig im Drainagegraben platziert ist, sondern im Uferbereich. Dadurch kommt es zu einer stärkeren Beeinflussung durch Wasser des umliegenden Bodens. Außerdem fällt der Austausch des Wassers mit der Luft weg, womit eine Ausgasung reduziert wird. Ein weiterer Aspekt ist die Tiefe des Oberflächenwassers und die Produktivität der Wasserpflanzen, der einen starken Einfluss auf die Konzentrationen haben kann (Dinsmore et al., 2009).

Bei den CH<sub>4</sub>-Messugen ist eine starke Aufteilung zwischen Standorten mit sehr niedriger Konzentration und Standorten mit bis zu hundertfacher Konzentration im Bezug zum Median auffällig (vgl. Abb. 13). Im unteren Bereich finden sich die Standorte des Wassertyps "OW", was durch die geringe Löslichkeit von CH<sub>4</sub> (Dinsmore et al., 2009) und der Wechselwirkung des Wassers mit der Luft erklärt werden kann. Außerdem sind die trockenen Standorte P-16, P-15 und PR-6 in dem niedrigen Bereich zu sehen. Der Grund hierfür ist, dass die Produktion von CH<sub>4</sub> nur unter anaeroben Bedingungen stattfinden kann und unter aeroben Bedingungen von methanotrophen Bakterien oxidiert wird (DelSontro et al., 2016; Whalen, 2005). Dies führt, wie in Hypothese (a) vermutet, zu niedrigen Konzentrationen an trockenen Standorten.

Etwas höhere Konzentrationen weisen die Standorte des Wassertyps "D-OUT" und die feuchten Standorte des Wassertyps "D-In" auf. P-13, P-08, P18, P-01 und P-09 könnten über genug Wasser verfügen, um Produktion von CH<sub>4</sub> durch Methanogenese zu gewährleisten, wobei der Großteil in der aeroben Schicht oxidiert wird (Whalen, 2005). Höhere Konzentrationen sind wie bei CO<sub>2</sub>-Messungen bei den Standorten P-04 und P-05 vorzufinden. Hier könnte der Grund, wie bei den hohen CO<sub>2</sub> Konzentrationen, die Beeinflussung durch den kleinen Drainagegraben liegen, welcher zu einer hohen Wassersättigung und anaeroben Bereichen führen könnte. Die höchsten Konzentrationen weisen die nassen Standorte der Referenztestfläche auf, die ebenfalls sehr hohe CO<sub>2</sub> Konzentrationen aufwiesen. Dies bestätigt ebenfalls Hypothese (a), dass nasse Standorte höhere Konzentrationen aufweisen als trockene und feuchte Standorte (Kwon et al., 2016; Merbold et al., 2009). Hierbei hat PR-01 niedrigere Konzentrationen als PR-03, welcher niedrigere Konzentrationen als PR-09 hat. Der Grund für diese Aufteilung könnte, wie bei CO<sub>2</sub>, die Nähe der Standorte PR-09 und PR-03 zu dem Holzsteg sein, durch den es zu einer Aufwärmung kommen könnte. Dadurch ist die Produktivität der Mikroorganismen und

entsprechend die Freisetzung von CH<sub>4</sub> erhöht (Whalen, 2005). PR-01 befindet sich außerhalb des Einflusses des Holzstegs. Die nassen Standorte P-01 und P-09 haben wie bei den CO<sub>2</sub>-Messungen sehr viel niedrigere Konzentration. Hier bestätigt sich Hypothese (a) weniger stark als bei PR-09, PR-03 und PR-01. PR-10 hat ähnliche Konzentrationen wie die trockenen Standorte, was die gleichen Gründe wie bei der CO<sub>2</sub>-Messung haben könnte.

Hypothese (a) ist am stärksten an den Standorten PR-03 und PR-09 bestätigt, Hypothese (b) bestätigt sich genau an diesen Standorten nicht. Die lässt darauf schließen, dass andere Prozesse und Faktoren, die nicht bekannt sind, eine wichtige Rolle spielen. Dies zeigt sich außerdem durch eine große räumliche Heterogenität innerhalb der Wassertypen. Vor allem bei Wassertyp "CNTRL" gibt es sehr verschiedene Konzentrationen.

#### 5.2.2. Räumliche Betrachtung durch Interpolation des 06.07.2017

Das meiste Wasser ist am 06.07.2017 abgeflossen, was an der Wasserhöhe am Wehr zu erkennen ist (vgl. Abb. 14). Es bestätigt sich eine ausgeprägte kleinräumliche Heterogenität auf der Referenztestfläche. Wie in 4.2.1 erläutert, heben sich die Standorte PR-09 und PR-03 von den anderen nassen Standorten PR-10, PR-07 und PR-08 ab (vgl. Abb. 15/16). PR-05 und PR-04 zählen zu den trockenen Standorten und ähneln P-16 und PR-06, die ebenfalls als trocken eingestuft sind. Im Norden der Referenztestfläche bei den Standorten PR-1 und PR-2 sind bei  $CO_2$  höhere Konzentrationen zu finden, wobei es sich hier um nasse Standorte handelt, was gegen die Hypothese (b) spricht. Diesen beiden Standorten müssen ähnliche Prozesse zugrunde liegen wie PR-09 und PR-03.

P-17 liegt in der Nähe des Drainagerings und ist sehr trocken. Die Konzentration ist sehr hoch, wobei sich Hypothese (b) bestätigt. Es herrschen jedoch auch sehr hohe Konzentrationen an gelöstem CH<sub>4</sub> (vgl. Abb. 16), was gegen Hypothese (a) spricht. Dies zeigt, dass das Muster von PR-09 und PR-03 auch bei trockenen Standorten vorzufinden ist. Die höheren Konzentrationen von P-12 und P-13 könnten an dem Absinken des Wasserspiegels um 14,5 cm bei Standort P-13 liegen. Durch das Absinken des Wasserspiegels kann es neben der erhöhten Produktivität außerdem zu einer Aufkonzentrierung des gelösten CO<sub>2</sub> kommen.

5.3. Vergleich der zeitlichen Entwicklung trockener, feuchter und nasser Standorte

Der wichtigste Faktor der zeitlichen Betrachtung ist die Erwärmung der Temperatur. In Abbildung 17 zeigt sich bis zum 06.07.2017 ein ähnlicher Verlauf der trockenen und feuchten Standorte mit einer leichten Steigung bis zu einer Konzentration von etwa 10 mg/l (vgl. Abb. 17). Entsprechend müssen die Bedingungen an feuchten und trockenen Standorten ähnlich sein, was die Vermutung aus Kapitel 5.2.1 bestätigt. Ein Großteil des Wassers fließt bis zum 06.07.2017 ab (Kapitel 4.2.2), so dass es ab diesem Zeitpunkt zu einer stärkeren Aufwärmung durch eine geringere Wärmekapazität des Bodens kommt (Kwon et al., 2016). Entgegen der Erwartung nimmt die Konzentration der trockenen Standorte daraufhin ab und steigt erst wieder ab dem 18.07.2017 an (vgl. Abb. 17). Dieser Trend findet bei P-04 am stärksten statt und bei den Standorten P-15 und P-16 in abgeschwächter Form. Doch auch unter den feuchten Standorten nehmen die Konzentrationen zum Beispiel bei P-11 und P-18 ab dem 06.07.2017 leicht ab, was auch an der Vergrößerung der unteren und oberen Quartile zu sehen ist (vgl. Abb. 17). Grund hierfür könnte eine verminderte Wurzelrespiration durch eine abrupte Veränderung des Wasserstandes sein, wobei sich die Pflanzen ab dem 18.07.2017 an die trockeneren Bedingungen angepasst haben und die Photosyntheseaktivität und Wurzelrespiration wieder erhöht war. Ein anderer Grund könnte eine Abhängigkeit vom Wetter sein, welches die Temperatur des Bodens beeinflusst. Insgesamt ist jedoch zu erkennen, dass sich feuchte und trockene Standorte sehr ähnlich verhalten, weshalb im Folgenden eine Kombination aus feuchten und trockenen Standorten mit nassen Standorten verglichen wird (vgl. Abb. 18).

Hierbei ist zu erkennen, dass trockene und feuchte Standorte einen höheren Median haben, was die Hypothese (b) bekräftigt, dass trockene Standorte höhere Konzentrationen an gelöstem CO<sub>2</sub> haben. Zu beachten ist, dass eine Aufteilung der nassen Standorte sinnvoll ist, da, wie in Kapitel 5.2.1 diskutiert, PR-09 und PR-03 anderen Prozessen als die anderen nassen Standorte zu folgen scheinen. Dies begründet auch die sehr hohen oberen Quartile der nassen Standorte (vgl. Abb. 18). Der Unterschied zwischen trockenen/feuchten und nassen Standorten zeigt sich dann noch deutlicher (vgl. Abb. 19). Die Standorte PR-09 und PR-03 weisen sehr viel höhere Werte auf, als die anderen nassen Standorte. Wiederum zeigt sich, dass Hypothese (b) nicht auf PR-09 und PR-03 zutrifft, auf die anderen nassen Standorte jedoch schon.

Bei den CH<sub>4</sub>-Messungen sind bei den trockenen und feuchten Standorten sehr geringe Werte bis zu dem 18.07.2017 zu verzeichnen (vgl. Abb. 20). Dies bestätigt Hypothese (a), dass die CH<sub>4</sub> Produktion unter aeroben Bedingungen gering ist. Die Steigung ab dem 18.07.2017 bei den trockenen Standorten ist, wie bei den CO<sub>2</sub>-Messungen, durch den Standort P-04 zu begründen, welcher in der Nähe der Messhütte liegt. Kombiniert man wie bei den CO<sub>2</sub>-Messungen die feuchten und trockenen Standorte, zeigt sich, dass die nassen Standorte einen höheren Median besitzen, was Hypothese (a) bestätigt (vgl. Abb.21). Anhand der oberen Quartile erkennt man jedoch, dass innerhalb der nassen Standorte große Unterschiede herrschen. Trägt man wie bei den CO<sub>2</sub>-Messungen PR-09 und PR-03 extra auf, zeigt sich, dass diese sehr hohe Werte besitzen und die anderen nassen Standorte sich nur wenig von den trockenen und feuchten unterscheiden. Es bestätigt sich wie in Kapitel 5.2.1, dass PR-03 und PR-09 Hypothese (a) ausgeprägter folgen als die anderen nassen Standorte.

### 6. Schlussfolgerung

Die Untersuchung der Sensitivität des Messverfahrens zeigte, dass weitere tageszeitliche Untersuchungen nötig sind, um Trends im Tagesverlauf zu erkennen. Außerdem scheint eine Erhöhung der Schüttelzeit auf über fünf Minuten in Zukunft sinnvoll.

Der Vergleich zwischen Drainage-Testfläche und Referenztestfläche ist schwierig, da die Standorte kleinräumig sehr heterogen sind. Es gibt bei beiden Testflächen trockene und feuchte Standorte, sodass ein Vergleich zwischen einzelnen Standorten und Standorten mit gleichen hydrologischen Bedingungen sinnvoll ist. Hierbei zeigte sich, dass Standorte, wie PR-09 und PR-03, sich im Vergleich zu ähnlichen Standorten, wie PR-10, sehr unterschiedlich verhalten. Bei einer allgemeinen Betrachtung zeigte sich, dass bei feuchten und trockenen Standorten ähnliche Prozesse stattfinden. Bei einem Vergleich mit nassen Standorten zeigten sich jedoch sehr unterschiedliche Ergebnisse. Standorte wie P-09 und P-01 folgten der anfänglichen Hypothese (b), dass bei nassen Standorten eine geringere  $CO_2$ Konzentration herrscht, bestätigten aber nicht Hypothese (a), dass es gleichzeitig höhere CH4 Konzentrationen gibt. Bei den Standorten PR-09 und PR-03 war das Gegenteil der Fall. Die verschiedenen Prozesse, die diesen unterschiedlichen Mustern zugrunde liegen, können in dieser Arbeit nicht endgültig geklärt werden. Es ist davon auszugehen, dass Hypothese (a) und (b) generell richtig sind (Kwon et al., 2016), aber andere Prozesse für Suprapermafrost-Grundwasser ebenfalls eine wichtige Rolle spielen. Dadurch ist eine Aussage über die zukünftige Entwicklung sehr schwierig. Generell ist ein Vergleich mit vorherigen Jahren sinnvoll, sowie weitere Untersuchungen in der Zukunft, die neben den Konzentrationen an gelösten Gasen weitere Parameter untersuchen. Dadurch sollte es in Zukunft möglich sein, genauere Aussagen über die Auswirkung von tauendem Permafrost auf das Klima zu machen.

### 7. Literaturverzeichnis

- Billett, M. F., & Moore, T. R. (2008). Supersaturation and evasion of CO(2) and CH(4) in surface waters at Mer Bleue peatland, Canada. *Hydrological Processes, 22*(12), 2044-2054.
- Ciais, P., Sabine, C., Bala, G., Bopp, L., Brovkin, V., Canadell, J., Chhabra, A., DeFries, R., Galloway, J., Heimann, M., Jones, C., Le Quéré, C., Myneni, R. B., Piao, S., & Thornton, P. (2013). Carbon and Other Biogeochemical Cycles. In: T. F. Stocker, D. Qin, G.-K. Plattner, M. Tignor, S. K. Allen, J. Boschung, A. Nauels, Y. Xia, V. Bex, & P. M. Midgley (Eds.), *Climate Change 2013: The Physical Science Basis Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* (pp. 465–570). Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA: Cambridge University Press.
- Corradi, C., Kolle, O., Walter, K., Zimov, S. A., & Schulze, E. D. (2005). Carbon dioxide and methane exchange of a north-east Siberian tussock tundra. *Global Change Biology*, *11*(11), 1910-1925.
- DelSontro, T., Boutet, L., St-Pierre, A., del Giorgio, P. A., & Prairie, Y. T. (2016). Methane ebullition and diffusion from northern ponds and lakes regulated by the interaction between temperature and system productivity. *Limnology and Oceanography*, *61*, S.62-S77.
- Denfeld, B. A., Frey, K. E., Sobczak, W. V., Mann, P. J., & Holmes, R. M. (2013). Summer CO2 evasion from streams and rivers in the Kolyma River basin, north-east Siberia. *Polar Research*, 32, 15.
- Dickson, A. G., Sabine, C. L., & Christian, J. R. (2007). Guide to best practices for ocean CO2 measurements. North Pacific Marine Science Organization (Pices), 3( PICES Special Publication 3, 191 pp.), 176.
- Dinsmore, K. J., Billett, M. F., & Moore, T. R. (2009). Transfer of carbon dioxide and methane through the soil-water-atmosphere system at Mer Bleue peatland, Canada. *Hydrological Processes*, 23(2), 330-341.
- Feigl, D. M. (1974). Daltons law experiment for studeents in health sciences. *Journal of Chemical Education*, *51*(4), 273-274.
- Holland, M. M., & Bitz, C. M. (2003). Polar amplification of climate change in coupled models. *Climate Dynamics*, 21(3-4), 221-232.
- Hope, D., Dawson, J. J. C., Cresser, M. S., & Billett, M. F. (1995). A method for measuring free CO2 in upland streamwater using headspace analysis. *Journal of Hydrology*, *166*(1-2), 1-14.
- IPCC. (2013). Summary for Policymakers. In: T. F. Stocker, D. Qin, G.-K. Plattner, M. Tignor, S. K. Allen, J. Boschung, A. Nauels, Y. Xia, V. Bex, & P. M. Midgley (Eds.), *Climate Change 2013: The Physical Science Basis Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* (pp. 1–30). Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA: Cambridge University Press.
- Johnson, K. M., Hughes, J. E., Donaghay, P. L., & Sieburth, J. M. (1990). Bottle-Calibration static head space method for the determination of methane dissolved in seawater. *Analytical Chemistry*, 62(21), 2408-2412.
- Kwon, M. J., Heimann, M., Kolle, O., Luus, K. A., Schuur, E. A. G., Zimov, N., Zimov, S. A., & Goeckede, M. (2016). Long-term drainage reduces CO2 uptake and increases CO2 emission on a Siberian floodplain due to shifts in vegetation community and soil thermal characteristics. *Biogeosciences*, 13(14), 4219-4235.
- Liljedahl, A. K., Boike, J., Daanen, R. P., Fedorov, A. N., Frost, G. V., Grosse, G., Hinzman, L. D., Iijma, Y., Jorgenson, J. C., Matveyeva, N., Necsoiu, M., Raynolds, M. K., Romanovsky, V. E., Schulla,

J., Tape, K. D., Walker, D. A., Wilson, C. J., Yabuki, H., & Zona, D. (2016). Pan-Arctic icewedge degradation in warming permafrost and its influence on tundra hydrology. *Nature Geoscience*, 9(4), 312.

- Los Gatos Research Inc (Producer). (2017a, 25.08.2017). the LGR advantage: the technology (Online). Retrieved from http://www.lgrinc.com/advantages/.
- Los Gatos Research Inc (Producer). (2017b, 25.08.2017). Off-Axis ICOS (Online). Retrieved from http://www.lgrinc.com/resources/oa-icos.php.
- Martin, C., & Eiblmaier, M. (2005). Lexikon der Geowissenschaften: Spektrum Akademischer Verlag.
- Mayerhöfer, T. G., Mutschke, H., & Popp, J. (2016). Employing Theories Far beyond Their Limits— The Case of the (Boguer-) Beer–Lambert Law. *ChemPhysChem*, *17*(13), 1948-1955.
- Merbold, L., Kutsch, W. L., Corradi, C., Kolle, O., Rebmann, C., Stoy, P. C., Zimov, S. A., & Schulze, E.
   D. (2009). Artificial drainage and associated carbon fluxes (CO2/CH4) in a tundra ecosystem. Global Change Biology, 15(11), 2599-2614.
- R Development Core Team. (2010). R: A language and environment for statistical computing. Vienna, Austria: RFoundation for Statistical Computing.
- Sander, R. (2015). Compilation of Henry's law constants (version 4.0) for water as solvent. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 15(8), 4399-4981.
- Schuur, E. A. G., McGuire, A. D., Schadel, C., Grosse, G., Harden, J. W., Hayes, D. J., Hugelius, G., Koven, C. D., Kuhry, P., Lawrence, D. M., Natali, S. M., Olefeldt, D., Romanovsky, V. E., Schaefer, K., Turetsky, M. R., Treat, C. C., & Vonk, J. E. (2015). Climate change and the permafrost carbon feedback. *Nature*, *520*(7546), 171-179.
- Tingley, M. P., & Huybers, P. (2013). Recent temperature extremes at high northern latitudes unprecedented in the past 600 years. *Nature*, *496*(7444), 201.
- Vonk, J. E., Tank, S. E., Bowden, W. B., Laurion, I., Vincent, W. F., Alekseychik, P., Amyot, M., Billet, M. F., Canario, J., Cory, R. M., Deshpande, B. N., Helbig, M., Jammet, M., Karlsson, J., Larouche, J., MacMillan, G., Rautio, M., Anthony, K. M. W., & Wickland, K. P. (2015). Reviews and syntheses: Effects of permafrost thaw on Arctic aquatic ecosystems. *Biogeosciences*, *12*(23), 7129-7167.
- Weiss, R. F. (1970). The solubility of nitrogen, oxygen and argon in water and seawater. *Deep-Sea Research*, *17*, 721-735.
- Whalen, S. C. (2005). Biogeochemistry of methane exchange between natural wetlands and the atmosphere. *Environmental Engineering Science*, 22(1), 73-94.
- Wiesenburg, D. A., & Guinasso, N. L. (1979). Equilibrium solubilities of methane, carbon-monoxide, and hydrogen in water and sea-water. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 24(4), 356-360.
- Wullaert, H., Pohlert, T., Boy, J., Valarezo, C., & Wilcke, W. (2009). Spatial throughfall heterogeneity in a montane rain forest in Ecuador: Extent, temporal stability and drivers. *Journal of Hydrology*, 377(1), 71-79.

Zimov, S. A. (2005). Pleistocene park: Return of the mammoth's ecosystem. *Science, 308*(5723), 796-798.

## 8. Anhang



Schüttelzeit Standort P-05 20.07.2017

Anhang 1: Konzentration an gelöstem CO<sub>2</sub> in Abhängigkeit der Schüttelzeit am 20.07.2017 an Standort P-05



Schüttelzeit Standort P-05 20.07.2017

Anhang 2: Konzentration an gelöstem CH4 in Abhängigkeit der Schüttelzeit am 20.07.2017 an Standort P-05



CO2-Konzentration am Standort P-11 21.07.2017; Wasservolumen

Anhang 3: Konzentration an gelöstem CO<sub>2</sub> in Abhängigkeit verschiedener Wasservolumen am 21.07.2017 bei Standort P-11



#### CH4-Konzentration am Standort P-11 21.07.2017; Wasservolumen

Anhang 4: Konzentration an gelöstem CO2 in Abhängigkeit verschiedener Wasservolumen am 21.07.2017 bei Standort P-11



Anhang 5: Die Interpolation zeigt die Konzentration an gelöstem CO<sub>2</sub> an 33 Standorten am 09.07.2017. Quelle: Linus Schauer 2017



Anhang 6: Die Interpolation zeigt die Konzentration an gelöstem CH<sub>4</sub> an 33 Standorten am 09.07.2017. Quelle: Linus Schauer 2017



Anhang 7: Die Interpolation zeigt die Konzentration an gelöstem CO<sub>2</sub> an 33 Standorten am 18.07.2017. Quelle: Linus Schauer 2017



Anhang 8: Die Interpolation zeigt die Konzentration an gelöstem CH<sub>4</sub> an 33 Standorten am 18.07.2017. Quelle: Linus Schauer 2017

### iv. Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und nur unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel und Referenzen angefertigt habe. Aus der Literatur entnommene Daten, Abbildungen sowie wörtliche und sinngemäße Zitate wurden mit Quellenangaben gekennzeichnet. Die eingereichte Arbeit ist nicht Bestandteil einer anderen Studien- oder Prüfungsleistung.

```
_____
```

Datum und Unterschrift der Verfasserin/ des Verfassers