

6. Gasaustausch

6.1 Lösungsgleichgewicht zwischen Gas- und Wasserphase

Bringt man eine flüchtige Substanz in ein aus einer flüssigen und einer gasförmigen Phase bestehendes System, so verteilt sich die Substanz in die beiden Phasen. Im Gleichgewicht stellt sich ein festes (nur von der Temperatur abhängiges) Verhältnis der Konzentrationen in den beiden Phasen ein. Bei der Betrachtung natürlicher aquatischer Systeme interessiert uns natürlich speziell das Gleichgewicht zwischen atmosphärischer Luft und Süß- bzw. Meerwasser.

Das Lösungsgleichgewicht zwischen der Gas- und Wasserphase wird durch das Verhältnis der Konzentrationen, die so genannte Henry-Konstante, beschrieben:

$$(6.1) \quad K'_H = \frac{C_G}{C_W}$$

mit C_G : Konzentration in der Gasphase
 C_W : Konzentration in der Wasserphase

Drückt man die beiden Konzentrationen C_G und C_W in den selben Einheiten (z.B. mol m^{-3} , mg L^{-1} , mol kg^{-1} , g kg^{-1} , etc.) aus, so ist die Henry-Konstante K'_H formal dimensionslos. Es ist jedoch zu beachten, dass sich der Zahlenwert von K'_H beim Übergang von volumetrischen (pro Volumen) zu gravimetrischen (pro Masse) Konzentrationen dennoch ändert, da sich die Dichten der Gas- und der Wasserphase unterscheiden. Korrekter wäre daher die Angabe der Einheiten von K'_H als Verhältnis der Volumina bzw. Massen der Wasser- und Gasphase.

In der Literatur versteht man unter dem "dimensionslosen" Henry-Koeffizienten den Wert von K'_H in volumetrischen Einheiten, wobei die Konzentrationen meist als so genannte *molare Konzentrationen*, d.h. in mol L^{-1} angegeben werden. Die molare Konzentration C_G in der Gasphase kann (näherungsweise) mit Hilfe des idealen Gasgesetzes mit dem Partialdruck p der Substanz in Beziehung gesetzt werden:

$$(6.2) \quad C_G = \frac{n}{V} = \frac{p}{RT}, \quad [\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}]$$

mit n : Anzahl Mole der untersuchten Substanz
 R : Gaskonstante ($R = 0.08206 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 8.3144 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)

Aus (6.1) und (6.2) folgt das Henry-Gesetz in seiner gebräuchlichsten Schreibweise:

$$(6.3) \quad p = K_H \cdot C_W \quad [\text{atm}]$$

mit dem Henry-Koeffizienten $K_H = RTK'_H$ in $[\text{atm L mol}^{-1}]$.

Die Gleichgewichtskonzentration eines Gases im Wasser wird oft auch mit den zu (6.1) bzw. (6.3) inversen Beziehungen beschrieben:

$$(6.4a) \quad C_w = LC_G \quad \text{mit} \quad L = \frac{1}{K'_H}$$

und

$$(6.4b) \quad C_w = \lambda p \quad \text{mit} \quad \lambda = \frac{1}{K_H}$$

Die Löslichkeit L bzw. λ beschreibt, wie viel Gas im Gleichgewicht bei gegebener Gasphasen-Konzentration (bzw. Partialdruck) in der Wasserphase gelöst wird. Im Wasser gut lösliche Gase haben also eine hohe Löslichkeit L (bzw. λ) und eine niedrige Henry-Konstante K'_H (bzw. K_H), schlecht lösliche Gase eine niedrige Löslichkeit L (bzw. λ) und eine hohe Henry-Konstante K'_H (bzw. K_H).

Leider findet sich in der Literatur eine große Zahl unterschiedlicher Bezeichnungen für Löslichkeiten bzw. Henry-Konstanten, die sich meist auf eine bestimmte Wahl der Konzentrationseinheiten beziehen. Oftmals wird statt L bzw. λ auch direkt die Gleichgewichtskonzentration C^*_w für einen (Partial- oder totalen) Druck p von 1 atm angegeben. Die große Vielfalt von Bezeichnungen und Konzentrationseinheiten kann sehr verwirrend wirken. Wir beschränken uns hier auf die oben definierten Größen und einige gebräuchliche Einheiten.

Typische Einheiten:

K'_H bzw. L werden meist als "dimensionslos" angegeben. Jedoch hat K'_H die Dimension $[V_w/V_G]$ und L die inverse Dimension $[V_G/V_w]$.

In Tabellen gebräuchliche Einheiten für K_H bzw. λ sind:

$$\begin{aligned} K_H: & \quad \text{atm} \cdot (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})^{-1}, \text{atm} \cdot (\text{mol} \cdot \text{m}^{-3})^{-1}, \text{oder} \text{atm} \cdot (\text{g} \cdot \text{L}^{-1})^{-1} \\ \lambda: & \quad (\text{g} \cdot \text{L}^{-1}) \cdot \text{atm}^{-1} \text{ oder } (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) \cdot \text{atm}^{-1} \end{aligned}$$

Die zugehörigen SI-Einheiten sind:

$$\begin{aligned} K_H: & \quad \text{Pa} \cdot (\text{mol} \cdot \text{m}^{-3})^{-1} \text{ oder } \text{Pa} \cdot (\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})^{-1} \\ \lambda: & \quad (\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}) \cdot \text{Pa}^{-1} \text{ oder } (\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}) \cdot \text{Pa}^{-1} \end{aligned}$$

Umrechnungen: 1 atm = 760 Torr = 1013 mbar = $1.013 \cdot 10^5$ Pa (vgl. Kap. 2.1).

Temperaturabhängigkeit:

Die Löslichkeit bzw. die Henry-"Konstante" hängen von der Temperatur ab. Im für die Umwelt relevanten Temperaturbereich sinkt im Allgemeinen der Löslichkeitskoeffizient L (bzw. λ) mit steigender Temperatur, der Henry-Koeffizient nimmt demnach mit T zu. Die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit muss für jede Substanz empirisch bestimmt werden (s. Abb. 6.1).

In Tab. 6.1 sind die Gleichgewichtskoeffizienten λ_i für einige der für Seen wichtigen Gase für reines Wasser und verschiedene Temperaturen aufgeführt.

Man beachte, dass für reaktive Gase die Gleichgewichtskonzentration nicht ein direktes Maß für die im Wasser speicherbare Menge dieses Gases darstellt. Zum Beispiel steht das im Wasser gelöste CO_2 via rasche Gleichgewichtsreaktionen mit H_2CO_3 , HCO_3^- (Bikarbonat) und CO_3^{2-} (Karbonat) in Verbindung, so dass im Gleichgewicht mit der Atmosphäre die totale CO_2 -Konzentration im Wasser, $\Sigma\text{CO}_2 = (\text{CO}_2)_{\text{gel}} + \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$, auch noch von pH und Alkalinität des Wassers abhängt. Ähnlich verhält es sich bei Ammoniak (NH_3) und Sulfid (H_2S), welche beim typischen pH unserer Gewässer hauptsächlich als Ammonium (NH_4^+) bzw. HS^- vorliegen.

Tabelle 6.1: Löslichkeitskoeffizienten λ_i einiger Gase in Wasser (in $(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})\cdot\text{atm}^{-1}$)

T (°C)	N ₂	O ₂	Ar	CO ₂	H ₂ S	CH ₄	NH ₃
0	0.0294	0.0695	0.0956	3.35	7.07	0.0396	895
5	0.0260	0.0607	0.0839	2.77	6.00	0.0341	774
10	0.0231	0.0537	0.0745	2.32	5.11	0.0296	684
15	0.0209	0.0480	0.0670	1.97	4.41	0.0260	603
20	0.0190	0.0434	0.0608	1.69	3.85	0.0232	529
25	0.0175	0.0393	0.0557	1.45	3.38	0.0209	471

Nach Lange's Handbook of Chemistry, McGraw-Hill, 1979. Die Werte geben die Gleichgewichtskonzentration des Gases im Wasser in g L^{-1} , wenn der Partialdruck des jeweiligen Gases 1 atm beträgt.

Salzgehaltsabhängigkeit:

In der Umwelt ist Wasser nicht gleich Wasser: Jedes Gewässer hat eine unterschiedliche Zusammensetzung gelöster Inhaltsstoffe, die auch die Löslichkeit von Gasen beeinflusst. In Tabellen findet man aber oft nur die Löslichkeiten in reinem Wasser und ev. für Meerwasser ($S = 35 \text{‰}$). Für die wichtigsten Gase ist die Salzgehaltsabhängigkeit der Löslichkeit über einen großen Bereich von Meerwasser-Salinitäten bzw. reinen NaCl- oder KCl-Konzentrationen empirisch bestimmt worden. Die Löslichkeit nimmt mit zunehmendem Salzgehalt ab (sog. "salting-out" Effekt). Für Süßwasserseen und Flüsse kann der Einfluss der geringen Salinität auf die Gaslöslichkeiten vernachlässigt werden. In Salzseen kann der Salzeffekt über die für Meerwasser bestimmten Beziehungen abgeschätzt werden, indem die totale Masse aller gelösten Salze pro kg Lösung der Meerwasser-Salinität gleichgesetzt wird.

Druckabhängigkeit:

Die Löslichkeitskoeffizienten (λ bzw. K_H) hängen nicht vom Druck ab. Hingegen variiert die im Wasser gelöste Gleichgewichtskonzentration C_W gemäß dem Henry-Gesetz (Gl. 6.3 bzw. 6.4) linear mit dem Partialdruck des Gases in der Atmosphäre. Da die Troposphäre vollständig turbulent gemischt ist, sind die Anteile x_i aller nicht extrem reaktiven oder durch starke Quellen oder Senken beeinflussten Gase in der Luft konstant (z. B. beträgt der Volumen- bzw. Druckanteil von O_2 in trockener Luft x_{O_2} rund 21 %, derjenige von N_2 (x_{N_2}) rund 78 %, und das restliche Prozent ist hauptsächlich Ar). Die effektiven Partialdrücke an der Oberfläche eines Gewässers hängen somit vom totalen Luftdruck ab, der wiederum (im zeitlichen Mittel) durch die Höhe bestimmt ist.

Auf Meereshöhe beträgt der totale Luftdruck im Mittel $p_0 = 1$ atm. Die Abnahme des Luftdruckes (und der Partialdrücke) berechnet sich aus der Barometerformel:

$$(6.5) \quad p(z) = p_0 \cdot e^{-\frac{z}{z_s}} \quad \text{mit} \quad z_s = \frac{RT}{Mg}$$

mit z : Meereshöhe
 z_s : Skalenhöhe der Atmosphäre (empfohlener Wert: 8300 m)
 M : Molmasse der Luft ($M = 28.97 \text{ g mol}^{-1}$)

Die Skalenhöhe z_s ist nicht konstant, sondern hängt von der Temperatur ab. Für Höhen bis zu ca. 2000 m, in denen die meisten natürlichen Gewässer zu finden sind, ergibt der Wert $z_s = 8300$ m eine gute Näherung für $p(z)$.

Im Gegensatz zu den Hauptgasen N_2 , O_2 , Ar und weiteren konservativen Spurengasen ist der Anteil von Wasserdampf in der Atmosphäre nicht konstant. Beim Gasaustausch zwischen Luft und Wasser kann angenommen werden, dass die Grenzschicht mit Wasserdampf gesättigt ist. Der Dampfdruck e_w von Wasser ist stark temperaturabhängig (s. Tab. 1.4 für einige Werte). Es gibt verschiedene empirische Formeln für $e_w(T)$, z.B.:

$$(6.6) \quad e_w [\text{mbar}] = 6.1078 \cdot 10^{\left(\frac{7.567 \cdot T[^\circ\text{C}]}{T[^\circ\text{C}] + 239.7}\right)} = 6.1078 \cdot e^{\left(\frac{17.42 \cdot T[\text{K}] - 273.15}{T[\text{K}] - 33.45}\right)}$$

Der Dampfdruck variiert zwischen 6 mbar bei 0°C und 42 mbar bei 30°C , kann also durchaus einige Prozent zum Gesamtdruck beitragen. Entsprechend werden die Partialdrücke p_i der atmosphärischen Gase reduziert und berechnen sich wie folgt:

$$(6.7) \quad p_i(z, T) = (p(z) - e_w(T)) x_i$$

mit x_i : Anteil des Gases i in trockener Luft
 $p(z)$: Luftdruck in der Höhe z über Meer gemäß Gl. (6.5)

Die Gleichgewichtskonzentrationen für O₂ und N₂ in reinem Wasser (S = 0) im Austausch mit der Atmosphäre auf einer Höhe von 400 m ü. Meer (p = 723 Torr = 0.951 atm) als Funktion der Temperatur sind in Abb. 6.1 dargestellt.

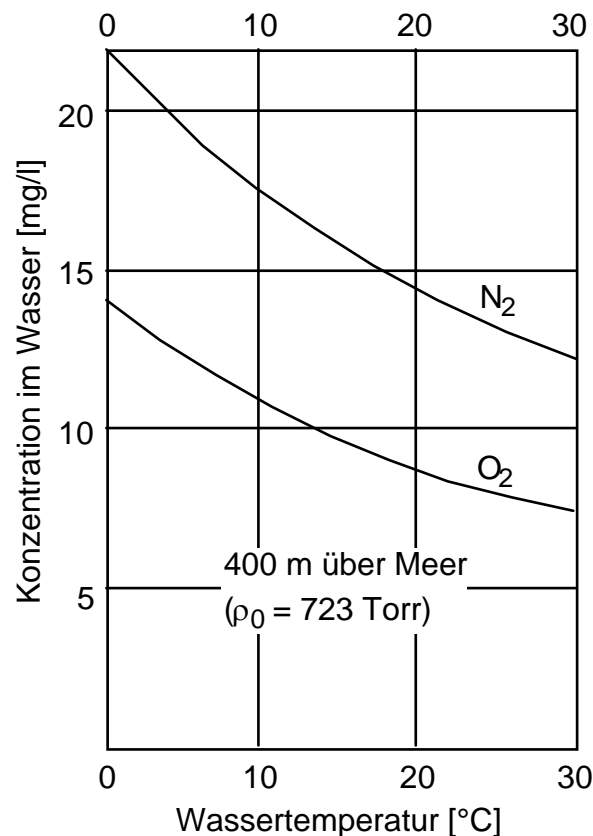


Abb. 6.1 Gleichgewichtskonzentrationen von N₂ und O₂ bei einem Luftdruck von 723 Torr (mittlerer Luftdruck in 400 m über Meer) als Funktion der Temperatur.

Übersättigung und Blasenbildung

Die oben berechneten atmosphärischen Gleichgewichtskonzentrationen werden manchmal auch als Sättigungskonzentration bezeichnet, bzw. Wasser im Lösungsgleichgewicht mit Luft wird als luftgesättigt bezeichnet. Diese Bezeichnungen könnten den irreführenden Eindruck erwecken, dass es nicht möglich sei, mehr Gas im Wasser zu lösen, ohne Übersättigung und schließlich Gasblasen zu erzeugen. Im atmosphärischen Gleichgewicht ist das Wasser aber nur an der Oberfläche, wo Atmosphärendruck herrscht, an der Grenze der Lösungskapazität. Mit zunehmender Tiefe nimmt infolge des hydrostatischen Drucks des Wassers die potentielle Sättigungskonzentration der Gase rasch zu.

Die Entstehung von Gasblasen hängt von der Konzentration *aller* im Wasser gelösten Gase ab. Über das Henry-Gesetz (Gl. 6.3 bzw. 6.4) lässt sich der Konzentration C_{wi} jedes im Wasser gelösten Gases i ein Gleichgewichtspartialdruck p_i zuordnen:

$$(6.8) \quad p_i = K_{H,i} C_{w,i} = \frac{C_{w,i}}{\lambda_i}$$

Die Bedingung für Blasenbildung (Übersättigung) ist nun:

$$(6.9) \quad \sum_i p_i > p(z')$$

mit z' : Wassertiefe ($z' > 0$)

$p(z')$: *in situ*-Druck (atmosphärischer + hydrostatischer Druck),

$p(z') = p_0 + \rho g z'$ mit p_0 : Luftdruck an der Wasseroberfläche

Da der Druck pro 10 m Wassertiefe um knapp eine Atmosphäre (0.968 atm für $\rho = 1000 \text{ kg m}^{-3}$) zunimmt, ist es möglich, im Tiefenwasser von Seen oder des Ozeans beträchtliche Gasmengen zu speichern. In der Tat führen chemische, biologische, oder geologische Prozesse in Seen oft zur Produktion oder zum Eintrag von Gasen, und vor allem im untieferen Bereich bisweilen auch zur Blasenbildung. Wichtige Prozesse, welche die Gaszusammensetzung in Seen verändern können sind:

- O₂-Produktion durch Photosynthese (oberflächennah wegen Licht!)
- O₂-Verbrauch durch Atmung und Abbau von organischem Material
- CO₂- und CH₄-Produktion durch Abbau von organischem Material
- CO₂-Eintrag durch magmatische Prozesse in vulkanischen Gebieten

Letzterer Prozess tritt zwar nur in speziellen Seen auf, kann dort aber große Bedeutung haben. So füllt sich das Tiefenwasser des vulkanischen Lake Nyos in Kamerun innert weniger Jahrzehnte mit enormen Mengen von magmatischem CO₂, die durch ein Mischungsereignis plötzlich ausbrechen können. Ein solcher Ausbruch führte im Jahre 1986 zum Erstickungstod von ca. 1700 Menschen in der Umgebung des Sees (Kling et al., 1987, Science 236:169-175). Der Lake Nyos wird heute künstlich entgast, s. <http://perso.wanadoo.fr/mhalb/nyos/> für mehr Information.

Magmatisches CO₂ konnte auch im französischen Lac Pavin (Massiv Central, Aeschbach-Hertig et al, 1999, Geochim. Cosmochim. Acta 63:3357-3372) und im deutschen Laacher See (Eifel, Aeschbach-Hertig et al, 1996, Geochim. Cosmochim. Acta 60:31-41) nachgewiesen werden.

Ein alltäglicheres Phänomen ist die Produktion des sehr schlecht löslichen Gases Methan (CH₄) im anoxischen Sediment von Seen, das im Uferbereich oftmals zur Entstehung von Gasblasen führt. Ein Beispiel ist im Folgenden gegeben.

Beispiel:

In 10 m Wassertiefe eines auf Meereshöhe gelegenen Sees ist bei einer Wassertemperatur von 10°C O₂ völlig aufgebraucht; stattdessen hat die anaerobe Mineralisation zu einer Methankonzentration von 35 mg l⁻¹ geführt. Die N₂-Konzentration entspricht dem Gleichgewicht an der Oberfläche. Entstehen Methan-Blasen?

Antwort: Totaler *in situ*-Druck: $p(10\text{ m}) = 1.968\text{ atm}$

Aus Tab. 6.1 folgen die Gleichgewichts-Partialdrücke $p_i = C_{w,i}/\lambda_i$:

Partialdruck N ₂	0.77 atm
Partialdruck CH ₄	1.18 atm
Spurengase (Ar, H ₂ O)	0.02 atm
Totaler Gasdruck	1.97 atm

Die Methan-Konzentration liegt also gerade bei Sättigung. In kleinerer Wassertiefe würden bei sonst gleichen Verhältnissen spontan CH₄-Blasen entstehen. Wäre zudem in 10 m Tiefe noch O₂ vorhanden, wäre Methan ebenso übersättigt.

6.2 Theorie des Gasaustausches: Ein-Schicht Modell

Der Gasaustausch zwischen Luft und Wasser ist ein typisches Beispiel für den Stofftransport zwischen zwei Medien, der mit der so genannten *Grenzschichttheorie* beschrieben werden kann. In unserem Fall, dem Übergang zwischen Atmosphäre und Wasser, sind beide Medien normalerweise turbulent, d.h. die Mischung innerhalb der Medien geschieht durch turbulente Diffusion und ist im Vergleich zu molekularen Prozessen rasch. In der Nähe der Grenze zwischen den beiden Medien nimmt jedoch die Turbulenz mit abnehmendem Abstand zur "Wand" ständig ab. In unmittelbarer Nähe der Grenze selbst existiert eine Schicht, in der nur laminare Strömungen vorkommen und die Mischung nur durch molekulare Diffusion erfolgt. Oft spricht man von der so genannten *laminaren Grenzschicht*, quasi von einer "Haut" auf beiden Seiten der Grenzfläche, d.h. im Wasser und in der Luft.

Entscheidend ist, dass die Transportgeschwindigkeit in der Grenzschichtzone signifikant niedriger ist als im "Innern" der Gebiete. Die Grenzschichten wirken daher als "Widerstände", die den Stoffaustausch zwischen den beiden Medien limitieren. Aufgrund der langsamen molekularen Diffusion in den Grenzschichten treten dort Konzentrationsgradienten auf, während für das "Innere" der Medien vollständige Durchmischung angenommen werden kann. Außerdem nimmt man an, dass unmittelbar an der Grenze stets Gleichgewicht zwischen den Konzentrationen in den beiden Medien herrscht, d.h. das Henry Gesetz gilt.

Natürlich weist das Bild einer laminaren Grenzschicht erhebliche Vereinfachungen auf. Zum Beispiel verändert die Grenzschicht als Folge von fluktuierenden Energieflüssen ständig ihre Dicke. Ferner ist der Übergang zwischen laminaren und turbulenten Verhältnissen kontinuierlich, d.h. die Intensität der Turbulenz nimmt mit größer werdendem Abstand nicht sprunghaft, sondern stetig zu. Trotz dieser Einschränkungen erweist sich das theoretische Bild der Grenzschicht als sehr nützliches Konzept. Insbesondere können damit, auch wenn genauere Kenntnisse über die Physik der Grenzschicht fehlen, Übergänge an mehrfachen

Schichten behandelt werden, beispielsweise der Gasaustausch zwischen Atmosphäre und Wasser bei Anwesenheit eines organischen Oberflächenfilmes. Ferner zeigt es sich, dass scheinbar so verschiedene Probleme wie Gasaustausch, Wärmeübergang und Impulsübergang mit dem gleichen mathematischen Konzept beschrieben werden können.

Wir konzentrieren uns aber vorerst auf den besonders einfachen Fall des Austausches leichtflüchtiger Gase zwischen Wasser und Luft. Für solche schlecht lösliche Substanzen mit großem Henry Koeffizienten ist, wie später gezeigt werden wird, der Transport durch die luftseitige Grenzschicht viel schneller als durch die wasserseitige Grenzschicht. Letztere stellt daher den entscheidenden Transportwiderstand dar. Wir beschränken uns folglich auf ein Modell mit einer Grenzschicht im Wasser, die Luft wird als bis zuunterst homogen durchgemischt angenommen, d.h. der Partialdruck eines solchen Gases an der Wasseroberfläche unterscheidet sich nicht von demjenigen in höheren Luftschichten.

Die Konzentration C_S des gelösten Gases im Wasser unmittelbar an der Oberfläche, d.h. an der Oberkante der Grenzschicht, soll wie gesagt der Gleichgewichtskonzentration gemäß dem Henry-Gesetz entsprechen (vgl. 6.4):

$$(6.10) \quad C_S = \lambda p = \frac{p}{K_H} \quad \text{bzw.} \quad C_S = LC_G = \frac{C_G}{K'_H}$$

Im homogen gemischten Inneren des Wassers wird hingegen im Allgemeinen eine andere Konzentration C vorliegen. Die Konzentrationsdifferenz $\Delta C = C - C_S$ über der Grenzschicht treibt einen Stofffluss F , den Gasaustausch, an. Für chemisch nicht dissoziierende Substanzen mit großem Henry Koeffizienten K_H (z.B. O_2 , N_2) wird daher der Gasaustausch zwischen Wasser und Luft in folgender Form geschrieben:

$$(6.11) \quad F = v_w (C - C_S)$$

Dabei sind:

F:	Fluss des Gases vom Wasser in die Luft	[M·L ² ·T ⁻¹]
C:	Gaskonzentration im Wasser	[M·L ⁻³]
C _S :	Oberflächenkonz. = Gleichgewichtskonz. des Gases	[M·L ⁻³]
v _w :	Gasaustauschgeschwindigkeit (in der Wassergrenzschicht)	[L·T ⁻¹]

Die Gasaustauschgeschwindigkeit v_w beschreibt summarisch den Stofftransport durch die Grenzschicht. Für die Prozesse in der Grenzschicht und damit für v_w existieren verschiedene physikalische Modelle, von denen wir die zwei einfachsten im Folgenden besprechen wollen. Die Konzepte dieser beiden Modelle sind in Abb. 6.2 schematisch dargestellt.

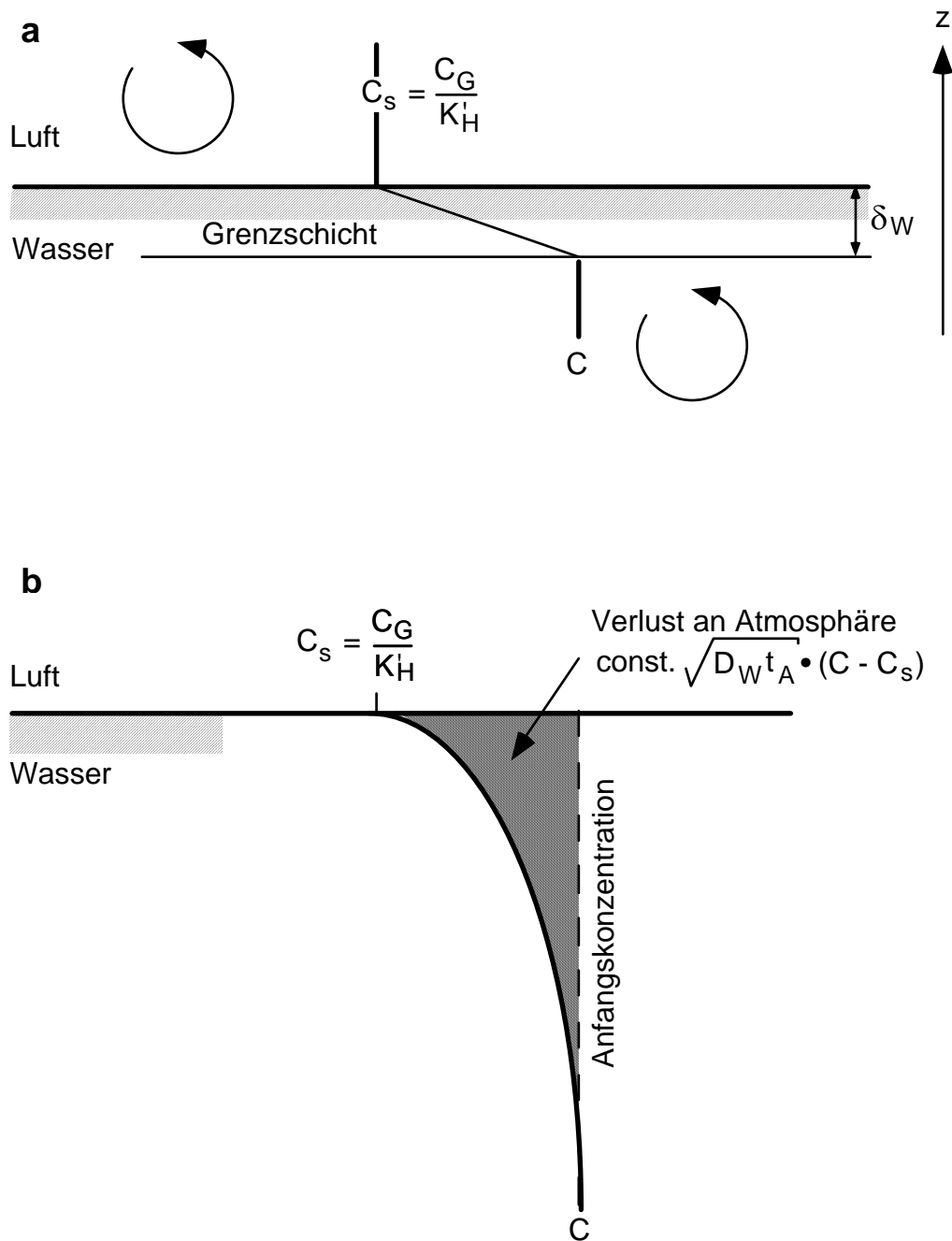


Abb. 6.2: Konzeptionelle Modelle für den Stofftransport bzw. die Gasaustauschgeschwindigkeit v_w im Ein-Schicht Modell (flüssigfilmkontrolliert):
 a: "Stagnant film" Modell (stagnierende Grenzschicht)
 b: "Surface renewal" Modell (Austausch der Grenzschicht)

"Stagnant film" Modell

In diesem Modell wird angenommen, die Phasengrenze an der Wasseroberfläche werde durch eine so genannte stagnierende Grenzschicht (Film) gebildet, in welcher nur molekulare Diffusion möglich ist. Es bildet sich sehr rasch eine stationäre Konzentrationsverteilung im Film, welche linear von der Gleichgewichtskonzentration C_s an der Oberfläche zur Wasserkonzentration C an der Unterkante des Films verläuft (Abb. 6.2a). Für den diffusiven Transport folgt also nach dem 1. Fick'schen Gesetz (Gl. 1.4)

$$(6.12) \quad F = -D_w \frac{dC}{dz} = \frac{D_w}{\delta_w} \cdot (C - C_s)$$

mit D_w : molekularer Diffusionskoeffizient des Gases im Wasser
 δ_w : Dicke der Grenzschicht

Ein Vergleich von Gl. (6.11) und (6.12) zeigt, dass die Austauschgeschwindigkeit v_w im Modell der stagnierenden Grenzschicht proportional zur molekularen Diffusivität D_w des betreffenden Gases im Wasser ist.

$$(6.13) \quad v_w = \frac{D_w}{\delta_w}$$

Kann v_w für *ein* Gas bestimmt werden, so ist es für andere Gase aus Gl. (6.13) berechenbar, da die Filmdicke δ_w für alle Gase gleich ist. Natürlich hängt δ_w seinerseits von der Beschaffenheit der Wasseroberfläche, d.h. etwa von der Windgeschwindigkeit, aber auch von der Wassertemperatur ab.

"Surface renewal" Modell

In diesem Modell wird angenommen, durch Turbulenz im Wasser werde der Oberflächenfilm im Mittel jeweils nach der Austauschzeit t_A mit Wasser aus dem "Innern" (Konzentration C) ersetzt. Somit wird immer wieder "frisches" Wasser in Kontakt mit der Luft gebracht, es kann sich kein stationäres Diffusionsprofil wie im Modell der stagnierenden Grenzschicht ausbilden. Zwischen den turbulenten Austauschereignissen erfolgt der Transport in der Oberflächenschicht jedoch ebenfalls rein molekular-diffusiv. Der durch jede Erneuerung der Grenzschicht initiierte Diffusionsprozess ist zeitabhängig; die ausgetauschte Gasmenge pro Fläche nach der Expositionszeit t_A beträgt (Abb. 6.2b):

$$(6.14) \quad M_G = \text{const.} \cdot \sqrt{D_w \cdot t_A} \cdot (C - C_s)$$

Diese Gleichung erklärt sich dadurch, dass $\sqrt{D_w \cdot t_A}$ ein Maß dafür ist, wie weit der diffusive Transport in der Zeit t_A reicht (vgl. Gl. 4.20). Im zeitlichen Mittel ergibt sich der Gasaustauschfluss zu:

$$(6.15) \quad F = \frac{M_G}{t_A} = \text{const.} \cdot \sqrt{\frac{D_W}{t_A}} \cdot (C - C_s)$$

Die Gasaustauschgeschwindigkeit v_W ist somit im Modell mit Austausch der Grenzschicht im Gegensatz zur Gl. (6.13) proportional zu $\sqrt{D_W}$:

$$(6.16) \quad v_W = \text{const.} \cdot \sqrt{D_W}$$

Die Konstante in obigen Gleichungen ist ein Modellparameter, der eine zu δ_W im "stagnant film" Modell analoge Rolle spielt.

Abhängigkeit von v_W vom Diffusionskoeffizienten

Der wesentlichste Unterschied der beiden besprochenen Modelle für den Gasaustausch ist die unterschiedliche Abhängigkeit zwischen der Gasaustauschgeschwindigkeit v_W und dem Diffusionskoeffizienten D_W . Dies ist wichtig, weil die oben angeleitete Berechnung der v_W -Werte für verschiedene Gase aus der Messung für ein Referenzgas nur möglich ist, wenn die Abhängigkeit von D_W bekannt ist (und natürlich die Werte von D_W für die verschiedenen Gase). Neben den besprochenen Modellen existieren auch noch andere Ansätze, so sagte etwa Deacon (1977) unter der Annahme einer glatten und starren Grenzschicht eine Abhängigkeit $v_W \propto D_W^{2/3}$ voraus.

Genau genommen verwendet man für die Parametrisierung der Gasaustauschgeschwindigkeit gewöhnlich nicht den Diffusionskoeffizienten D_W , sondern die dimensionslose Schmidtzahl Sc , die als das Verhältnis der kinematischen Viskosität ν von Wasser zur molekularen Diffusivität D_W des Gases in Wasser definiert ist:

$$(6.17) \quad Sc = \frac{\nu}{D_W}$$

Da die Viskosität ν nicht vom Gas abhängt, spielt es beim Vergleich verschiedener Gase eigentlich keine Rolle, ob D_W oder Sc verwendet wird. Die Schmidtzahl ergibt jedoch die korrekte Temperaturabhängigkeit von v_W , da sowohl ν als auch D_W temperaturabhängig sind.

Messungen der Gasaustauschgeschwindigkeit für verschiedene Gase mit unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten müssten es im Prinzip möglich machen, zwischen den oben diskutierten Modellen zu entscheiden. Es wurden auch viele derartige Messungen durchgeführt, sowohl unter kontrollierten Bedingungen in Windkanälen als auch unter Feldbedingungen in Seen und im Ozean. Die Resultate dieser Experimente erlauben jedoch keinen eindeutigen Entscheid zwischen den Modellen, da die Anwendbarkeit der Modelle offensichtlich von den an der Grenzschicht herrschenden Bedingungen (Rauigkeit, Turbulenz, Wellen) abhängt, welche wiederum durch die Windgeschwindigkeit parametrisiert werden können. Das einfache "stagnant film" Modell (Gl. 6.13, $v_W \propto Sc^{-1}$), ist nur bei geringen

Windgeschwindigkeiten und ungestörten Wasseroberflächen eine brauchbare Näherung, obwohl auch dort eher $v_W \propto Sc^{-2/3}$ bevorzugt wird. Bei hohen Windgeschwindigkeiten scheint hingegen eher Gl. (6.16) gültig zu sein, also $v_W \propto Sc^{-1/2}$. In der Realität ist also kein Modell generell gültig, sondern alle liefern jeweils nur für einen gewissen Bereich von Windgeschwindigkeiten gute Näherungen. Trotz dieser Einschränkungen bleibt insbesondere das einfache Modell mit stagnierendem Oberflächenfilm ein nützliches Konzept, mit dem Austauschprozesse durch eine diffusive Grenzschicht beschrieben werden können. In Tab. 6.2 sind für verschiedene Windgeschwindigkeiten typische Werte für v_W und die entsprechenden Grenzschichtdicken gemäß Gl. (6.13) zusammengestellt.

Tabelle 6.2: Typische Austauschgeschwindigkeit v_W einiger Gase und die zugehörigen theoretischen Grenzschichtdicken nach Gl. 6.13.
 u_{10} : Windgeschwindigkeit 10 m über Wasseroberfläche

	³ He	O ₂	N ₂
Molekularer Diffusionskoeffizient m ² s ⁻¹ (bei 25°C)	5.4·10 ⁻⁹	2.35·10 ⁻⁹	2.0·10 ⁻⁹
	Austauschgeschwindigkeit v_W (m d ⁻¹)		
$\delta_W = 10^{-3}$ m ($u_{10} < 1$ m s ⁻¹)	0.47	0.20	0.17
$\delta_W = 2.5 \cdot 10^{-4}$ m ($u_{10} = 6$ m s ⁻¹)	1.8	0.8	0.68
$\delta_W = 1 \cdot 10^{-4}$ m ($u_{10} = 10$ m s ⁻¹)	4.6	2.0	1.7

Abhängigkeit von v_W von der Windgeschwindigkeit

Die Windgeschwindigkeit u_{10} (in 10 m Höhe über der Wasseroberfläche) ist der wichtigste äußere Faktor, der die Gasaustauschgeschwindigkeit beeinflusst. In einer großen Zahl von Labor- und Felduntersuchungen wurde versucht, die Funktion $v_W(u_{10})$ zu bestimmen. Abb. 6.3 zeigt Resultate aus einigen Experimenten im Windkanal für verschiedene Gase (die v_W -Werte werden jeweils auf eine für CO₂ typische Schmidtzahl von 600 normiert). Diese Experimente liefern für kleine Windgeschwindigkeiten unterhalb ca. 4 - 6 m s⁻¹ relativ uniforme Austauschgeschwindigkeiten v_W zwischen 0.2 und 1 m pro Tag. Oberhalb der kritischen Windgeschwindigkeit von ca. 6 m s⁻¹ steigt v_W stärker an, was mit einer qualitativen Veränderung der Wasseroberfläche (Schaumkronen, Gischtbildung, signifikante Vergrößerung der Oberfläche zwischen Wasser und Luft) zusammenhängen dürfte. Die Abbildung zeigt, dass große Differenzen zwischen verschiedenen Experimenten bestehen und unterschiedliche Fitkurven für die Funktion $v_W(u_{10})$ abgeleitet worden sind.

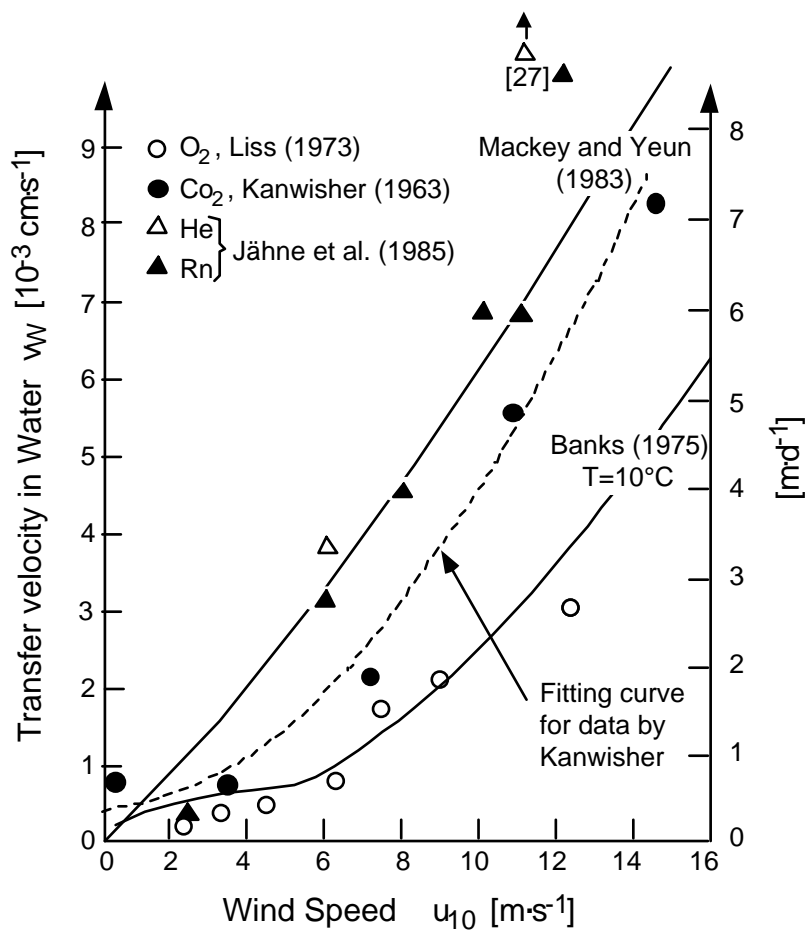


Abb. 6.3: Einfluss der Windgeschwindigkeit u_{10} auf die Wasserfilm-Austauschgeschwindigkeit v_w . Daten aus relativ frühen Laborexperimenten.

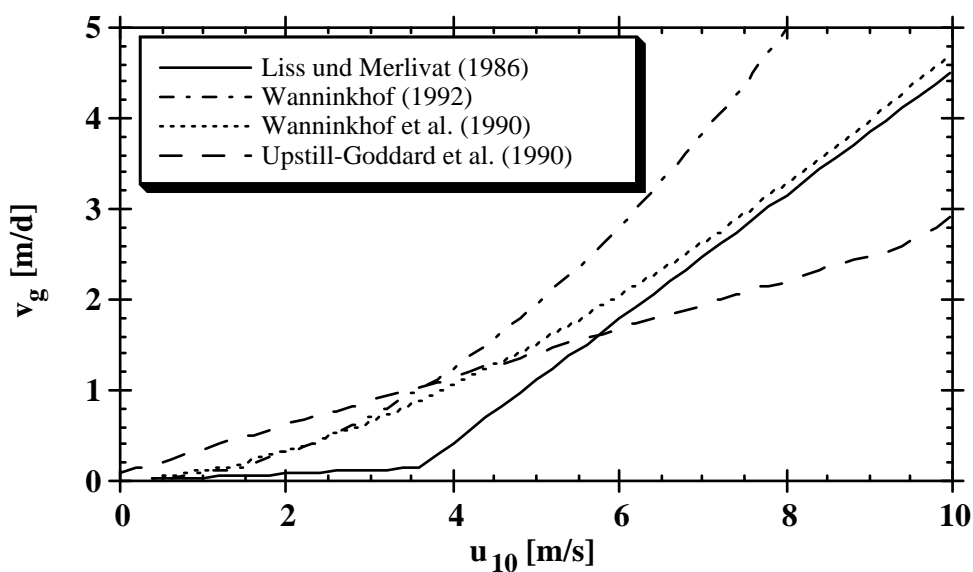


Abb. 6.4: Verschiedene Modellkurven für die Gasaustauschgeschwindigkeit v_w (hier als v_g bezeichnet) berechnet für $Sc = 600$ als Funktion der Windgeschwindigkeit u_{10} .

Eine oft verwendete Beziehung für $v_W(u_{10})$ wurde von Liss und Merlivat (1986) eingeführt. Sie besteht aus drei linearen Teilstücken mit zunehmender Steigung (Abb. 6.4). Dieses Modell verdeutlicht die Existenz verschiedener Bereiche, in denen unterschiedliche physikalische Mechanismen auf den Gasaustausch wirken. Im Bereich geringer Winde ist die Oberfläche glatt, bei mittleren Windstärken treten Wellen auf, die bei starken Winden brechen und Luftblasen mitreißen. Die zunehmende Störung der Oberfläche erhöht den Gasaustausch. In Abb. 6.4 ist nur der für Seen relevante Bereich kleiner und mittlerer Windgeschwindigkeiten gezeigt. Starkwinde mit brechenden Wellen sind eher charakteristisch für den Ozean und sehr große Seen.

Abb. 6.4 zeigt noch einige weitere für $v_W(u_{10})$ vorgeschlagenen Beziehungen. Wanninkhof (1992) führte für ozeanische Verhältnisse eine quadratische $v_W(u_{10})$ -Beziehung ein. Aus SF_6 -Experimenten an 5 amerikanischen Seen leiteten Wanninkhof et al. (1990) eine Beziehung der Form $v_W \propto u_{10}^{1.64}$ ab. Upstill-Goddard et al. (1990) passten dagegen eine bilineare Beziehung an ihre experimentellen Daten aus 2 kleinen englischen Seen an.

In den weiteren Abbildungen 6.5 und 6.6 sind einige neuere Resultate aus Feldstudien zum Vergleich gezeigt. Zu beachten sind die ganz unterschiedlichen Bereiche von Windgeschwindigkeiten, die mit Experimenten in Seen (Abb. 6.5) und im Ozean (Abb. 6.6) erfasst werden.

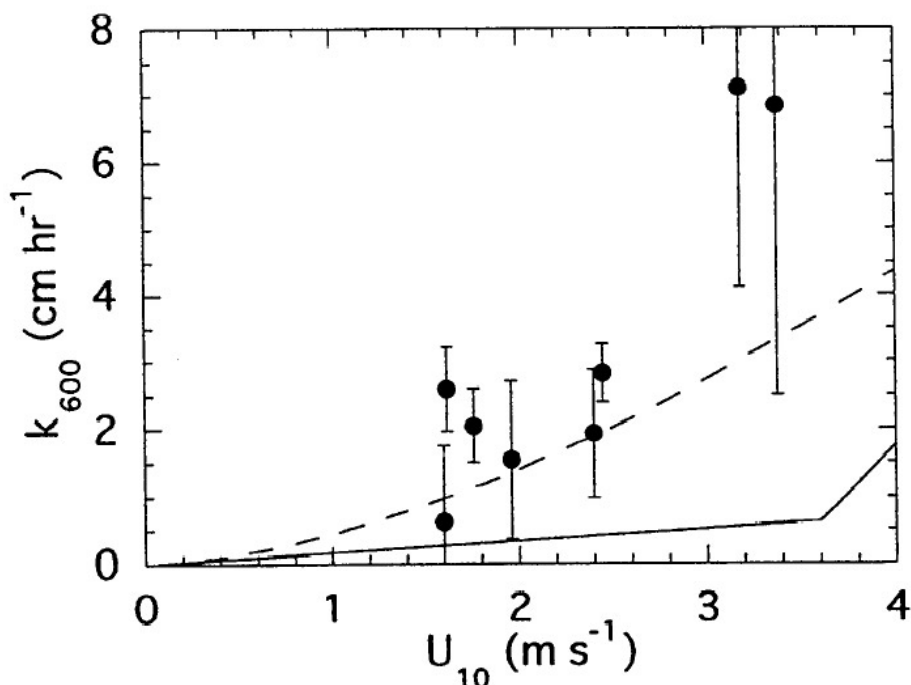


Abb. 6.5: Messungen der Gasaustauschgeschwindigkeit v_W in einem kleinen See bei geringen Windgeschwindigkeiten u_{10} aus Clark et al. (1995). Dargestellt ist v_W normiert auf $Sc = 600$ (hier als k_{600} bezeichnet) als Funktion von u_{10} im Vergleich mit den empirischen Kurven von Liss und Merlivat (1986, ausgezogene Linie) sowie Wanninkhof (1992, gestrichelt).

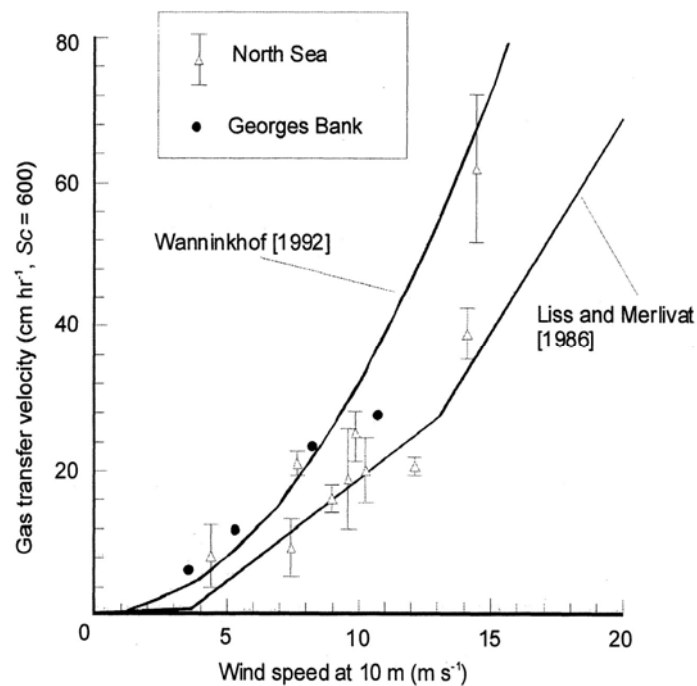


Abb. 6.6a: Messungen der Gasaustauschgeschwindigkeit v_w im Ozean bei hohen Windgeschwindigkeiten u_{10} aus Watson und Ledwell (2000). Dargestellt ist v_w normiert auf $Sc = 600$ als Funktion von u_{10} im Vergleich mit den empirischen Kurven von Liss und Merlivat (1986) sowie Wanninkhof (1992).

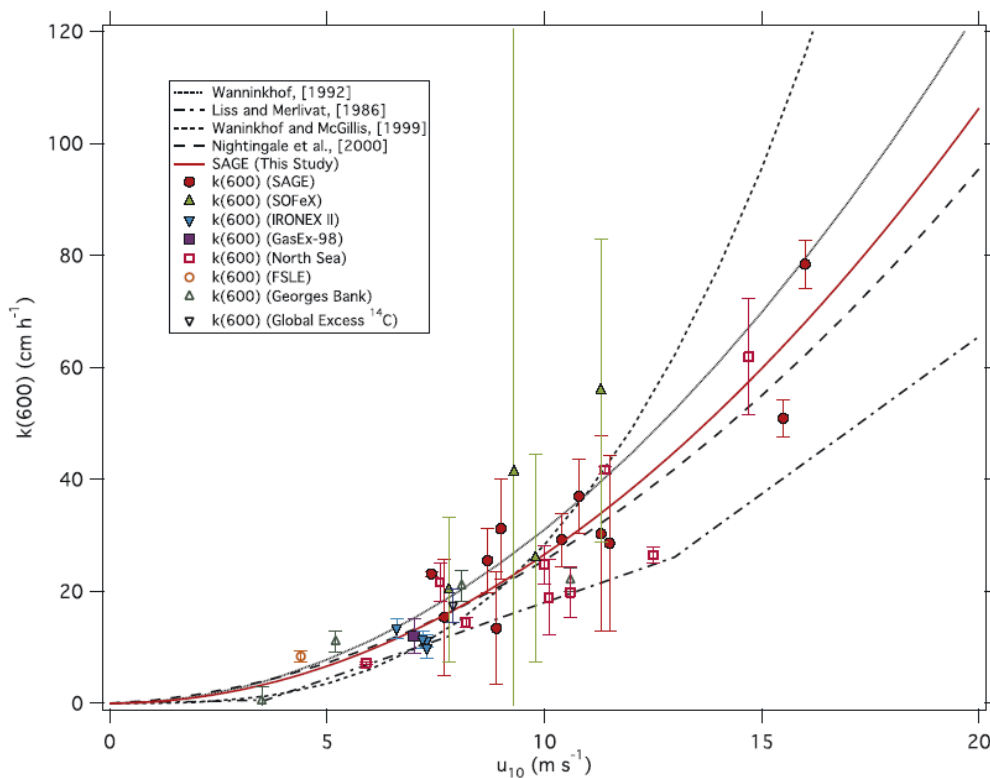


Abb. 6.6b: Messungen der Gasaustauschgeschwindigkeit v_w im Ozean bei hohen Windgeschwindigkeiten u_{10} aus Ho et al. (2006), mit verschiedenen empirischen Kurven.

6.3 Theorie des Gasaustausches: Zwei-Schicht Modell

In einer allgemeineren Betrachtung des Gasaustausches wird auch eine Grenzschicht auf der Seite der Gasphase berücksichtigt (Abb. 6.7). Diese Grenzschicht kontrolliert den Austausch für Substanzen mit kleinem Henry-Koeffizienten K'_H .

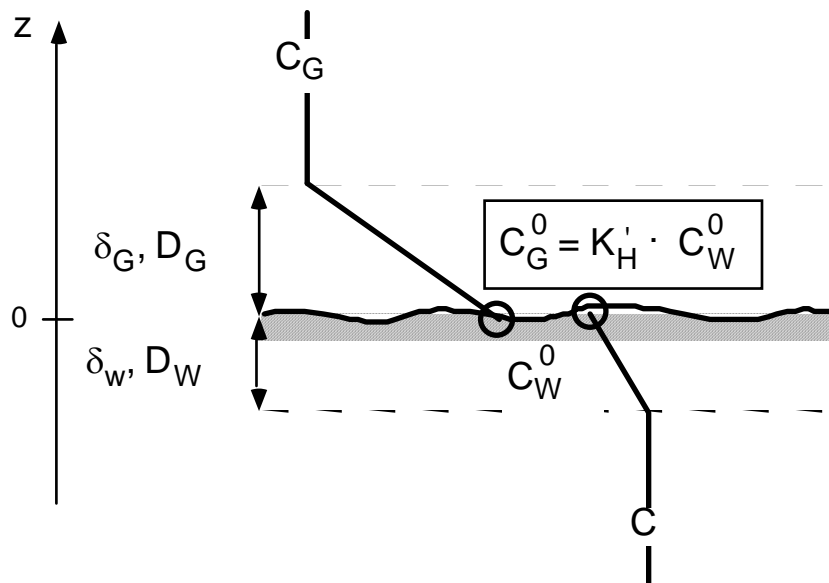


Abb. 6.7: Zwei-Film Modell für den Gasaustausch an der Wasseroberfläche. C_G : Konzentration in der Gasphase; C : Konzentration im Wasser; C_G^0 und C_W^0 : Grenzflächenkonzentrationen, welche gemäß Henry Gesetz (Gl. 6.1) miteinander im Gleichgewicht stehen; δ_G und δ_W : Grenzschichtdicken auf der Gas- bzw. Wasserseite; D_G und D_W : entsprechende molekulare Diffusionskoeffizienten.

Die Konzentrationen unmittelbar an der Phasengrenze sollen im Gleichgewicht stehen, d. h. es gilt die Henry-Bedingung $C_G^0 = K'_H C_W^0$. Für den Transport vom Wasser in die Luft durch die Gasgrenzschicht (F_G) gilt:

$$(6.18) \quad F_G = \frac{C_G^0 - C_G}{\delta_G} \cdot D_G = \frac{D_G}{\delta_G} \cdot (K'_H C_W^0 - C_G)$$

Entsprechend ist der Transport durch die Wasser-Grenzschicht (F_W):

$$(6.19) \quad F_W = \frac{D_W}{\delta_W} \cdot (C - C_W^0)$$

Da im stationären Fall $F_W = F_G$ gilt (zumindest solange man die Reaktivität der Substanz innerhalb der Grenzschichten vernachlässigen kann), kann aus Gl. (6.18) und (6.19) die unbekannte Grenzschichtkonzentration C_W^0 berechnet werden:

$$(6.20) \quad C_W^0 = \frac{v_W \cdot C + v_G \cdot C_G}{K'_H \cdot v_G + v_W} \quad \text{mit } v_W = \frac{D_W}{\delta_W}, \quad v_G = \frac{D_G}{\delta_G}.$$

Einsetzen von Gl. (6.20) in (6.19) ergibt für den Transfer vom Wasser in die Luft:

$$(6.21) \quad F = F_W = F_G = v_W \cdot \frac{v_G \cdot K'_H \cdot C - v_G \cdot C_G}{K'_H \cdot v_G + v_W}$$

Bezeichnen wir mit $C_s = C_G/K'_H$ die zur Gaskonzentration C_G gehörende Gleichgewichtskonzentration im Wasser, so folgt:

$$(6.22) \quad F = \frac{v_W \cdot v_G \cdot K'_H}{K'_H \cdot v_G + v_W} \cdot (C - C_s) = v_{\text{tot}} \cdot (C - C_s)$$

Diese Gleichung hat die gleiche Form wie Gl. (6.11), nur dass die Austauschgeschwindigkeit v_{tot} sich jetzt aus zwei Teilgeschwindigkeiten zusammensetzt:

$$(6.23) \quad \frac{1}{v_{\text{tot}}} = \frac{K'_H \cdot v_G + v_W}{v_W \cdot v_G \cdot K'_H} = \frac{1}{v_W} + \frac{1}{v_G \cdot K'_H} \equiv \frac{1}{v_1} + \frac{1}{v_2}$$

Diese Gleichung lässt sich leicht interpretieren, wenn wir die Austauschgeschwindigkeiten v_i als reziproke Austauschwiderstände $R_i = 1/v_i$ auffassen, welche "in Serie geschaltet" sind und daher addiert werden. Damit lässt sich Gl. (6.23) auch sofort auf den Fall von mehrteiligen Grenzschichten verallgemeinern:

$$(6.24) \quad \frac{1}{v_{\text{tot}}} = R_{\text{tot}} = \sum_i R_i = \sum_i \frac{1}{v_i}$$

Das allgemeinere Konzept von mehrteiligen Grenzschichten ist zum Beispiel in Situationen mit Öl- oder Biofilmen auf der Wasseroberfläche angezeigt. Auch für diesen allgemeineren Fall kann man zum Henry-Gesetz analoge Gleichgewichtsbeziehungen an jedem "Phasenübergang" ansetzen und entsprechende Relationen zwischen den Austauschgeschwindigkeiten herleiten.

Wir beschränken uns hier jedoch auf den konkreten Fall der zweiteiligen Grenzschicht zwischen Wasser und Luft. Gemäß Gl. (6.23) lassen sich je nach der relativen Größe von v_W bzw. K'_{HV_G} flüssigfilm- bzw. gasfilmkontrollierte Situationen unterscheiden. Im Abschnitt 6.2 sind Substanzen mit *flüssigfilmkontrolliertem Übergang* diskutiert worden:

$$(6.25) \quad v_W \ll K'_H \cdot v_G = \frac{K_H}{R \cdot T} \cdot v_G \Rightarrow v_{\text{tot}} \approx v_W$$

Wir sehen jetzt, dass der Gasaustausch für leichtflüchtige bzw. schlecht lösliche Substanzen mit großem Henry-Koeffizienten K'_H durch die Wassergrenzschicht

kontrolliert wird, wie in Abschnitt 6.2 angenommen. In diese Kategorie fallen alle nicht-reaktiven Gase, wie O_2 , N_2 , CH_4 , oder die Edelgase. Im Gegensatz dazu gibt es für Substanzen mit kleinem Henry Koeffizienten K'_H den *gasfilmkontrollierten Übergang*:

$$(6.26) \quad v_W \gg K'_H \cdot v_G = \frac{K_H}{R \cdot T} v_G \Rightarrow v_{tot} \approx K'_H \cdot v_G = \frac{K_H}{R \cdot T} v_G$$

Gasfilmkontrolliert ist der Gasaustausch für gut lösliche bzw. wenig flüchtige Substanzen mit kleinem Henry Koeffizienten K'_H , der typische Vertreter dieser Kategorie ist der Wasserdampf selber, aber auch größere organische Moleküle gehören dazu.

Um zu sehen, ob eine Substanz flüssig- oder gasfilmkontrolliert ist, müssen wir neben K'_H natürlich auch die Austauschgeschwindigkeit durch die Gasgrenzschicht v_G kennen. Auch v_G hängt von der Windgeschwindigkeit u_{10} ab (Abb. 6.8). Bei gleichen Windgeschwindigkeiten sind die v_G -Werte rund 10^3 -mal größer als v_W . Daher liegt das Übergangsgebiet zwischen flüssigfilm- bzw. gasfilmkontrolliertem Austausch bei Henry Koeffizienten K'_H von ca. 10^{-3} , bzw. wegen $RT \sim 24 \text{ atm L mol}^{-1}$ zwischen K_H -Werten von 10^{-2} bis $10^{-1} \text{ atm L mol}^{-1}$ (Abb. 6.9).

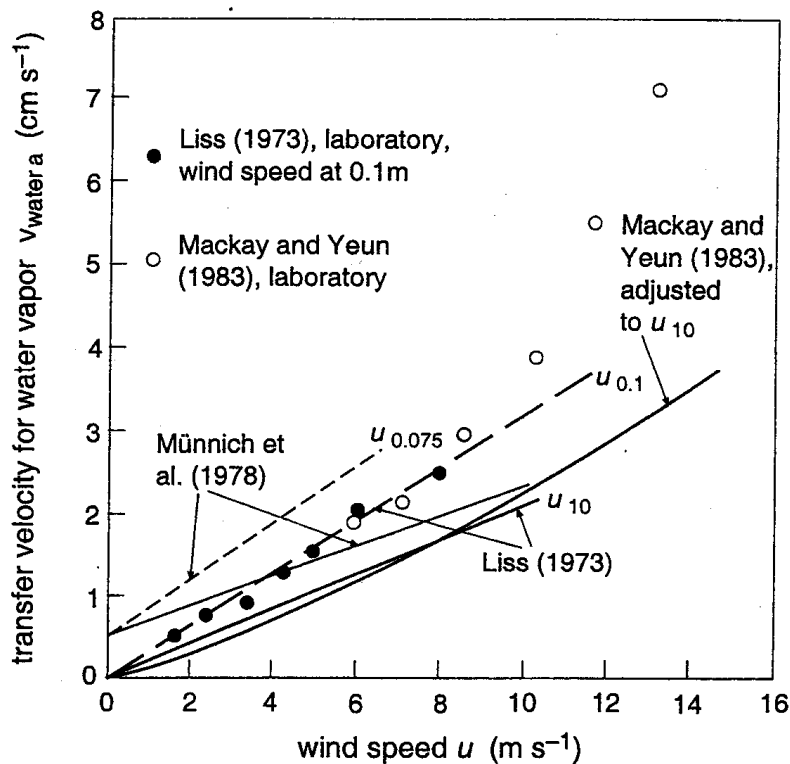


Abb. 6.8 Einfluss der Windgeschwindigkeit u auf die Austauschgeschwindigkeit von Wasserdampf als typischer Wert für die Gasfilm-Austauschgeschwindigkeit v_G (in der Figur steht $v_{\text{water a}}$ für v_G). Aus Schwarzenbach et al., 2003.

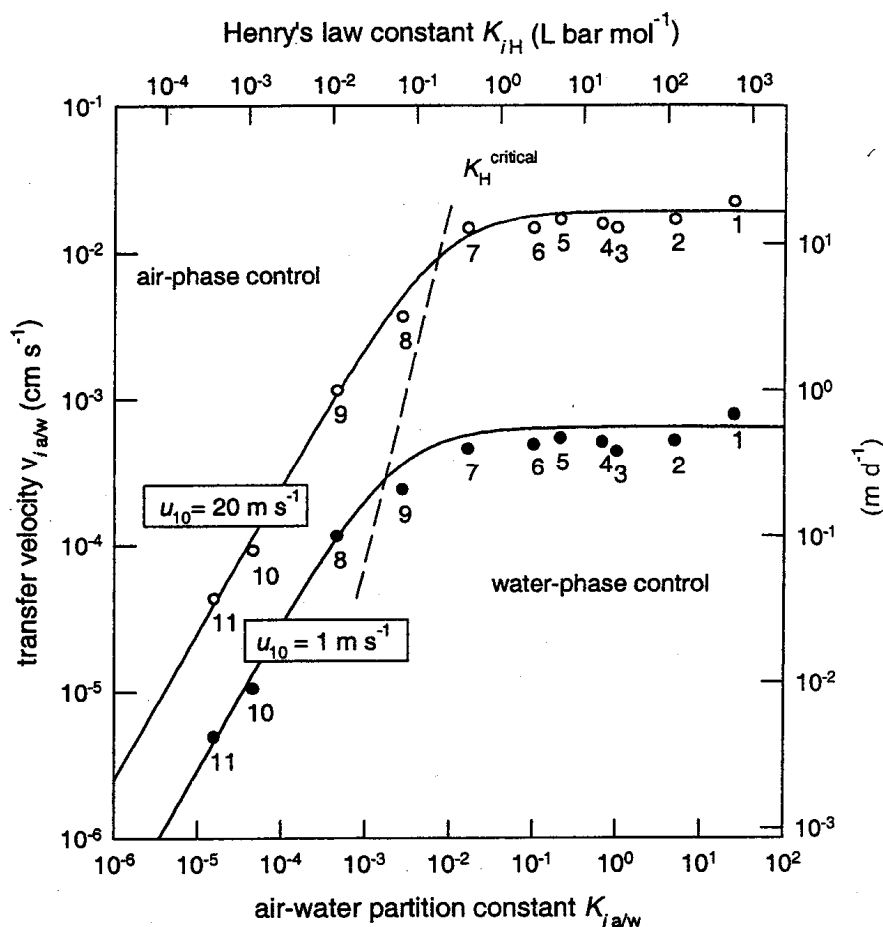


Abb. 6.9: Totale Austauschgeschwindigkeit v_{tot} (hier $v_{ia/w}$) in Abhängigkeit des Henry-Koeffizienten K'_H (hier $K_{ia/w}$) bzw. K_H (hier K_{iH}) für zwei verschiedene Windgeschwindigkeiten u_{10} . Die untersuchten Substanzen sind verschiedene organische Moleküle von den leichtflüchtigen Methan (1) und Trichlorfluormethan (Freon-11, 2) über Benzol (5) bis zu Hexanol (9), Benzpyren (10) und Phenol (11). Aus Schwarzenbach et al., 2003.

Wir haben hier ein Zwei-Schichten Modell analog zum Modell mit einer stagnierenden Grenzschicht auf der Wasserseite hergeleitet. Entsprechend könnte analog zum Modell mit einer austauschenden Wassergrenzschicht ein Zwei-Komponenten-Austauschmodell entwickelt werden. Die resultierende totale Austauschgeschwindigkeit v_{tot} würde sich aus v_W und v_G genau wie in Gl. (6.23) zusammensetzen. Der einzige Unterschied bestünde wiederum in der Art, wie die molekularen Diffusionskoeffizienten (D_W und D_A) v_W und v_G beeinflussen.

6.4 Gasaustausch für Wasserdampf: Verdunstung

Im Abschnitt 6.3 wurde Wasserdampf als typischer Vertreter der Kategorie der gasfilmkontrollierten Substanzen genannt. Tatsächlich kann man die Prozesse der Verdunstung und Kondensation über einer Wasseroberfläche als Gasaustausch von Wasserdampf zwischen Wasser und Luft auffassen. Das mag zunächst etwas seltsam erscheinen, denn was sollen die Löslichkeit bzw. die Konzentration von Wasser(dampf) in Wasser sein? Diese Größen lassen sich jedoch ganz natürlich definieren. Das Henry-Gesetz (Gl. 6.3) für Wasserdampf

$$(6.27) \quad e_w = K_H \cdot C_w$$

stellt einen Zusammenhang zwischen dem Sättigungsdampfdruck e_w und der molaren Konzentration C_w von Wasser her. Letztere ergibt sich als Anzahl Mole Wasser in einem Liter zu $C_w = n_w/V_w = \rho_w/M_w \sim 1000 \text{ g L}^{-1} / 18 \text{ g mol}^{-1} = 55.55 \text{ mol L}^{-1}$. Diese molare Konzentration des Wassers mit dem einprägsamen Wert 55.55 spielt in der aquatischen Chemie eine wichtige Rolle. Mit den bekannten Werten für den Sättigungsdampfdruck (s. Gl. 6.6) ergeben sich die in der folgenden Tab. 6.3 aufgeführten Werte für den Henry-Koeffizienten von Wasser. Daraus ist ersichtlich, dass Wasser tatsächlich im Vergleich zu leichtflüchtigen Gasen einen sehr kleinen Henry-Koeffizienten besitzt.

Tabelle 6.3: Sättigungsdampfdruck und "Henry Koeffizient" von Wasser in Abhängigkeit der Wassertemperatur T_w

T_w (°C)	p (10^{-3} atm)	K_H atm (mol/L) $^{-1}$	K'_H (-)
0	6.03	0.109×10^{-3}	4.84×10^{-6}
5	8.61	0.155×10^{-3}	6.79×10^{-6}
10	12.12	0.218×10^{-3}	9.39×10^{-6}
15	16.83	0.303×10^{-3}	12.81×10^{-6}
20	23.07	0.415×10^{-3}	17.26×10^{-6}
25	31.26	0.563×10^{-3}	23.00×10^{-6}

Die Netto-Verdunstung über einer Wasseroberfläche kann nun in Analogie zu Gl. (6.11) als ein Gasaustauschfluss dargestellt werden. Da die Konzentration in der Wasserphase auch in der Grenzschicht konstant (55.55 mol L^{-1}) ist, handelt es sich um einen rein gasfilmkontrollierten Übergang. Die Gleichgewichtskonzentration an der Oberfläche entspricht dem Sättigungsdampfdruck bei der Temperatur des

Wassers $e_W(T_W)$, während die Konzentration in der freien Atmosphäre durch den dortigen Wasserdampfdruck e gegeben ist. Also ist der Verdunstungsfluss Q_V :

$$(6.28) \quad Q_V \propto v_G (e_W(T_W) - e_A)$$

Wie bereits in Kap. 5 festgestellt, sind der Wasserfluss Q_V und der Wärmefluss H_V infolge von Verdunstung zueinander proportional. Somit liefert uns Gl. (6.28) rückblickend eine Begründung für die in Kap. 5 eingeführte empirische Beziehung für den Fluss von latenter Wärme H_V , welche lautete (Gl. 5.9):

$$(6.29) \quad H_V = f(u, \dots) (e_W - e_A)$$

Der von der Windgeschwindigkeit u abhängige Proportionalitätsfaktor $f(u)$ ist also direkt mit der Gasaustauschgeschwindigkeit durch die Gasphasen-Grenzschicht verknüpft. Analoges gilt natürlich auch für den Fluss fühlbarer Wärme (s. Gl. 5.13). Die Analogie des Gasaustausches zu den in Kap. 5 beschriebenen Wärmeaustauschprozessen wird auch bei den im folgenden Abschnitt 6.5 diskutierten Anwendungen der Gasaustauschtheorie auf Flüsse und Seen deutlich.

Der Wasserdampfgehalt der Luft wird oft durch die relative Feuchte f_{rel} beschrieben. Es gilt:

$$(6.30) \quad f_{rel} = \frac{e_A}{e_W(T_A)}$$

Es ist zu beachten, dass bei der Verdunstung nicht der Sättigungsdampfdruck bei der Lufttemperatur T_A sondern bei der Wassertemperatur T_W relevant ist, da es um die Gleichgewichtskonzentration unmittelbar an der Wasseroberfläche geht. Aufgrund der viel höheren Wärmekapazität des Wassers wird dort die Temperatur durch das Wasser bestimmt. Mit der auf die Bedingungen an der Wasseroberfläche normierten relativen Feuchte h

$$(6.31) \quad h = \frac{e_A}{e_W(T_W)}$$

lässt sich Gl. (6.28) umschreiben zu:

$$(6.32) \quad Q_V \propto v_G (1 - h)$$

Der Term $(1 - h)$ kommt im Zusammenhang mit Verdunstungsprozessen oft vor, zum Beispiel bei der Beschreibung der Isotopenfraktionierung (Tritiumanreicherung) durch Wasserdampfaustausch.

6.5 Gasaustausch in Flüssen und Seen

Da *Fließgewässer* über den Flussquerschnitt im Allgemeinen gut durchmischt sind, kann (ähnlich wie für die Wassertemperatur) die Gaskonzentration an der Wasseroberfläche durch die mittlere Konzentration im Fluss ersetzt werden. Damit ergibt sich für den Gasaustausch die lineare Differentialgleichung

$$(6.33) \quad \left(\frac{dC}{dt} \right) = -\frac{v_{\text{tot}}}{h} \cdot (C - C_s) + J$$

mit C : mittlere Gaskonzentration im Fluss
 h : mittlere Flusstiefe
 J : Produktion des Gases pro Zeit und Volumen ($J < 0$: Gaszehrung)

Für $J = 0$, konstantes h und v_{tot} ergibt sich die Lösung

$$(6.34) \quad C(t) = (C_0 - C_s) \cdot e^{-t/t_A} + C_s \quad \text{mit} \quad t_A = \frac{h}{v_{\text{tot}}}$$

mit C_0 : Gaskonzentration für $t = 0$
 t_A : Austauschzeit

Unter der Annahme einer konstanten Fließgeschwindigkeit $v = x/t$ ergibt sich weiter:

$$(6.35) \quad C(x) = (C_0 - C_s) \cdot e^{-x/x_A} + C_s \quad \text{mit} \quad x_A = \frac{v \cdot h}{v_{\text{tot}}}$$

mit x_A : Austauschstrecke

Ein Beispiel: Für $v_{\text{tot}} = 3 \text{ m} \cdot \text{d}^{-1}$, $h = 1 \text{ m}$ und $v = 1 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ wären Austauschzeit und -strecke: $t_A = 0.33 \text{ d}$, $x_A = 28.8 \text{ km}$.

Es gibt eine elegante Methode, t_A bzw. v_{tot} für Sauerstoff aus den tagesperiodischen Konzentrationsschwankungen zu berechnen, welche durch die Photosynthese bzw. Respiration des im Fluss suspendierten Planktons entstehen. Hat nämlich in Gl.

(6.33) der Produktions/Verbrauchs-Term J die Form $J(t) = -J_0 + J_1 \sin(\omega t)$, wobei $\omega = 2\pi \text{ d}^{-1} = 6.28 \text{ d}^{-1}$ die "Tages-Kreisfrequenz" bedeutet und $J(t)$ als proportional zur Tageslicht-Funktion $I(t)$ (d.h. zum Sonnenstand) angenommen wird, so lautet die Lösung von (6.33) (v_{tot} , h const.):

$$(6.36) \quad C(t) = C_0 \cdot e^{-kt} + \left(C_s - \frac{J_0}{k} \right) \cdot (1 - e^{-kt}) + \frac{J_1 \cdot k}{\omega^2 + k^2} \cdot \left[\frac{\sin(\omega t - \phi)}{\cos \phi} + \frac{\omega}{k} \cdot e^{-kt} \right]$$

mit $k = \frac{v_{\text{tot}}}{h}$, $\phi = \arctg\left(\frac{\omega}{k}\right)$

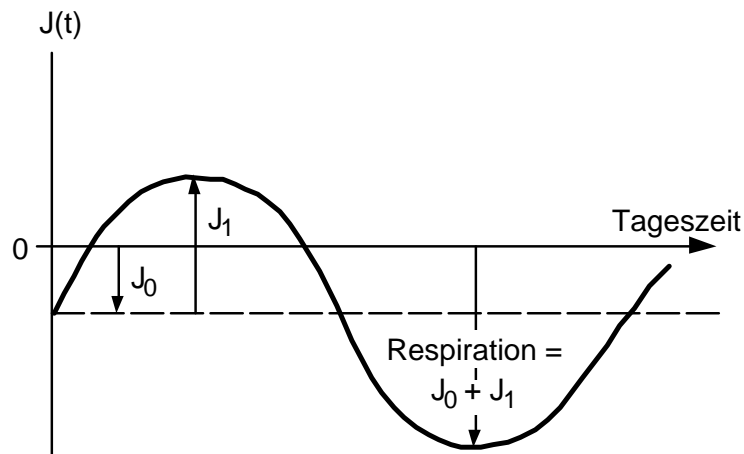


Abb. 6.10: Schematischer Verlauf der O₂-Produktion bzw. -Zehrung im Wasser: J_1 = O₂-Produktion durch Photosynthese; $J_1 + J_0$ = O₂-Verbrauch durch Respiration

Misst man den tatsächlichen O₂-Verlauf im Fluss als Funktion der Zeit und approximiert diesen als einen gegenüber der Lichtfunktion $I(t)$ um ϕ phasenverschobenen Sinus

$$(6.37) \quad C(t) = A + B \cdot \sin(\omega t - \phi)$$

so führt für $t \gg k^{-1}$ ein Vergleich zwischen (6.36) und (6.37) zu einem Zusammenhang zwischen den experimentell bestimmbar Parametern A, B und ϕ und den unbekannt Koeffizienten J_0 , J_1 und $k = v_{tot}/h$:

$$(6.38a) \quad k = \frac{\omega}{\text{tg}\phi}$$

$$(6.38b) \quad J_0 = k \cdot (C_S - A)$$

$$(6.38c) \quad J_1 = \frac{B}{k} \cdot (\omega^2 + k^2) \cdot \cos(\phi)$$

Schurr und Ruchti (Schweiz. Z. Hydrol. 37, 144-147, 1975) interpretierten J_1 als Photosynthese (ausgedrückt als O₂-Produktion) und $(J_0 + J_1)$ als respirativen O₂-Verbrauch. Aus Messungen in einigen großen Flüssen fanden sie die folgenden typischen Werte für die Phasenverschiebung zwischen Lichteinstrahlung und Sauerstoffkonzentration und die daraus abgeleiteten Parameter:

$$\phi = 0.63 \text{ (O}_2\text{-Maximum um 2.4 Stunden hinter Lichtmaximum)}$$

also	$k = 8.6 \text{ d}^{-1} = 0.36 \text{ h}^{-1}$	
	$J_1 = 0.2 \text{ (mg}\cdot\text{l}^{-1}) \text{ h}^{-1}$	Photosynthese
	$J_1 + J_0 = 0.6 \text{ (mg}\cdot\text{l}^{-1}) \text{ h}^{-1}$	Respiration

Daraus folgt für die Parameter A und B in Gl. (6.37):

$$(6.39a) \quad A = C_s - \frac{J_0}{k} = C_s - 1.1 \text{ mg l}^{-1}$$

$$(6.39b) \quad B = \frac{k \cdot J_1}{(\omega^2 + k^2) \cdot \cos(\phi)} = 0.44 \text{ mg l}^{-1}$$

Das heißt, dass die mittlere O₂-Konzentration (A) im Fluss um den Betrag $J_0/k = 1.1 \text{ mg l}^{-1}$ kleiner ist als die Gleichgewichtskonzentration C_s und die Amplitude der täglichen O₂-Variation $B = 0.44 \text{ mg l}^{-1}$ beträgt.

In *Seen* ist, wie schon im Fall der Temperatur, der Zusammenhang zwischen O₂-Flux durch die Wasseroberfläche und der entsprechenden Veränderung der oberflächlichen O₂-Konzentration komplizierter. Während der Stagnationsperiode kann zum Beispiel das Epilimnion als vollständig durchmischtes, mit der Atmosphäre in Kontakt stehendes System betrachtet werden, womit die Gleichungen (6.33) bis (6.39) weiterhin gültig sind. Allerdings sind die mittleren Übergangskoeffizienten v_{tot} kleiner als in Fließgewässern, weil die Oberfläche ungestört ist (keine Strömung).

Das Modell (6.36) ergibt für einen typischen eutrophen See im Sommer (Produktionsmaximum) die folgende Situation:

$$\begin{aligned} h_E &= 8 \text{ m} \\ v_{\text{tot}} &= 0.6 \text{ m d}^{-1} \\ \Rightarrow k &= v_{\text{tot}}/h_E = 0.075 \text{ d}^{-1} \end{aligned}$$

Somit ist der Gasaustausch langsam im Vergleich zum Tagesgang der O₂-Produktion ($k \ll \omega$), weshalb mit $\phi = 1.56 \sim \pi/2$ die maximale Phasenverschiebung resultiert (O₂-Maximum gegenüber dem Licht um 6 Stunden retardiert). Weiter ist die photosynthetische Produktion groß im Vergleich zum Abbau durch Respiration:

$$\begin{aligned} J_1 &= 7 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3} \text{ d}^{-1} = 7 \text{ (mg l}^{-1}) \text{ d}^{-1} && \text{(Photosynthese)} \\ J_1 + J_0 &= 1 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3} \text{ d}^{-1} && \text{(Respiration)} \\ \text{also } J_0 &= -6 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3} \text{ d}^{-1} \end{aligned}$$

Somit folgt für die Parameter A und B:

$$A = \left(C_s - \frac{J_0}{k} \right) = C_s + 80 \text{ mg l}^{-1} \quad \text{(mittlere Übersättigung)}$$

$$B = \frac{k \cdot J_1}{(\omega^2 + k^2) \cdot \cos(\phi)} = 1.2 \text{ mg l}^{-1} \quad \text{(Amplitude)}$$

Natürlich ist die Übersättigung von $80 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ (zu vergleichen mit typischen Gleichgewichtskonzentrationen von $10 - 12 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$, s. Tab. 6.1) ein hypothetischer Wert, da diese großen Produktivitäten nicht über längere Zeiten auftreten und somit in Gl. (6.36) auch die Terme mit e^{-kt} berücksichtigt werden müssten. Das Beispiel demonstriert aber, wieso sich in Seen in Begleitung von Produktionsspitzen sehr rasch O_2 -Übersättigungen von gegen 200% aufbauen können; der Gasaustausch ist zu langsam für einen raschen Abbau des produzierten Sauerstoffs.

Im Hypolimnion von Seen findet infolge Lichtmangels kaum mehr Photosynthese statt, wohl aber Respiration. Dies führt im Laufe des Sommers zu einer Abnahme der Sauerstoffkonzentration, die in eutrophen Seen oft zu komplett anoxischen Bedingungen führt. Die Wiederbelüftung im Winter hängt von der Größe der mittleren O_2 -Konzentration im See beim Beginn der Zirkulation und der Seetiefe ab.

Für den Fall der Vollzirkulation eines Sees können wir Gl. (6.34) anwenden, wobei für h die mittlere Seetiefe einzusetzen ist. Z.B. ist für einen See mit $h = 30 \text{ m}$, und mit $v_{\text{tot}} = 1 \text{ m}\cdot\text{d}^{-1}$ wird die Austauschzeit $t_A = 30$ Tage. Die Belüftung während der winterlichen Zirkulation reicht also schon bei Seen mit mäßiger Tiefe nicht aus, um vollständige Sättigung mit Sauerstoff zu erreichen.

Literatur zum Thema Gasaustausch:

- Brutsaert & Jirka (eds.), 1984. Gas transfer at water surfaces. Reidel Publishing, Dordrecht.
- Clark et al., 1995. Gas transfer velocities for SF_6 and ^3He in a small pond at low wind speeds. *Geophys. Res. Lett.* 22:93-96.
- Deacon, 1977. Gas transfer to and across an air-water interface. *Tellus*. 29: 363-374.
- Ho et al., 2006. Measurements of air-sea gas exchange at high wind speeds in the Southern Ocean: Implications for global parameterizations. *Geophys. Res. Lett.*, 33, L16611, doi:10.1029/2006GL026817.
- Liss & Merlivat, 1986. Air-sea gas exchange rates: Introduction and synthesis, pp. 113-127 in Buat-Ménard (ed.), *The role of air-sea exchange in geochemical cycling*. Reidel Publishing, Dordrecht.
- Livingstone & Imboden, 1993. The non-linear influence of wind-speed variability on gas transfer in lakes. *Tellus* 45B:275-295.
- Watson & Ledwell, 2000. Oceanographic tracer release experiments using sulphur hexafluoride, *J. Geophys. Res.* 105:14325-14337.
- Upstill-Goddard et al., 1990. Gas transfer velocities in lakes measured with SF_6 . *Tellus*. 42B: 364-377.
- Schwarzenbach, Gschwend, & Imboden, 2003. *Environmental organic chemistry*, 2nd edition. John Wiley & Sons, Hoboken, NJ. Speziell die Kap. 3 - 6, 19, 20.
- Wanninkhof, 1992. Relationship between wind speed and gas exchange over the ocean. *J. Geophys. Res.* 97: 7373-7382.
- Wanninkhof et al., 1990. Gas transfer velocities on lakes measured with sulfur hexafluoride. In: Wilhelms (ed.), *Air-water mass transfer*. Minneapolis, American Society of Civil Engineers. pp. 441-458.