

Methane dynamics in oxic and anoxic aquatic systems

Doctoral Thesis

Author(s):

Diem, Torsten

Publication date:

2008

Permanent link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-005820827>

Rights / license:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#)

Diss. ETH Nr. 18113

Methane dynamics in oxic and anoxic aquatic systems

A dissertation submitted to
ETH Zurich
for the degree of
Doctor of Sciences

presented by

Torsten Diem
Dipl. Natw. ETH
ETH Zurich

born May 30th 1974
citizen of Germany

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Bernhard Wehrli, examiner
Prof. Dr. Nina Buchmann, co-examiner
Dr. Carsten Schubert, co-examiner

2008

Abstract

Due to the rapid increase of trace gas concentrations (CO₂, CH₄ and N₂O) since the middle of the 18th century and the predicted temperature increase of 1.6 to 6.4 °C suggested by the Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) efforts to contain greenhouse gas emissions are inevitable. One possible way would be the use of low-emission energy sources and renewable resources, for example hydropower. In contrast to the assumption, hydropower is not a source for greenhouse gases, studies in boreal and tropical reservoirs could show that the flooding of large amounts of organic carbon in and above the soil caused the production and emission of large amounts CO₂ and CH₄. After high emissions in the first few years after flooding, emissions level off after approximately 20 years to an emission level close to natural lakes.

Even more greenhouse gases are contained in anoxic ocean basins, as for example the Black Sea. Here as well, anthropogenic influences (e. g. eutrophication) are able to cause changes in the ecosystem resulting in changes in greenhouse gas emissions. Between the oxygen containing surface waters and the oxygen free deep waters of the Black Sea, a so called suboxic zone exists. In this zone oxygen and sulfide co-exist in minor concentrations (< 10 µM O₂ and < 1 µM H₂S). Until recently, it was assumed that the major fraction of methane was oxidized anaerobically. Recent studies, however, suggest a relevant proportion of oxidation in the suboxic zone is performed under aerobic conditions.

The present dissertation examines the dynamics of greenhouse gases in two diverse aquatic ecosystems, hydroelectric reservoirs in Switzerland and the Black Sea. On the one hand, the relevance of possible greenhouse gas emissions caused by alpine and peri-alpine reservoirs will be examined. So far, it was assumed these reservoirs are free of emissions or emit only negligible amount of greenhouse gases. Furthermore, the question of differences in methane cycling between the western and central Black Sea influenced by the inflow of major streams and the less impacted eastern part is addressed.

The first chapter discusses greenhouse gas emissions from eleven Swiss hydroelectric reservoirs, situated at different elevation levels. Emissions were calculated using surface concentrations of dissolved gases, wind speed and a gas exchange model. Possible correlations between season and elevation of reservoirs were examined. Resulting emissions were $1030 \pm 780 \text{ mg CO}_2 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ for

CO₂, $0.20 \pm 0.15 \text{ mg CH}_4 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ for CH₄ and $72 \pm 22 \text{ } \mu\text{g N}_2\text{O m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ for N₂O. Considerably higher were methane emissions of the Lake Wohlen reservoir ($1.8 \pm 0.9 \text{ mg CH}_4 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$). An estimation of the importance of gas loss at the turbine compared to diffusive surface flux showed the percentage of gas loss at the turbine to be $46 \pm 18 \%$ for two reservoirs above 1500 m above sea level and $14 \pm 7 \%$ for one reservoir below 1000 m a. s. l. Measurements of methane concentrations in inflows gave information on the importance of internal methane production compared to methane contributed by inflows. A trend showing increasing importance of methane transport by inflows with increasing elevation of the reservoir was found.

Chapter 2 tries to answer the question, if methane emissions in a river downstream of hydroelectric reservoirs are different from a river without hydropower influence. To do this, the Aare River downstream of Innertkirchen and the Lütchine River downstream of the confluence of its two sources was investigated. We assume, the comparatively higher emissions of the Aare River ($22 \pm 21 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$) compared to the Lütchine River ($0.8 \pm 0.7 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$) are the result of increased turbulence during the passage of the Aare canyon. Both rivers discharge into the ultra-oligotrophic Lake Brienz. Methane content and diffusive surface flux are comparable to other European lakes.

In the third chapter, the relevance of anaerobic compared to aerobic methane oxidation and N₂O production in an oxygen deficient zone of the Black Sea is discussed. Three detailed profiles (measurements every 2.5 to 5 meters in the water column) of the two dissolved gases in the suboxic zone were measured. With the help of stable isotopes and the activity of aerobic and anaerobic methanotrophs the ratio of the two oxidation processes was examined. Results of the three stations in the central Black Sea, slightly further north and in the north-eastern part were compared. Methane oxidation rates were calculated with Fick's second law and estimates of turbulent diffusion. The results were compared to the gene expression of methanotrophic microorganisms for the station in the central Black Sea. We suggest methane oxidation in the suboxic zone of the central Black Sea to be primarily aerobic. Methane concentrations are reduced to approximately 2nM at the top of the suboxic zone, comparable to atmospheric equilibrium concentrations. With the help of two additional studies about the anammox-process and denitrification done at the same sampling expedition we could link the lower N₂O-peak in the water column to coupled nitrification and the anammox-process.

Kurzfassung

Auf Grund des rasanten Anstiegs der Spurengaskonzentrationen von CO₂, CH₄ und N₂O seit dem Beginn der industriellen Revolution Mitte des 18. Jahrhunderts und der Klimaprognosen des Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), die eine Klimaerwärmung zwischen 1.4 und 6.4°C vorhersagen, sind Anstrengungen zur Eindämmung von Treibhausgasemissionen unvermeidbar. Eine Möglichkeit dazu böte die Nutzung emissionsarmer Energiequellen und erneuerbarer Ressourcen, wie zum Beispiel Wasserkraft. Entgegen der Annahme, es handele sich hierbei um eine Art der Elektrizitätsproduktion, die ohne den Ausstoss von Treibhausgasen auskommt ergaben Untersuchungen in tropischen und borealen Stauseen, dass durch die Überschwemmung enormer Mengen organischen Kohlenstoffes über und in Böden grosse Mengen von CO₂ und CH₄ produziert und emittiert werden. Nach zu Beginn hohem Ausstoss dieser beiden Treibhausgase pendeln sich die Emissionen nach etwa 20 Jahren auf ähnlichem Niveau wie dem natürlicher Seen ein.

Weitere grosse Mengen Treibhausgase enthalten anoxische Meeresbecken, wie zum Beispiel das Schwarze Meer. Auch hier können anthropogene Einflüsse (z. B. Eutrophierung) zu einer Veränderung des Ökosystems und einer daraus resultierenden Veränderung der Treibhausgasemissionen führen. Zwischen dem sauerstoffhaltigen Oberflächenwasser und dem sauerstofffreien Tiefenwasser des Schwarzen Meeres existiert die sogenannte suboxische Zone, in der Sauerstoff und Sulfid in geringen Konzentrationen koexistieren (< 10 µM O₂ und < 1 µM H₂S). Bisher ging man davon aus, der grösste Teil des gelösten Methans werde durch anaerobe Methanoxidation konsumiert. Vor kurzem veröffentlichte Studien deuten jedoch auf ausschliesslich aerobe Oxidation von Methan in der suboxischen Zone hin.

Die vorliegende Dissertation widmet sich der Untersuchung von Treibhausgasen in zwei unterschiedlichen Ökosystemen, Stauseen in der Schweiz und dem Schwarzen Meer. Zum einen soll die Relevanz möglicher Treibhausgasemissionen in alpinen und peri-alpinen Stauseen beleuchtet werden, von denen bisher angenommen wurde sie seien emissionsfrei oder emittierten nur unbedeutende Mengen. Des weitern widmet die Studie sich der Frage, ob Unterschiede im Methankreislauf des Schwarzen Meeres zwischen dem eher durch die grossen Zuflüsse beeinflussten westlichen und zentralen Teil und dem weniger durch grosse Flüsse beeinträchtigten östlichen Teil existieren.

Das erste Kapitel behandelt die Untersuchung der Treibhausgasemissionen von elf Stauseen der Schweiz, die sich auf unterschiedlichen Höhenlagen befinden. Emissionen der Treibhausgase CO_2 , CH_4 und N_2O wurden mit Hilfe von Oberflächenkonzentrationen, Windgeschwindigkeit und einem Gasaustauschmodell berechnet. Mögliche Abhängigkeiten der Emissionen von der Jahreszeit und der Höhenlage der Stauseen wurden untersucht. Es ergaben sich durchschnittliche Emissionen von $1030 \pm 780 \text{ mg CO}_2 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, für CH_4 $0.20 \pm 0.15 \text{ mg CH}_4 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ und für N_2O $72 \pm 22 \text{ } \mu\text{g N}_2\text{O m}^{-2} \text{ d}^{-1}$. Deutlich höher waren die Methanemissionen des Wohlensee ($1.8 \pm 0.9 \text{ mg CH}_4 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$). Des Weiteren wurde abgeschätzt, wie gross der Anteil der Methanemissionen, die beim turbulenten Transport des Wassers durch die Turbine entstehen, im Vergleich zu den diffusiven Emissionen über die Oberflächen war. Für zwei Stauseen oberhalb 1500 m NN ergab sich ein Anteil an der Gesamtemission von $46 \pm 18 \%$ und für den Sihlsee (unterhalb 1000m NN) ein Anteil von $14 \pm 7 \%$. Methanmessungen in den Zuflüssen sollten Aufschluss darüber geben, wie wichtig die Methanproduktion in den Sedimenten der Stauseen im Vergleich zu dem in die Stauseen transportierten Methans ist. Es zeigt sich ein Trend von zunehmender Bedeutung des Methantransportes durch Zuflüsse mit zunehmender Höhe.

Im zweiten Kapitel wird die Frage aufgegriffen, wie sich Methanemissionen in einem Flussabschnitt unterhalb von Wasserkraftwerken im Vergleich zu einem nicht von Dämmen und Stauseen beeinflussten Flussabschnitt verhalten. Dazu wurden die Aare unterhalb von Innertkirchen und die Lütchine ab dem Zusammenschluss der beiden Quellflüsse, schwarze und weisse Lütchine untersucht. Wir vermuten, die im Vergleich zur Lütchine ($0.8 \pm 0.7 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$) höheren Emissionen der Aare ($22 \pm 21 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$) entstehen durch die Passage der Aareschlucht und den dabei auftretenden Turbulenzen. Beide Flüsse münden in den ultra-oligotrophen Brienzensee, von dem festgestellt werden konnte, dass er bezüglich des Methangehaltes und der diffusiven Oberflächenemission etwa im unteren Drittel von bisher untersuchten europäischen Seen liegt.

Beim dritten Kapitel wird der Frage nachgegangen, welche Bedeutung die anaerobe und die aerobe Methanoxidation, sowie der N_2O -Produktion in einer sauerstoffarmen Zone des Schwarzen Meeres haben. Dazu wurden drei detaillierte Profile (Messungen alle 2.5 bis 5 Meter)

der beiden Gase in der suboxischen Zone erstellt. Durch Messungen stabiler Isotope und Messungen der Aktivität aerober und anaerober Methanoxidierer sollten die Anteile der beiden Oxidationsprozesse und deren Verhältnis untersucht werden. Ergebnisse dreier Messstationen, im zentralen Bereich, etwas nördlich davon und im nordöstlichen Schwarzen Meer wurden einander gegenüber gestellt. Dabei wurden Methanoxidationsraten, die mit Hilfe des zweiten Fick'schen Gesetzes und turbulenter Diffusion abgeschätzt wurden miteinander verglichen und bei einer Station der Genexpression von methanotrophen Mikroorganismen gegenübergestellt. Es wird vermutet, die im suboxischen Bereich gefundene Methanoxidation findet ausschliesslich durch aerobe Oxidation statt. Die Oxidation reduziert die Methankonzentrationen bis auf eine Konzentration von etwa 2 nM, also in etwa auf die Gleichgewichtskonzentration von Wasser im Kontakt mit der Atmosphäre. Mit Hilfe zweier Studien über den Anammox-Prozess und Denitrifikation, welche auf der gleichen Probenahme stattfanden, wurden Vermutungen über die Entstehung von N_2O in der suboxischen Zone angestellt. Aufgrund fehlender Denitrifikation wird vermutet, N_2O entsteht durch Nitrifikation, die mit dem Anammox-Prozess verknüpft ist.