

INAUGURAL - DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlichen Gesamtfakultät
der
Ruprecht - Karl - Universität
Heidelberg

vorgelegt von
Dipl. Phys. Bernd Jähne
aus Pirmasens/Pfalz

1980

ZUR PARAMETRISIERUNG DES GASAUSTAUSCHES
MIT HILFE VON LABOREXPERIMENTEN

Referent: Prof. Dr. Karl Otto Münnich

Koreferent: Prof. Dr. Wolfgang Roether

Zusammenfassung

In der folgenden Arbeit werden in Laborexperimenten die Mechanismen des Gasaustausches zwischen Atmosphäre und Meer untersucht. Dazu wurde erstmals ein ringförmiger Wind-Wasser-Kanal eingesetzt, der gegenüber linearen eine Reihe von Vorteilen aufweist. Der Einfluß der Zentrifugalkräfte auf die Austauschprozesse erwies sich als gering.

Gemessen wurden neben der Gasaustauschrate für CO_2 der Transfer von Wärme in Wasser, die Verdunstungsrate, die Schubspannungsgeschwindigkeit und mit Hilfe einer optischen Methode Neigungsspektren und mittlere Neigungen der Wasserwellen.

Im glatten Fall entspricht die viskose Grenzschicht beiderseits der Wasseroberfläche völlig der an einer festen Wand. Das bestätigen die Experimente sowohl durch die absoluten Raten als auch durch die Schmidtzahlabhängigkeit des Gasaustausches von $\text{Sc}^{-2/3}$, die unmittelbar aus Kontinuitätsüberlegungen resultiert.

Mit dem Auftreten von Kapillarwellen steigen die Transfergeschwindigkeiten der wasserseitig kontrollierten Austauschprozesse stark an. Die Erhöhung des Gasaustausches ist besonders groß, da sich gleichzeitig die Schmidtzahlabhängigkeit auf $\text{Sc}^{-1/2}$ ändert. Zur Erklärung des hohen Anstiegs reichen die bisherigen theoretischen Vorstellungen einer Grenzschichtdickenvariation durch Kapillarwellen nicht aus. Die Änderung der Schmidtzahlabhängigkeit des Gasaustausches deutet vielmehr an, daß durch das Wellenfeld sich ein neuer Mechanismus des turbulenten Transports einstellt. Zur Parametrisierung des Einflusses der Wellen erscheint die mittlere quadratische Neigung der Wellen als geeignete Größe.

In Übereinstimmung mit Laborexperimenten an linearen Wind-Wasser-Kanälen entfaltet sich der Einfluß der Kapillarwellen in einem Schubspannungsgeschwindigkeitsbereich von $u_* = 10 - 30 \text{ cm/sec}$ ($U_{10} = 3 - 8 \text{ m/sec}$). In diesem Bereich steigt der Gasaustausch mit u_*^2 bis u_*^3 an. Bei höheren Geschwindigkeiten ist der Gasaustausch proportional zu u_* .

Das Zusammenwirken von turbulentem Transport und chemischer Reaktion läßt sich mit genügender Genauigkeit mit dem τ -Modell berechnen.

INHALTSVERZEICHNIS

=====

1.	<u>Einleitung</u>	1
2.	<u>Zur Theorie des Gasaustausches</u>	
2.1	Einführung; Transfergeschwindigkeit	4
2.1.1	Transfergeschwindigkeit, Transferwiderstand	5
2.1.2	Addition von Transfergeschwindigkeiten über der Grenzschicht	9
2.2	Mathematische Beschreibung des Transports	
2.2.1	Grundlegende Gleichungen	13
2.2.2	Wesentliche Größen für den Gasaustausch	17
2.3	Film- und Oberflächenerneuerungsmodell	23
2.3.1	Filmmodell	23
2.3.2	Oberflächenerneuerungsmodell	25
2.4	Randbedingungen an der festen Wand und der freien Wasseroberfläche	27
2.5	Gasaustausch bei glatter Wasseroberfläche	31
2.6	Einfluß der Wellen auf den Gasaustausch	35
2.6.1	Erhöhter Impulseintrag	37
2.6.2	Oberflächenvergrößerung	37
2.6.3	Periodische Variation der Grenzschichtdicke	37
2.7	Gasaustausch und chemische Reaktion	42
2.7.1	Absorption von CO_2 in Natronlauge	42
2.7.2	CO_2 -Evasionsrate einer Bikarbonatlösung	45
2.7.3	Isotopentrennung	48
3.	<u>Laborexperimente am ringförmigen Wind-Wasser- Kanal</u>	
3.1	Zusammenfassung der wichtigsten Meßparameter	50
3.2	Meßtechnik und Meßmethoden	
3.2.1	Der ringförmige Wind-Wasser-Kanal	51
3.2.2	Gasaustauschmessungen	57
3.2.2.1	Boxmodell für Gasaustausch	59
3.2.2.2	Nachweis der CO_2 -Konzentration in Wasser durch Leitfähigkeit	68
3.2.2.3	Auswertung der Gasaustauschmessungen; Bestim- mung der Transfergeschwindigkeit aus der CO_2 - Wasserkonzentration	77

3.2.3	Messung der Abhängigkeit des Stofftransports von der Schmidtzahl (Diffusionskonstanten)	
3.2.3.1	Temperaturabhängigkeit des Gasaustausches	78
3.2.3.2	CO ₂ -Isotopentrennung bei Evasionsmessungen	81
3.2.3.3	Messung des Wärmetransportes im Wasser	86
3.3	Meßwerterfassung; Eichmessungen; Fehlerbetrachtungen	91
3.4	Durchführung der Messungen mit der LSI-11, Struktur des Rechnerprogramms	93
4.	<u>Diskussion der ersten Resultate</u>	
4.1	Zusammenfassung der durchgeführten Messungen	99
4.2	Abhängigkeit der Transfergeschwindigkeit von der Schubspannungsgeschwindigkeit u_*	103
4.3	Schmidtzahlabhängigkeit des wasserseitigen Stoffaustausches	109
4.4	Diskussion des Einflusses der Wellen	113
4.5	Vergleich mit anderen Laborexperimenten	115
4.6	Ausblick	117
	Literaturverzeichnis	120

1. Einleitung

Der Transport von atmosphärischen Spurengasen von und zum Meer stößt auf wachsendes Interesse. Das betrifft sowohl die praktische Anwendung für einige Spurengase (CO_2 , O_2) als auch den Beitrag des Gasaustausches zum generellen Verständnis der Wechselwirkung zwischen Atmosphäre und Meer (Transfer von Wärme, Wasserdampf und Impuls).

Globale Mittelwerte für die Gasaustauschrate zwischen Meer und Atmosphäre sind schon seit langem bekannt. Sowohl der Suess-Effekt, das natürlich vorhandene ^{14}C als auch das Bomben- ^{14}C ermöglichten die Bestimmung eines Mittelwertes (Revelle und Suess 1956, Craig 1957, Bolin 1960, Münnich und Roether 1967, Broecker und Peng 1974, Stuiver 1979). E. Dreisigacker (1978) versuchte im Rahmen eines Vielboxmodells des Nordatlantik die Windabhängigkeit des CO_2 -Gasaustausches zu bestimmen. Eine linear mit der Windgeschwindigkeit ansteigende Gasaustauschrate gibt im Rahmen des Modells am besten die ^{14}C -Verteilung wieder, ist aber nur aussagekräftig für die am häufigsten vorkommenden Windgeschwindigkeiten.

Die Parametrisierung des Gasaustausches durch Feldexperimente ist aufwendig und schwierig. Die Anwendung von ^{222}Rn als Tracer zur lokalen Bestimmung der Gasaustauschrate ergab unerwartete Schwierigkeiten (Beschreibung des Prinzips der Methode siehe Broecker und Peng 1974). So eignen sich die früheren Daten nur zur Bestimmung von Mittelwerten (Peng et al., 1979). Roether und Kromer (1978) verbesserten die Probenahmetechnik mit einem automatischen Meßsystem zur kontinuierlichen Radonmessung. Es zeigte sich deutlich, daß eine korrekte Bestimmung der Gasaustauschrate erst bei Anwendung einer instationären, dreidimensionalen Radonbilanz der mixed layer möglich sein wird, unter Einschluß von lateralen Divergenztermen und Berücksichtigung der Änderung der mixed layer Tiefe (Roether und Kromer 1979, Kromer und Roether

1979, ausführlich: Kromer 1979). Deshalb war es bisher auch nur in der ersten Phase des JASIN-Experimentes mit relativ konstanten Verhältnissen in der mixed layer möglich, die Radondaten auszuwerten und eine Windgeschwindigkeitsabhängigkeit zu quantifizieren. Weiterhin erhielten sie beim FGGE-Experiment (Mai-Juni 1979) unter stationärem Passatwind (7 m/sec in 10 m Höhe) einen recht verlässlichen Punkt bei einer festen Windgeschwindigkeit.

Als weitere hoffnungsvolle Methode zur direkten lokalen Bestimmung der Gasaustauschrate im Feld erweist sich die kombinierte Messung der Tritium und Helium-3 Konzentrationen im Wasser (Beschreibung Weiss 1977). Aber bisher liegt für den Ozean nur ein Wert vor, allerdings für eine sehr hohe Windgeschwindigkeit von 17 m/sec in 10 m Höhe (Weiss, Jenkins und Fischer 1979).

S0 ist trotz erster experimenteller Erfolge bei den Feldmessungen der Stand der Kenntnisse äußerst unbefriedigend und die Frage offen, ob mit vertretbarem Aufwand durch Feldexperimente alleine der Gasaustausch parametrisiert werden kann. Zwar ist eine Windabhängigkeit der Gasaustauschrate unumstritten, der genaue Verlauf ist aber noch völlig unklar. Unbeantwortet ist auch die Frage, welche weiteren Parameter in welchem Umfang Einfluß haben (so zum Beispiel: Temperatur, Wellen, Oberflächenfilme). Damit erlangen Laborexperimente zur Simulation des Gasaustausches über die Grenzfläche Atmosphäre/Meer erhebliche Bedeutung. Sie ermöglichen gezielte Variation der den Gasaustausch beeinflussenden Parameter. Es gibt eine ganze Reihe von Laborexperimenten zum Gasaustausch. Die frühen Untersuchungen (Downing und Truesdale 1955, Hoover und Berkshire 1969, Kanwisher 1963, Sugiura, Ibert und Hood 1963, Liss 1973, Emerson 1974) sind zur Parametrisierung größtenteils nicht zu verwenden, da die Gasaustauschrate nur als Funktion der Windgeschwindigkeit angegeben wird und Messungen von Schubspannungsgeschwindigkeit und Wellen fehlen. Erst in neuester Zeit gibt es Laborexperimente zum Gasaustausch an zwei größeren Wind-Wasser-Kanälen (SFB Meeresforschung Hamburg: Broecker, Siems und Petermann 1979 und am kleinen Wind-Wasser-Kanal des IMST Marseille: Liss 1979, Merlivat 1979).

Aber es sind noch grundsätzliche Effekte zu klären. So ist insbesondere die Erhöhung des Gasaustausches durch Kapillarwel-

len bis heute weder theoretisch verstanden noch experimentell parametrisiert. Ebenso fehlen Experimente über die Abhängigkeit der Gasaustauschrate von der Temperatur und der Diffusionskonstanten des Gases im Wasser.

Inhalt dieser Arbeit ist es, mit Laborexperimenten die Mechanismen des Gasaustausches in groben Zügen zu zeichnen und in möglichst einfachen physikalischen Bildern zu quantifizieren. Ausgeklammert sind in dieser Untersuchung der Einfluß von Bläschen, Spray und überschlagenden Wellen, weil diese Effekte in unserem Wind-Wasser-Kanal nicht experimentell nachvollzogen werden können.

Durch die Parametrisierung soll es ermöglicht werden, die Laborverhältnisse auf die natürlichen Bedingungen zu übertragen. Die Kenntnis der wesentlichen Parameter des Gasaustausches ist dann eine entscheidende Hilfe für gezielte Feldexperimente. Die hier beschriebenen Untersuchungen schließen an frühere Labormessungen des Instituts am gleichen ringförmigen Wind-Wasser-Kanal an (Vogt 1976, Lohse 1977, Münnich et al. 1977, Flothmann, Lohse und Münnich 1979). Vorläufige Ergebnisse dieser Arbeit sind veröffentlicht (Jähne, Münnich und Siegenthaler 1979, Jähne und Münnich 1979, Tschiersch und Jähne 1979, Jähne und Siegenthaler 1979).

2. Zur Theorie des Gasaustausches

2.1 Einführung; Transtergeschwindigkeit

Der Transport von Gasen der Atmosphäre ins Meer geschieht durch zwei Mechanismen: Turbulenten und molekularen Transport. Beide Transportmechanismen haben ähnliche Struktur. Während bei dem molekularen Transport die Eigenbewegung der Moleküle die Mischung bewirkt, sind es beim turbulenten Transport die statistischen Geschwindigkeitsfunktionen. Turbulenter Transport ist sehr viel effektiver als molekularer. Das liegt an den wesentlich größeren "freien Weglängen" der Turbulenzelemente. Für die turbulente Diffusionskonstante kann man einen ähnlichen Ausdruck ansetzen wie für die molekulare (Prandtl 1925). Statt

$$(2.1) \quad D = \frac{1}{3} \cdot \overline{V \cdot l} \quad \begin{array}{l} V \quad \text{Molekülgeschwindigkeit} \\ l \quad \text{freie Weglänge der Moleküle} \end{array}$$

ergibt sich für die turbulente Diffusionskonstante K

$$(2.2) \quad K = \frac{1}{3} \cdot \overline{v' \cdot l'} \quad \begin{array}{l} v' \quad \text{Geschwindigkeitstfunktion} \\ l' \quad \text{Austauschlänge, Größe der Wirbel} \end{array}$$

Mit einer freien Weglänge von $\sim 5 \times 10^{-5}$ cm und einer Geschwindigkeit von 10^5 cm/sec bleibt die molekulare Diffusionskonstante D mit ~ 0.15 cm²/sec weit hinter der turbulenten zurück:

$$K \sim 10^{+3} \text{ bis } 10^{+5} \text{ cm}^2/\text{sec} \quad (v' \sim 10^2 \text{ cm/sec}, l' = 10^1 \text{ bis } 10^3 \text{ cm})$$

Diese Situation ändert sich aber an der Grenzfläche Atmosphäre/Wasser. Die Turbulenz kann nicht durch die Grenzfläche greifen, sondern maximal bis an sie heran reichen. Es bleiben nur kleinere Wirbel zum Transport übrig, die (nach 2.2) wesentlich ineffektiver transportieren. Je näher sie an die Grenzfläche kommen, desto geringere Geschwindigkeitsfluktuationen sind wegen der molekularen Viskosität möglich. Irgendwann wird dann der turbulente Transport kleiner als der molekulare. Die letzte Strecke zur Grenzfläche muß dann durch molekularen Transport überwunden werden. Die Schicht, in der die molekulare Diffusion die turbulente über-

trifft, wird viskose Grenzschicht genannt.

Im Wasser ist der Transportwiderstand in der viskosen Grenzschicht sogar um Größenordnungen größer, denn die Diffusionskonstanten für im Wasser gelöste Gase und Stoffe sind erheblich kleiner. Sie liegen mit nur 10^{-5} bis 10^{-4} cm^2/sec um drei Größenordnungen unter der molekularen Zähigkeit ($\nu \sim 10^{-2}$ cm^2/sec), während in der Atmosphäre Diffusionskonstanten und Viskosität ähnliche Werte (~ 0.1 cm^2/sec) haben. Für den Gasaustausch hat dies bedeutende Konsequenzen:

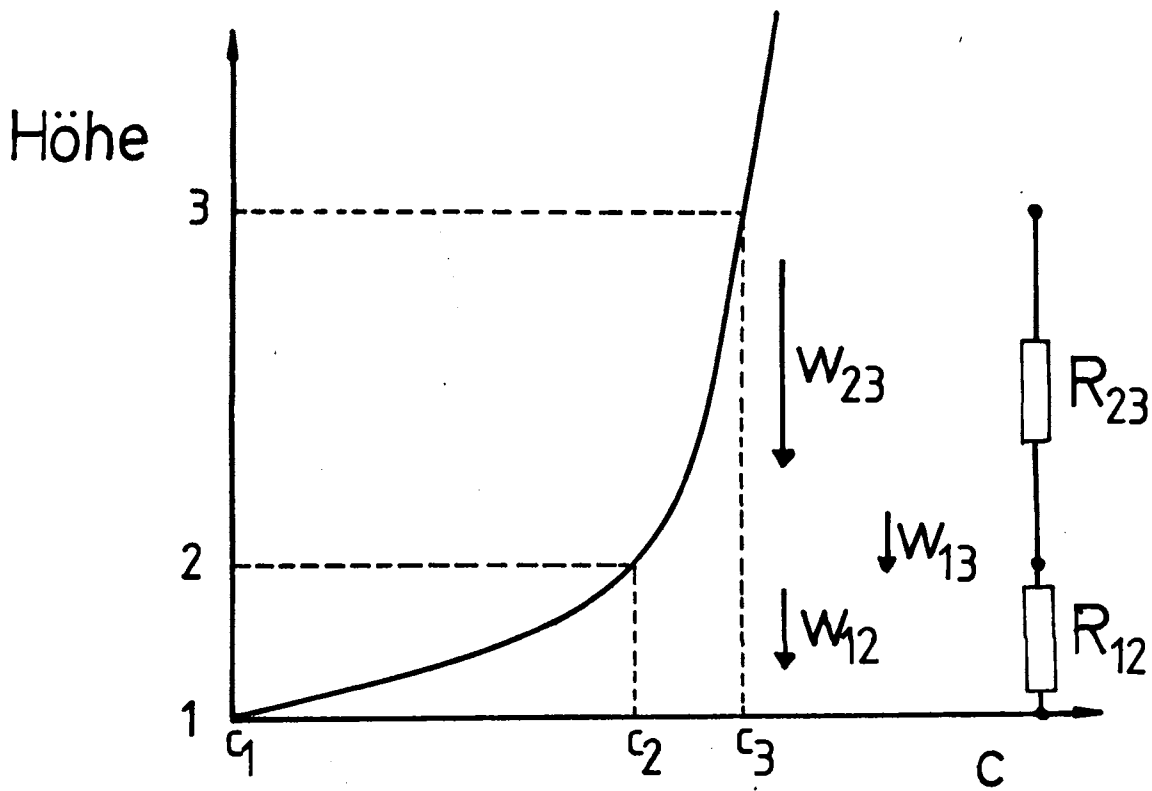
- a) Auch der Widerstand der luftseitigen Grenzschicht kann für den Transport von Gasen vernachlässigt werden. Der ganze Widerstand konzentriert sich auf die wasserseitige Grenzschicht (wenn nicht eine hohe Löslichkeit der Gase ihn erheblich vermindert, siehe folgendes).
- b) Es macht die Behandlung des Gasaustausches einfacher, daß man zur Bestimmung der Austauschraten sich nur um die Grenzschicht kümmern muß und nicht wie z.B. bei der Verdunstung auch um die darüberliegenden 10 m Atmosphäre. Andererseits ist die dünne Grenzschicht direkten Messungen nur sehr schwer zugänglich.
- c) Die Größe des Gasaustausches hängt entscheidend von der geringen Turbulenzintensität an der Grenzfläche ab. In Wasser gelöste Gase sind daher ein sehr empfindlicher Tracer dafür. Von einer Theorie zum Gasaustausch wird daher gefordert werden müssen, daß sie die Turbulenz in der Nähe der Grenzfläche richtig beschreibt. Oder umgekehrt: Der Gasaustausch kann erheblich zum Verständnis der grenzflächennahen Turbulenz beitragen.

2.1.1 Transfergeschwindigkeit, Transferwiderstand

Der eindimensionale Transport von Gasen läßt sich anschaulich mit der Transfergeschwindigkeit beschreiben. Die Flußdichte j und das Konzentrationsgefälle $\Delta c = c_2 - c_1$ zwischen zwei Punkten (siehe Zeichnung 2.1) sind proportional und lassen sich dimensionsmäßig nur mit einer Geschwindigkeit verknüpfen:

$$(2.3) \quad j = w \times (c_2 - c_1)$$
$$\left[\frac{\text{Mol}}{\text{cm}^2 \text{sec}} \right] = \left[\frac{\text{cm}}{\text{sec}} \right] \times \left[\frac{\text{Mol}}{\text{cm}^3} \right]$$

Abb. 2.1 Zur Definition und "Addition" von Transfervgeschwindigkeiten. Dargestellt ist in diesem Bild auch die elektrische Analogie dazu.



Die Transfargeschwindigkeit w

$$(2.3a) \quad w = \frac{j}{\Delta c}$$

charakterisiert - konzentrationsunabhängig - die Transporteigenschaften des "Mediums" innerhalb der Meßstrecke. Die resultierende Transfargeschwindigkeit über zwei Schichten folgt unter der Annahme konstanter Stromdichte (keine Quellen und Senken durch chemische Reaktionen). Sie ergibt sich ausgehend von der Addition der Konzentrationsdifferenzen (siehe Zeichnung 2.1)

$$(c_3 - c_1) = (c_3 - c_2) + (c_2 - c_1)$$

nach Division durch die konstante Stromdichte j zu

$$(2.4) \quad \frac{1}{w_{13}} = \frac{1}{w_{23}} + \frac{1}{w_{12}}$$

Die resultierende Transfargeschwindigkeit richtet sich durch die reziproke Addition nach der kleinsten Geschwindigkeit, also der Strecke mit dem höchsten Konzentrationsgefälle. Da beim Gasaustausch der Gradient ganz in die viskose Grenzschicht fällt, ist die resultierende Transfargeschwindigkeit gleich der durch die Grenzschicht. In dieser Situation wird die Transfargeschwindigkeit zu einer sehr anschaulichen Größe. Sie gibt an, mit welcher Geschwindigkeit sich die Konzentration durch die Grenzschicht in das darüber oder darunter liegende (wohldurchmischte) Reservoir schiebt. Die Zeit $\tau = \frac{h}{w}$ ist dann die Füllzeit.

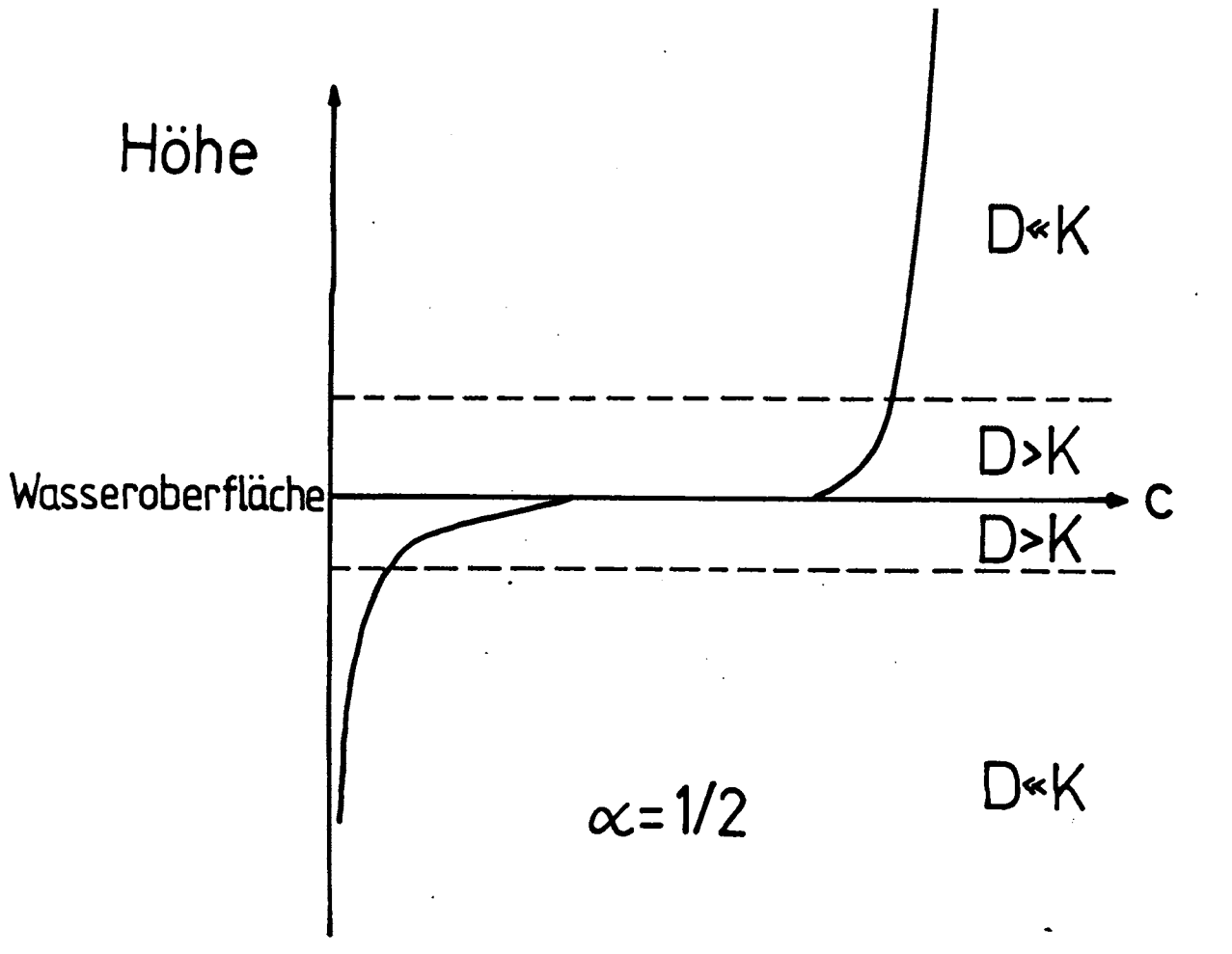
Die zur Transfargeschwindigkeit reziproke Größe ist der Transferwiderstand

$$R = \frac{1}{w} = \frac{\Delta c}{j}$$

Der resultierende Transferwiderstand über zwei Schichten ergibt sich folglich durch die direkte Addition

$$R_{13} = R_{23} + R_{12}$$

Abb.2.2 Stofftransport über die Phasengrenze. In der Abbildung ist die Löslichkeit α zu $1/2$ angenommen. Angedeutet sind die Grenzschichten beiderseits der Wasseroberfläche, in denen die molekulare Diffusion die turbulente übertrifft.



2.1.2 Addition von Transfergeschwindigkeiten über der Grenzschicht

Der Vergleich des Transports beiderseitig der Grenzfläche Wasser/Luft durch die Addition der Transferwiderstände bedarf besonderer Überlegungen, denn die Konzentration weist an der Grenzfläche einen Sprung auf (Abb. 2.2). Direkt an ihr sind die Konzentrationen in beiden Phasen im thermodynamischen Gleichgewicht und es ist

$$(2.5) \quad \alpha = \frac{c_{ws}}{c_{as}} \quad c_{as}, c_{ws} \text{ Grenzflächenkonzentrationen}$$

die Löslichkeit des betreffenden Gases (Stoffes). Für CO_2 ist die Löslichkeit fast $1 \text{ cm}^3 \text{ Gas} / \text{cm}^3 \text{ Wasser}$, die meisten anderen Gase haben geringere Löslichkeiten. Die Grenzflächenbedingung lautet also

$$c_{ws} = \alpha c_{as}$$

Zur Addition der Konzentrationsdifferenzen muß man daher mit α multiplizieren

$$' \Delta c ' = \alpha (c_a - c_{as}) + (c_{ws} - c_w)$$

und erhält dann, je nachdem von welcher Seite man den Gasaustausch betrachten will, eine resultierende luftseitige oder wasserseitige Transfergeschwindigkeit:

$$(2.6) \quad \begin{array}{l} \text{luftseitig:} \quad \frac{1}{w_R} = \frac{1}{w_a} + \frac{1}{\alpha \cdot w_w} \\ \text{wasserseitig:} \quad \frac{1}{w_R} = \frac{1}{w_a/\alpha} + \frac{1}{w_w} \end{array}$$

Die Transfergeschwindigkeit im Wasser erscheint relativ gesehen zu der in der Luft mit der Löslichkeit multipliziert. Dieser Effekt läßt sich anschaulich auf folgende Weise erklären: Von der Luftseite her gesehen, muß der Konzentrationsgradient im Wasser durch die Löslichkeit dividiert werden (aus Stetigkeitsgründen). Der unverändert gebliebene Gasfluß kann daher nur durch eine mit der Löslichkeit multiplizierte Transfergeschwindigkeit erklärt werden (Überwälzen der Löslichkeit).

Tabelle 2.3 Löslichkeit α und Verhältnis der Transfergeschwindigkeiten zwischen luftseitiger und wasserseitiger Grenzschicht für verschiedene Austauschgrößen.

Austauschgröße	Löslichkeit α	$w_a/\alpha w_w$
Impuls	1000	$\sim 1/30$
Wärme	4000	$\sim 1/40$
Gasaustausch		
CO ₂ (0 - 40°C)	0.6 - 1.7	$\sim 500 - 2000$
O ₂	0.04	$\sim 20\ 000$
Verdunstung		
	$5 \cdot 10^4$ (20°C)	$\sim 1/60$
	$2 \cdot 10^4$ (40°C)	$\sim 1/20$

Die resultierenden Größen wasser- bzw. luftseitig unterscheiden sich ebenfalls um α . Durch das Wasser "schiebt" sich die Konzentration um den Faktor α langsamer

$$w_R = \frac{w_R'}{\alpha}$$

Die Löslichkeit α entscheidet somit darüber, ob der Transport luftseitig oder wasserseitig kontrolliert wird. Hohe Löslichkeiten verschieben den Hauptwiderstand zur Luftseite. Die Grenze liegt, im Vorgriff auf spätere Resultate, bei einer Löslichkeit im Bereich zwischen 200 - 2 000.

Auch Impulstransport (Geschwindigkeitsprofile) und Wärmetransport lassen sich, da im wesentlichen Impuls- und Energieerhaltung gilt, genauso behandeln, wie der Gasaustausch. Auch lassen sich für Impuls und Wärme Löslichkeiten angeben, die sich ergeben zu

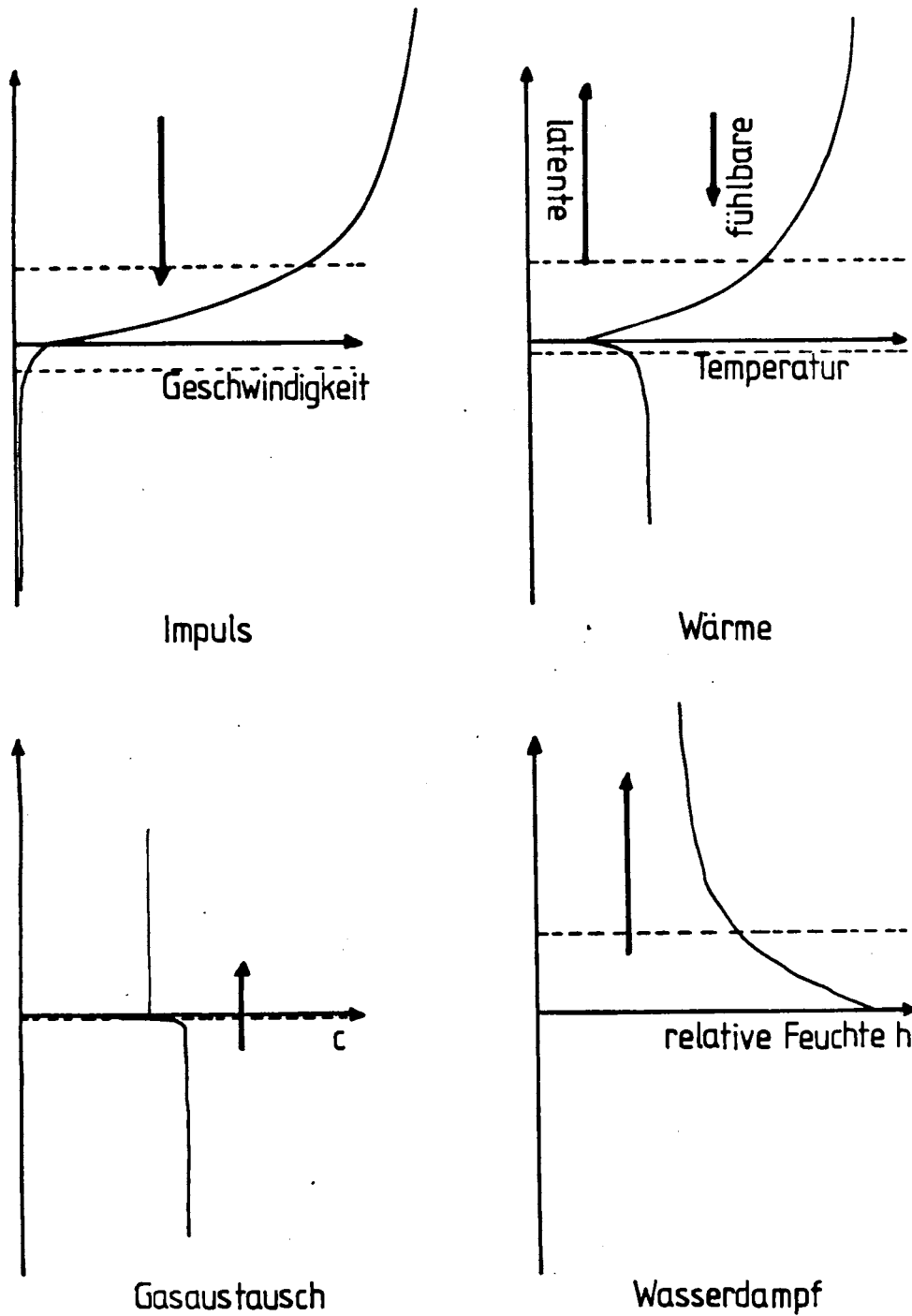
$$\alpha (\text{Impuls}) = \frac{\rho_a \times u_{as}}{\rho_w \times u_{ws}} = \frac{\rho_a}{\rho_w} \quad \text{da } u_{as} = u_{ws}$$

$$\alpha (\text{Wärme}) = \frac{\rho_a \times c_{pa}}{\rho_w \times c_{pw}} \quad c_p \text{ spezifische Wärmen}$$

Besonders die Analogie zum Impulstransport ist von großer Bedeutung. Der Impulseintrag ins Wasser durch den Wind bestimmt im Wesentlichen die Turbulenzintensität und damit auch die Höhe der Gasaustauschrate. (Bei kleinen Windgeschwindigkeiten wird die durch instabile Dichteschichtung in Folge der Verdunstung erzeugte freie Konvektion zusätzlich wichtig). Da beide Transportvorgänge mit ähnlichem Formalismus beschrieben werden, sind Gasaustausch und Impulstransport zueinander in Beziehung zu setzen. Der Impulstransport, wie auch der Wärmetransport, sind aber wegen der hohen Löslichkeit luftseitig kontrolliert, während der Gasaustausch für fast alle Gase bis auf sehr reaktive, flüssigkeitskontrolliert ist (siehe Tabelle 2.3).

Abb. 2.4 zeigt typische Profile, wie sie sich aus der geschilderten Situation ergeben. Besonders erwähnt werden muß der Wärmetransport, da er an der Phasengrenze eine Unstetigkeit durch den latenten Wärmestrom in Folge der Verdunstung aufweist. Wasserseitig muß latente und fühlbare, luftseitig nur fühlbare Wärme

Abb. 2.4 Typische Profile für Gastracerkonzentration (Evasion), Temperatur, Wasserdampf und Geschwindigkeit in den viskosen Grenzschichten beiderseits der Wasseroberfläche. Die Richtung der entsprechenden Flußraten ist durch Pfeile angegeben.



transportiert werden (siehe auch 3.2.3.3).

2.2. Mathematische Beschreibung des Transports

2.2.1 Grundlegende Gleichungen

Diffusiver Transport wird durch das zweite Fick'sche Gesetz beschrieben. Die totale zeitliche Änderung der Spurenstoffkonzentration ist aus Kontinuitätsgründen dem Gradienten der Flußdichte gleich:

$$(2.7) \quad \frac{dc}{dt} = \frac{\partial c}{\partial t} + \vec{u} \cdot \vec{\nabla} c = -\vec{\nabla} \cdot \vec{j} = D \Delta c$$

In dieser Gleichung ist auch der turbulente Transport in dem Term $\vec{u} \cdot \vec{\nabla} c$ einbezogen. Um die Gleichung explizit lösen zu können, muß das turbulente Geschwindigkeitsfeld bekannt sein, das eine Lösung der Navier-Stock'schen Differentialgleichung (für eine inkompressible Flüssigkeit) ist:

$$(2.8) \quad \frac{\partial \vec{u}}{\partial t} + (\vec{u} \cdot \vec{\nabla}) \times \vec{u} = \vec{k} - \frac{1}{\rho} \vec{\nabla} p + \nu \Delta \vec{u}$$

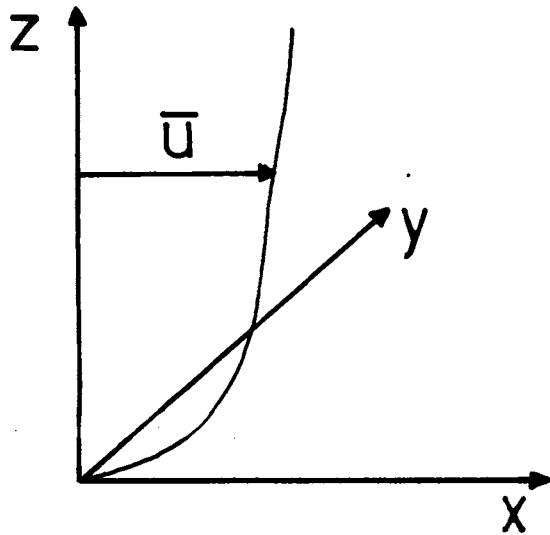
Auf der rechten Seite dieser Gleichung stehen die Beschleunigungen, die durch äußere Kräfte, Druckgradienten oder Scherkräfte eine Geschwindigkeitsänderung hervorrufen. Die beiden "Transportgleichungen" für Beimengung (2.7) und Impuls (2.8) sind sich sehr ähnlich, bei der Gleichung für den Impuls führen äußere Kräfte und Druckgradienten zu zusätzlichen Änderungen der Impulsdichte (ähnliche Terme kommen in Gleichung 2.7 hinzu, wenn es Konzentrationsquellen und -senken durch chemische Reaktionen gibt).

Die beiden Gleichungen lassen sich für die komplexe turbulente Strömung nicht lösen. Das ist für unsere Problemstellung auch nicht nötig, da wir für die Bestimmung von Transfergeschwindigkeiten nur mittlere Stromdichten kennen müssen. Es ist daher sinnvoll, Geschwindigkeit und Konzentration in eine mittlere und fluktuierende Größe aufzuteilen.

$$(2.9) \quad \vec{u} = \bar{\vec{u}} + \vec{u}'$$

$$(2.10) \quad c = \bar{c} + c'$$

Abb. 2.5. Koordinatensystem für die eindimensionale Strömung über einer Grenzfläche. Diese legen wir in die x/y -Ebene, die Strömung sei in x -Richtung, so daß von der mittleren Geschwindigkeit nur noch die x -Komponente übrig bleibt.



Die Mittelung der beiden Gleichungen führt dann (siehe Yaglom und Kader 1973) zu

$$(2.11) \quad \frac{\partial}{\partial t} \bar{u}_i + \frac{\partial}{\partial x_j} (\bar{u}_i \bar{u}_j + \overline{u_i' u_j'}) = k_i - \gamma g \cdot \frac{\partial p}{\partial x_i} + \nu \Delta \bar{u}_i \quad i=1,2,3$$

$$(2.12) \quad \frac{\partial}{\partial t} \bar{c} + \frac{\partial}{\partial x_j} (\bar{c} \bar{u}_j + \overline{c' u_j'}) = 0 \quad \Delta \bar{c}$$

(Einstein-Konvention: Über doppelt auftauchende Indices ist zu addieren).

Die Gleichungen enthalten jetzt nur noch mittlere Größen. Für den Fall einer stationären eindimensionalen Strömung über einer Grenzfläche, den wir betrachten wollen, vereinfachen sie sich weiter. Äußere Kräfte und Druckgradientenkräfte sind nicht vorhanden bzw. halten sich die Waage (Schwerkraft dem hydrostatischen Druck). Die Wasseroberfläche (Grenzfläche) legen wir in die x/y-Ebene, die z-Koordinate gibt damit die Entfernung von der Oberfläche an, die Strömung sei in x-Richtung. u, v, w seien die Geschwindigkeitskomponenten in x, y bzw. z-Richtung (siehe dazu Zeichnung 2.5). Die Geschwindigkeit hat dann nur noch eine Komponente in x-Richtung, es gibt nur noch Gradienten in z-Richtung auch für die Korrelationsgrößen $\overline{u_i' u_j'}$ und $\overline{c' u_j'}$, so daß aus den 4 Gleichungen 2 werden:

$$(2.13) \quad \frac{\partial \bar{u}}{\partial t} = 0 = \frac{\partial}{\partial z} \left(\nu \frac{\partial \bar{u}}{\partial z} - \overline{u' w'} \right)$$

und

$$(2.14) \quad \frac{\partial \bar{c}}{\partial t} = 0 = \frac{\partial}{\partial z} \left(0 \frac{\partial \bar{c}}{\partial z} - \overline{c' w'} \right)$$

Beide Gleichungen bedeuten konstante Stromdichte in z-Richtung.

$$(2.13a) \quad j_m = \tau = \rho \cdot \left(\nu \frac{\partial \bar{u}}{\partial z} - \overline{u' w'} \right)$$

Die Impulsstromdichte j_m ist gleich der Schubspannung $\tau = K/F$, die an der Wasseroberfläche angreift. Die turbulente Strömung trägt zum Transport durch die unbekanntenen Korrelationsterme aus den Fluktuationen der zu transportierenden Größen u' bzw. c' und der Geschwindigkeitsfluktuationen in z-Richtung bei. Formal lassen sich daraus turbulente Diffusionskonstanten bzw. Viskositäten definieren zu

$$(2.15) \quad \overline{u' w'} = -K_m \frac{\partial \bar{u}}{\partial z}$$

bzw.

$$(2.16) \quad \overline{c'w'} = -K_c \frac{\partial \bar{c}}{\partial z}$$

Die turbulente Diffusionskonstanten müssen mit der Entfernung von der Grenzfläche zunehmen, direkt an ihr sind sie aber Null. Die an der Wasseroberfläche angreifende Schubspannung ist daher direkt mit dem Geschwindigkeitsgradienten an der Oberfläche verknüpft (nach 2.13)

$$(2.17) \quad \tau = -\rho \times \nu \times \frac{\partial \bar{u}}{\partial z}_{z=0}$$

Die Stromdichte durch die Oberfläche ebenso mit dem Konzentrationsgradienten an der Grenzfläche

$$(2.18) \quad j = -D \times \frac{\partial \bar{c}}{\partial z}_{z=0}$$

Die Transfargeschwindigkeiten für eine Meßstrecke (hier von der Wasseroberfläche bis zu der Meßhöhe z_0) lassen sich durch Integration der Gleichungen (2.13) bzw. (2.14) sofort gewinnen unter Annahme konstanter Stromdichten:

$$(2.19) \quad w = \frac{1}{\int_0^{z_0} (D+K_c(z))^{-1} dz} \quad \text{bzw.} \quad w_m = \frac{1}{\int_0^{z_0} (\nu+K_m(z))^{-1} dz}$$

(2.20)

Das Problem der Bestimmung der Transfargeschwindigkeit und der Beschreibung des Transports ist damit auf die Bestimmung der turbulenten Diffusionskonstanten reduziert.

Für die Beschreibung des Impulstransportes nimmt man üblicherweise keine Transfargeschwindigkeit, sondern nimmt als Maß der Schubspannung eine andere Größe mit der Dimension einer Geschwindigkeit: Die Schubspannungsgeschwindigkeit u_*

$$(2.21) \quad u_*^2 = \frac{\tau}{\rho}$$

Anders als die Transfargeschwindigkeit ist sie höhenunabhängig. Zwischen u_* und w_m ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$(2.22) \quad w_m = \frac{j}{\Delta c} = \frac{u_*^2}{\Delta u}$$

2.2.2 Wesentliche Größen für den Gasaustausch

Ohne die turbulente Diffusionskonstanten K_c und K_m explizit zu kennen, kann man aus allgemeinen Ähnlichkeits- und Dimensionsbetrachtungen Aussagen machen, welche Größe in die Transfergeschwindigkeit eingehen und damit den Gasaustausch bestimmen. Solche Überlegungen haben in der Hydrodynamik besondere Bedeutung, da man oft nicht mehr tun kann und die verbliebenen Konstanten mit experimentellen Daten bestimmen muß (halbempirisches Vorgehen). Wir beginnen mit dem Geschwindigkeitsprofil. Die Größen von denen es abhängt, können nur u_* , ν und z sein. Man kann daraus nur eine dimensionslose Größe formulieren,

$$(2.23) \quad z_+ = \frac{u_* \times z}{\nu}$$

so daß das Geschwindigkeitsprofil - unabhängig von den speziellen Werten für u_* , ν und z - universell die Form

$$\bar{u} = u_* \times f(z_+)$$

bzw. mit $u_+ = \bar{u}/u_*$

$$(2.24) \quad u_+ = f(z_+)$$

haben muß. Dies gilt natürlich nur für eine glatte, feste Wand. In allen anderen Fällen (rauhe Wand, freie Oberfläche) können noch weitere Parameter hinzu kommen, die diese speziellen Eigenschaften charakterisieren. Der Einfluß der Viskosität reicht bis zu einem aus Experimenten zu bestimmenden Wert von $z_+ = z_y$, sodaß die Dicke der viskosen Grenzschicht

$$z = \frac{z_y \times \nu}{u_*}$$

umgekehrt proportional der Schubspannungsgeschwindigkeit ist. Ist man genügend weit weg von der viskosen Grenzschicht $z_+ > z_y$, so muß das Geschwindigkeitsprofil unabhängig von ν sein (ebenfalls natürlich von der Rauigkeit der Oberfläche bzw. der Tatsache, daß sie eine freie Oberfläche ist) und geht über in das wohlbekanntes logarithmische Geschwindigkeitsprofil

$$(2.26) \quad u_+ = \frac{1}{\alpha} \ln z_+ + B \quad z_+ > 30$$

Abb. 2.6 Universelles dimensionsloses Geschwindigkeitsprofil $u_+ = f(z_+)$ ($u_+ = u/u_*$, $z_+ = u_* \cdot z/\nu$) nahe einer glatten Wand. Die Abb. ist aus Monin und Yaglom (1973) entnommen. Eingezeichnete Kurven: a: lineares Geschwindigkeitsprofil in der viskosen Grenzschicht, in der logarithmischen Darstellung exponentiell, b: logarithmisches Geschwindigkeitsprofil, c: Geschwindigkeitsprofil in der Grenzschicht nach dem τ -Modell (Kapitel 2.3.2)

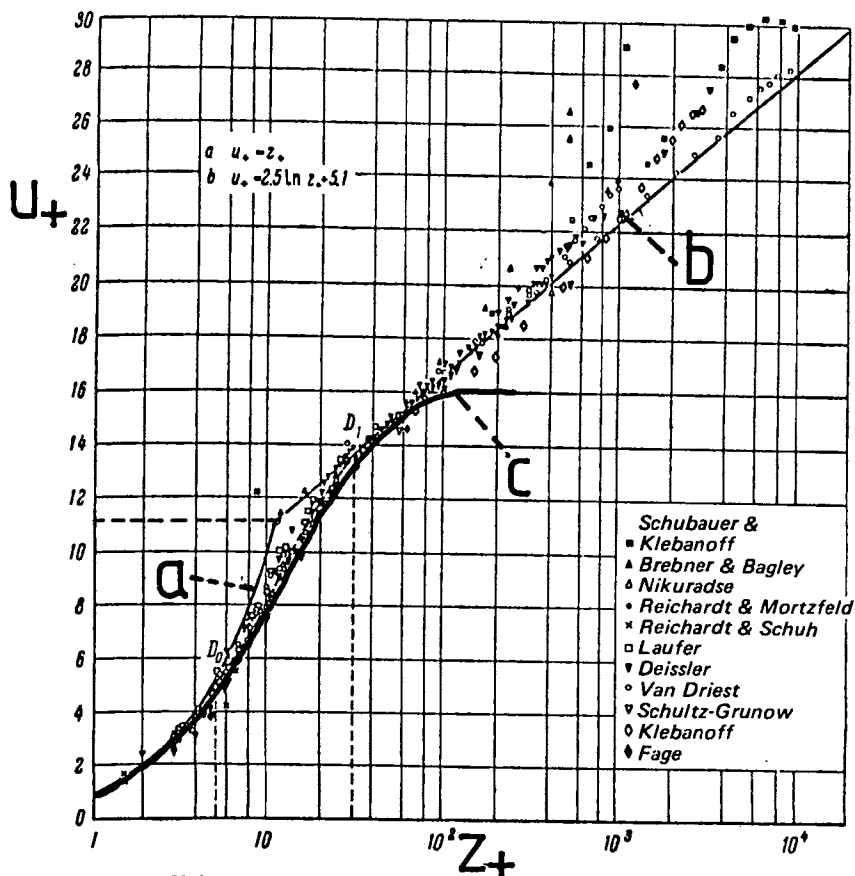


FIG. 25. Universal dimensionless mean velocity profile of turbulent flow close to a smooth wall according to the data of tube-, channel- and boundary-layer measurements [according to Kestin and Richardson (1963)].

mit dem universellen Konstanten $\alpha = 0.41$ und B (für glatte Wand von 5.6, Deacon, 1977), das auch mit Ähnlichkeitsüberlegungen bewiesen werden kann. (Monin und Yaglom, 1973).

Für die turbulente Viskosität, die uns interessiert folgt aus diesen Betrachtungen mit (2.13a) und (2.15)

$$(2.27) \quad K_m = \frac{\tau}{\rho \frac{\partial u}{\partial z}} - \nu = (f'(z_+)^{-1} - 1)$$

speziell in der logarithmischen Grenzschicht ergibt sich mit (2.26), eine linear mit der Höhe wachsende turbulente Viskosität.

$$(2.28) \quad K_m(z) = \alpha u_* z \quad K_m \gg \nu$$

Das universelle Geschwindigkeitsprofil an einer festen glatten Wand ist in Abb. 2.6 dargestellt. Die Geschwindigkeit steigt in der viskosen Grenzschicht linear an (nach 2.17 folgt):

$$(2.29) \quad \frac{\partial u_+}{\partial z_+ / z_+ = 0} = f'(z_+) / z_+ = 1$$

und geht dann stetig in das logarithmische Profil über.

Nun führen wir die gleichen Überlegungen für den Stofftransport durch. Das Konzentrationsprofil wird proportional der Stromdichte j sein und von der molekularen Diffusionskonstanten D und dem Geschwindigkeitsfeld abhängen, das wie eben gezeigt nur eine Funktion von $z_+ = \frac{z \times u_*}{\nu}$ ist. Molekulare Viskosität und molekulare Diffusionskonstante haben die gleiche Dimension, so daß sich daraus die dimensionslose Variable

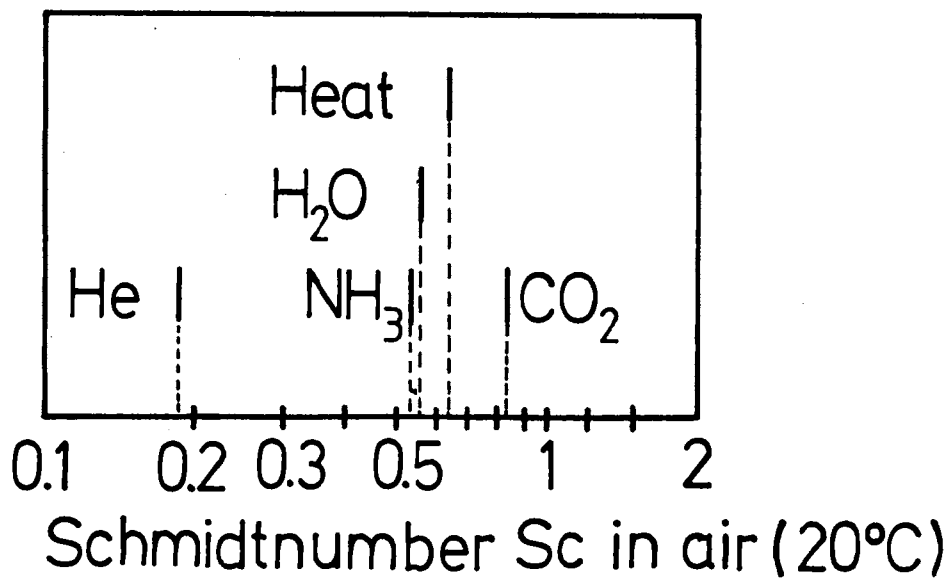
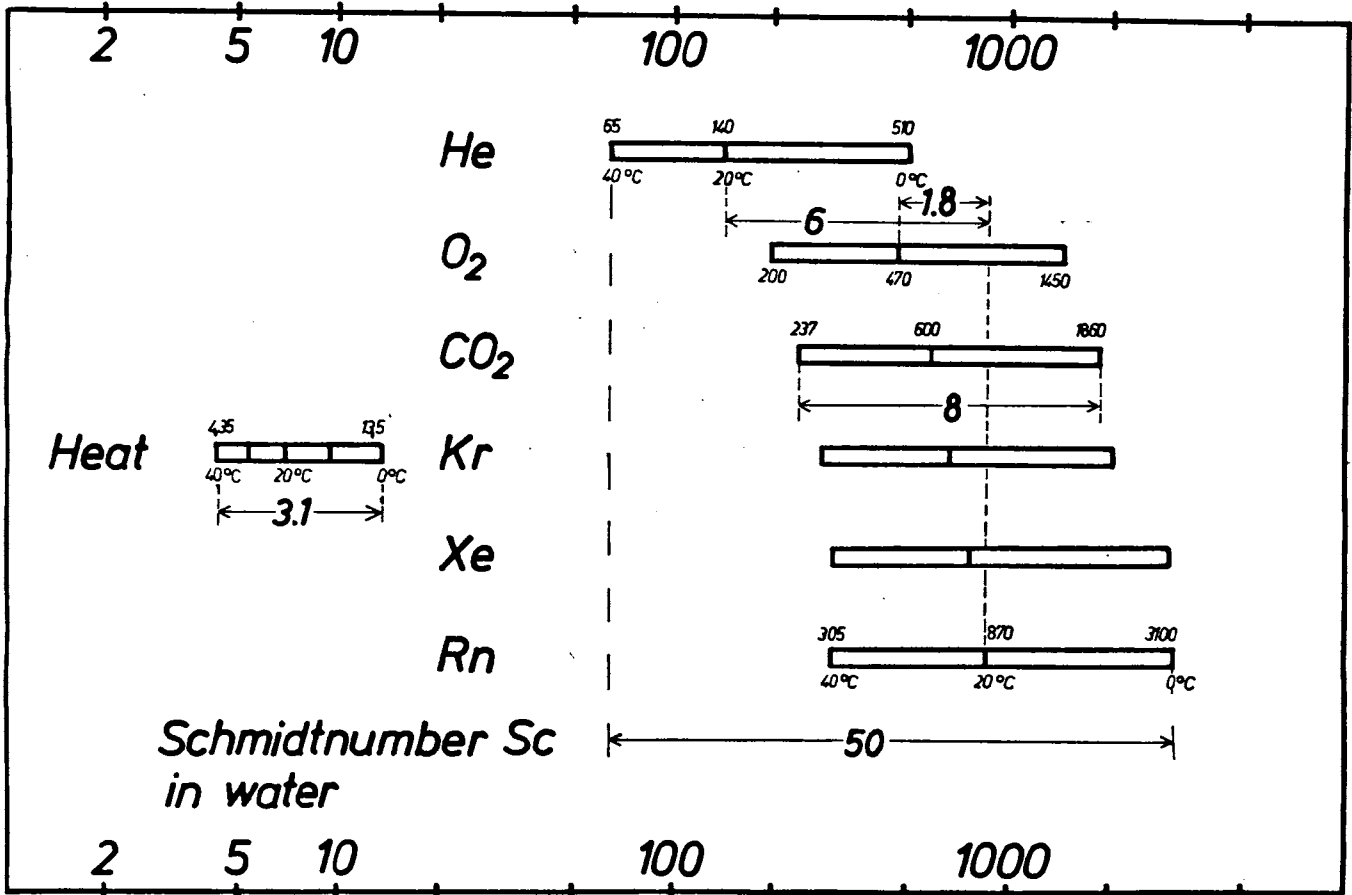
$$(2.30) \quad Sc = \frac{\nu}{D}$$

bilden läßt (Schmidtzahl, bei Anwendung auf den Wärmetransport meist Prandtzahl Pr genannt). Das Konzentrationsprofil muß folglich die Form haben:

$$(2.31) \quad c(z) - c(0) = \frac{j}{u_*} \varphi(z_+, Sc) \quad \text{bzw.} \quad \frac{u_*}{w(z_+)} = \varphi(z_+, Sc)$$

φ ist eine dimensionslose Funktion in den Parametern z_+ und Sc . Die Proportionalitätskonstante $(u_*)^{-1}$ ergibt sich zwangsläufig

Abb 2.7 und 2.8 Schmidtzahlen für Wärme und eine Reihe von Spurengasen in Wasser und Luft. Die Schmidtzahlen in Luft ändern sich im Temperaturintervall von 0-40°C um höchstens 10%.



aus Dimensionsgründen. Neu im Vergleich zum Geschwindigkeitsprofil ist die Abhängigkeit von der Schmidtzahl. Sie ist aber leicht einsichtig. Die turbulente Viskosität ist durch das Geschwindigkeitsprofil festgelegt, ebenso die turbulente Diffusionskonstante. Je kleiner nun die molekulare Diffusionskonstante im Vergleich zur Viskosität ist, d.h. je größer die Schmidtzahl, desto kleiner ist die Schicht in der die molekulare Diffusion die turbulente überwiegt, desto höher muß der Transportwiderstand sein. ψ wächst also mit Sc . Abb. 2.7 zeigt die Schmidtzahlen für den wasserseitigen Transport im Temperaturbereich von $0^\circ - 40^\circ\text{C}$. Schon für den Wärmetransport, erst recht aber für den Gasaustausch sind die Schmidtzahlen größenordnungsmäßig deutlich über 1. Es fällt die starke Variabilität mit der Temperatur auf, die Resultat der gegenläufigen Temperaturabhängigkeit von ν und D ist, und aus der eine starke Temperaturabhängigkeit des Gasaustausches folgt. Die Schmidtzahlen für den Gasaustausch überstreichen insgesamt immerhin etwa einen Faktor 50. Es wird daher wesentlich sein, die genaue Schmidtzahlabhängigkeit des Gasaustausches zu erfassen.

Ganz anders ist die Situation luftseitig (Abb. 2.8). Dort liegen alle Schmidtzahlen in der Nähe von 1 und sind nahezu temperaturunabhängig. Hier drücken sich nun quantitativ, die schon in der Einführung (Kapitel 2.1) erläuterten Unterschiede zwischen luft- und wasserseitigem Transport aus.

Da für alle Transportprozesse im Wasser die Schmidtzahlen größer als 1 sind, hat der Einfluß der molekularen Diffusion eine geringere Reichweite als die Viskosität und es ergibt sich völlig analog zur Geschwindigkeit außerhalb der viskosen Grenzschicht ein logarithmisches Profil der Form

$$(2.32) \quad u_* \frac{c(z) - c(0)}{j} = \frac{1}{\alpha'} \cdot \ln z_+ + B_1(Sc) \quad \text{für } z_+ > 30$$

mit einer turbulenten Diffusionskonstanten von

$$(2.33) \quad K_c = \alpha' \times u_* \times z$$

Die allgemeine Gleichung für die turbulente Diffusionskonstan-

te ergibt sich entsprechend aus (2.31), (2.16) und (2.14) zu

$$(2.34) \quad K_c(z_+) = \nu \left(\frac{1}{\psi'(z_+, Sc)} - Sc^{-1} \right)$$

Sie darf nicht von der Schmidtzahl Sc abhängen, da die Turbulenz nicht von der Beimengung abhängt. Daher sind die höheren Ableitungen von ψ ab der zweiten von Sc unabhängig, wie man aus der Umstellung der Gleichung (2.34) sieht:

$$\psi'(z_+, Sc) = (K_c(z_+)/\nu + Sc^{-1})^{-1}$$

Weiterhin werden Impuls- und Beimengung von den gleichen Fluktuationen transportiert, so daß turbulente Viskosität und Diffusivität die gleiche Größenordnung haben müssen. Auf alle Fälle muß aus Ähnlichkeitsgründen ihr Verhältnis konstant sein

$$(2.35) \quad Sc_t = \frac{K_m}{K_c} \quad (\text{turbulente Schmidtzahl})$$

(Vergleiche auch 2.28 und 2.33)

Jetzt sind wir in der Lage eine allgemeine Formel für die Transfargeschwindigkeit anzugeben. In der Formel (2.19) ersetzen wir z durch z_+ und erhalten dann

$$(2.36) \quad w = \frac{u_*}{Sc} \times \int_0^{z_+} \frac{dz_+}{1 + K_c(z_+)/D}^{-1} = u_* \psi^{-1}(z_+, Sc)$$

Wir können jetzt einen dimensionslosen Transferwiderstand definieren durch

$$(2.37) \quad r = \frac{u_*}{w}$$

und erhalten dann

$$(2.38) \quad r = Sc \times \int_0^{z_+} \frac{dz_+}{(1 + K_c/D)}$$

Wir haben damit allgemein wesentliche Aussagen über den Gasaustausch erhalten.

- a) Die Schubspannungsgeschwindigkeit u_* geht proportional ein.
Der Impulstransport ist gasseitig kontrolliert und u_{*a} damit

durch die Steigung des logarithmischen Windprofils (2.26) oder Korrelationsmessung in der Atmosphäre $u_{*a} = (\overline{u'w'})^{1/2}$ zu bestimmen. Nimmt man an, daß der Impulsfluß stetig durch die Grenzfläche geht, also nur Bruchteile zum Aufbau des Wellenfeldes verbraucht werden, so folgt für die Schubspannungsgeschwindigkeit im Wasser aus der Konstanz des Impulsflusses

$$\tau = \rho_a \times u_{*a}^2 = \rho_w \times u_{*w}^2$$

$$u_{*w} = \left(\frac{\rho_a}{\rho_w}\right)^{1/2} \times u_{*a}$$

und somit für die Transfergeschwindigkeit im Wasser

$$(2.40) \quad w = \left(\frac{\rho_a}{\rho_w}\right)^{1/2} \frac{u_{*a}}{Sc} \int_0^{z_0} \frac{dz_+}{1 + K_c(z_+)/D}$$

- b) Das Integral braucht nur bis zu einer Höhe ausgeführt werden, in der $K_c(z_+) \lesssim 10 \times D = 10/Sc \times \nu$, da dann keine Beiträge mehr kommen. Bei Schmidtzahlen, die deutlich größer als 1 sind, braucht damit die Integration noch nicht einmal über die ganze viskose Grenzschicht ausgeführt werden.
- c) Die Transfergeschwindigkeit hängt damit nur noch von der Schmidtzahl Sc ab und eventuellen anderen Konstanten, die die turbulente Diffusionskonstante an der Grenzfläche verändern (wie Wellen, Schichtungseinflüssen, etc.). Man kann daher allgemein schreiben:

$$(2.41) \quad w = \left(\frac{\rho_a}{\rho_w}\right)^{1/2} u_{*a} \times g^{-1}(Sc, \dots)$$

wobei g eine Funktion von Sc und weiteren dimensionslosen Parametern ist, die im Folgenden noch diskutiert werden müssen.

Zum Vergleich: Im logarithmischen Bereich, weit weg von der viskosen Grenzschicht ist die Transfergeschwindigkeit sehr viel größer und schmidtzahlunabhängig. Setzt man (2.28) in (2.36) ein, so folgt:

$$(2.42) \quad w = u_* \kappa / Sc_t \times \ln \frac{z_1}{z_2}$$

Der dimensionslose Transferwiderstand r ist damit - bei neutraler Schichtung - etwa 6 pro Höhendekade ($Sc_t \sim 1$, $\kappa = 0.4$).

2.3 Film- und Oberflächenerneuerungsmodell

Ehe nun versucht wird, die turbulenten Diffusionskonstanten explizit aus der Reynoldsgleichung zu bestimmen, sollen hier 2 Modelle beschrieben werden, die vielfach mit Erfolg auf die Austauschprozesse an der Grenzschicht angewandt wurden. Beide Modelle haben breite Anwendung gefunden und wurden auch bis jetzt fast ausschließlich für die Beschreibung des Gasaustausches benutzt. Erst in jüngster Zeit wurde ein hydrodynamisches Modell auf den Gasaustausch angewendet (Deacon 1977).

Die beiden Modelle haben ihre Bedeutung darin, daß sie in einfachen Bildern das Wesentliche über die Physik der Austauschprozesse sagen. Mehr noch: Es wird sich im Folgenden zeigen, daß das Film- und Oberflächenerneuerungsmodell die Grenze darstellt zwischen denen die wirklichen Verhältnisse liegen müssen. Somit lassen sich mit beiden Modellen sehr einfach der Einfluß einer ganzen Reihe von zusätzlichen Parametern (z.B. Wellen, chemische Reaktionen) abschätzen.

2.3.1 Filmmodell

Die einfachste Annahme, über die viskose Grenzschicht besagt, daß es keine Turbulenz in ihr gibt. Anschaulich kann man das damit begründen, daß die Scherströmung an der Grenzschicht bis zu einer gewissen Dicke laminar ist, ehe sie wegen zu großer Reynoldszahlen

$$Re = \frac{z \times \gamma}{u_*}$$

turbulent wird. Die Integration in der Gleichung für die Transfergeschwindigkeit ist dann über die Dicke der Grenzschicht sofort durchzuführen und ergibt ($K_c = 0$) in (2.36) bzw. (2.38)

$$(2.43) \quad w = u_* Sc^{-1} z_v^{-1}$$

bzw.

$$(2.3a) \quad r = z_v \times Sc$$

wobei $z_v = z \times u_* / \gamma$ die dimensionslose Dicke der Grenzschicht

ist. Für die glatte feste Wand kann man sie aus dem universellen Windprofil gewinnen. Man kann den Schnittpunkt des linearen viskosen Geschwindigkeitsprofils (in der logarithmischen Darstellung exponentiell) und dem logarithmischen Windprofil als Grenze der viskosen Schicht nehmen und erhält dann $z_v = 11$ (Abb. 2.6).

Die Diffusion durch eine Schicht ohne Turbulenz bewirkt eine lineare Abhängigkeit der Gasaustauschrate von der Diffusionskonstanten und man erhält bei kleinen Diffusionskonstanten (wie beim Gasaustausch der Fall) entsprechend kleine Transfargeschwindigkeiten ($r = 6600$ für $Sc = 600 \hat{=} CO_2$ bei $20^\circ C$; vergleiche (2.42)). Weiterhin ergeben sich lineare Profile in der Grenzschicht. Es ist klar, daß die Annahme eines plötzlichen Verlöschens der Turbulenz an der viskosen Grenzschicht sicherlich unrichtig ist. Das obige Argument mit der Reynoldszahl versagt, da es nur auf eine Strömung als Ganzes angewandt werden kann: Denn die turbulenten Fluktuationen haben genügend Energie, daß sie genügend weit in die Grenzschicht eindringen können, ehe sie durch die Viskosität gedämpft werden. Aber solange man die Turbulenz nicht kennt, hat man mit dem Filmmodell wenigstens die untere Grenze für die Austauschprozesse in der Grenzschicht festgelegt. Zusätzliche Turbulenzen in der Grenzschicht werden die Austauschraten erhöhen.

Das Filmmodell findet sich in der Literatur bei Liss(1973) und Liss und Slater (1974). Hoover und Berkshire (1969) und Quinn und Otto(1971) benutzen es, um den Einfluß der chemischen Reaktivität auf den Gasaustausch zu beschreiben.

2.3.2 Oberflächenerneuerungsmodell (τ -Modell, Danckwertsmodell)

Die Turbulenzen, die bis in die viskose Grenzschicht reichen, bewirken, daß sich diese ständig erneuert. So wird man viel mehr eine statistische viskose Grenzschicht haben als eine statische, wie sie im Filmmodell betrachtet wird. Man wird also die Wirkung der Turbulenz in der Grenzschicht durch eine Lebensdauer beschreiben können. Da die viskose Grenzschicht nur durch die Größen u_* und ν beeinflusst werden und nicht durch z_+ , muß die Lebensdauer aus Dimensionsgründen proportional sein zu

$$(2.44) \quad \tau = \beta^2 \times \frac{\nu}{u_*^2}$$

und in der ganzen Grenzschicht konstant sein (siehe auch Argumentation von Brutsaert 1975). Die Vorstellung einer Lebensdauer der Grenzschicht ersetzt den Turbulenterm $\frac{\partial}{\partial z} \overline{\epsilon'w'}$ in der Transportgleichung (2.14) durch $(c_0 - c)/\tau$ (die Konzentration \bar{c} der Grenzschicht wird statistisch mit der Rate $1/\tau$ durch die Tiefenkonzentration \bar{c}_0 ersetzt) und führt zu der Gleichung

$$(2.45) \quad D \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} + \frac{\bar{c}_0 - \bar{c}}{\tau} = 0$$

bzw. dimensionslos geschrieben

$$\frac{\partial^2 c}{\partial z_+^2} + \beta^{-2} Sc (\bar{c}_0 - \bar{c}) = 0$$

Die Lösung der Gleichung liefert exponentielle Konzentrationsprofile

$$(2.46) \quad \bar{c}(z) = \bar{c}_0 \times (1 - e^{-z/\bar{z}})$$

mit einer effektiven Schichtdicke von

$$(2.47) \quad \bar{z} = \sqrt{D\tau} \text{ bzw. } \bar{z}_+ = \beta Sc^{-1/2}$$

und ergibt Transfargeschwindigkeiten $w = \frac{D}{c_0} \frac{\partial \bar{c}}{\partial z/z} = 0$

$$(2.48) \quad w = \sqrt{D/\tau} \text{ bzw. } r = \beta \times Sc^{1/2}$$

Im Gegensatz zum Filmmmodell ist die Grenzschichtdicke nicht konstant. Die Schichtdicke in der die molekulare Diffusion überwiegt wird immer kleiner mit kleiner werdenden Diffusionskonstanten und in zunehmenden Maße tragen dann die bei größeren Diffusionskonstanten unwesentlichen Turbulenzen zum Transport bei. Deshalb nimmt die Transfargeschwindigkeit nur mit \sqrt{D} ab.

Die Konstante β läßt sich für die glatte, feste Wand völlig analog dem Filmmmodell aus dem universellen Geschwindigkeitsprofil gewinnen. Man fittet den Geschwindigkeitsverlauf mit dem Pro-

fil $u_+(z_+) = \beta \times (1 - e^{-z_+/\beta})$ und erhält $\beta = 16$ (Münnich und Flothmann 1975, siehe Abb. 2.6). Man erkennt, daß damit der Geschwindigkeitsverlauf in der viskosen Grenzschicht sehr gut reproduziert wird. Unter gleichen Bedingungen wie beim Filmmodell ($Sc = 600$) erhält man dann einen Transferwiderstand $r = 390$. Damit ist für die feste Wand der Gasaustausch erst auf den Bereich einer Größenordnung eingegrenzt. Daran erkennt man, wie wesentlich es ist, die Turbulenz in der Grenzschicht genauer zu erfassen.

2.4 Randbedingungen an der festen Wand und der freien Wasseroberfläche

Wie schon mehrfach erwähnt, ist für die Bestimmung der Transfergeschwindigkeit bei $Sc \gg 1$ nur die Kenntnis der turbulenten Diffusionskonstanten sehr nahe an der Oberfläche nötig. Diese Tatsache ist wesentlich, da die Randbedingungen an der Grenzfläche einen bestimmten Anstieg der Diffusionskonstanten erzwingen. Dann kann man das Integral (2.40) in der Transfergeschwindigkeit sofort lösen.

Zunächst untersuchen wir die Randbedingungen selbst. An einer festen Wand müssen für $z = 0$ alle Fluktuationen verschwinden

$$u' = v' = w' = 0 \quad \text{für } z=0$$

Damit verschwinden auch die Ableitungen dieser Größen in x und y-Richtung. Aus der Kontinuitätsgleichung

$$(2.49) \quad \frac{\partial u'}{\partial x} + \frac{\partial v'}{\partial y} + \frac{\partial w'}{\partial z} = 0$$

folgt daraus, daß auch die erste Ableitung der Fluktuationen senkrecht zur Wand in z-Richtung Null sein muß

$$\left(\frac{\partial w'}{\partial z} \right)_{z=0} = 0$$

Auf einer freien Wasseroberfläche sind Geschwindigkeitsfluktuationen möglich

$$u' \neq 0 \quad v' \neq 0$$

Die entscheidende Frage ist, ob ein Flüssigkeitspaket, das an der Oberfläche sitzt, in die Tiefe geschwemmt werden kann, also **ob** auch $w' \neq 0$ für $z = 0$ sein kann.

Der gemeinsame Einfluß von Oberflächenspannung und Viskosität verhindert dies. Denn nur wenn die Oberfläche scharfe Ecken hat - was wegen der Oberflächenspannung nicht möglich ist - oder es unendliche Geschwindigkeitsgradienten gibt - was die Viskosität verbietet - kann dies geschehen. Viskosität und Oberfläche zusammen bewirken, daß die Phasengrenze wie eine Haut wirkt von der ein Teilchen durch Advektion nur in die Tiefe gespült werden kann, wenn die Oberfläche aufgerissen wird (überschlagende Wellen, Spray, Regen, Bläschen).

Das heißt natürlich nicht, daß die Wasserpakete der Oberfläche immer auf ihr bleiben. Kommt die Turbulenz nur genügend nahe an die Oberfläche, so ist der Restwiderstand auf der kurzen Strecke für die Diffusion so klein, daß sie schnell nach unten gelangen.

Somit gilt auch für die freie Oberfläche, daß

$$(2.50) \quad w' = 0 \quad \frac{\partial w'}{\partial z} = 0 \quad \text{für } z=0$$

da für die Oberfläche eine zweidimensionale Kontinuitätsgleichung gilt:

$$\frac{\partial u'}{\partial x} + \frac{\partial v'}{\partial y} = 0 \quad \text{für } z=0$$

Damit unterscheiden sich die Randbedingungen für freie Oberfläche und feste Wand nur unwesentlich, da die Fluktuation auf der Oberfläche u' und v' nicht zum vertikalen Transport beitragen können und die transportentscheidenden Terme $\frac{\partial w'}{\partial z}$ und w' in beiden Fällen gleich Null sind.

Die Randbedingungen ändern sich nicht durch Wellen auf der Oberfläche, solange sich diese nicht überschlagen und dann ändern sie sich auch nur für den Bereich und Moment in dem sie ins Wasser zurückfallen.

Hasse und Liss (1980) haben in ähnlicher Weise die Randbedingungen der freien Oberfläche diskutiert. Sie kommen ebenfalls zu dem Ergebnis, daß $w' = 0$ sein muß an der glatten Wasseroberfläche, weil die Turbulenzenergie nicht ausreicht, die Oberfläche gegen die Oberflächenspannung auszudellen, was Ihrer Meinung nach Oberflächenerneuerung bewirken könnte. Da aber selbst auf einer gewellten Oberfläche - wie hier gezeigt - Oberflächenerneuerung nicht möglich ist, muß auch bei Wellen die gleiche Randbedingung gelten, was Hasse und Liss offen ließen.

Die eben bestimmten Randbedingungen ermöglichen die Berechnung des Konzentrationsprofils an der Oberfläche mit Hilfe der Transportgleichung (2.14)

$$\frac{\partial^2 \bar{c}}{\partial z^2} = \frac{1}{D} \overline{\frac{\partial c' w'}{\partial z}}$$

Die zweite und höheren Ableitung des Konzentrationsprofils an der Wand liefert:

$$(2.51) \quad \frac{\partial^n \bar{c}}{\partial z^n} = \frac{1}{D} \frac{\partial^{n-1}}{\partial z^{n-1}} \overline{c' w'} \quad n > 2$$

Die erste Ableitung des Konzentrationsprofils an der Grenzfläche ist wegen $\overline{c' w'} = 0$ für $z = 0$ ebenfalls bekannt und nur mit dem molekularen Transport verknüpft (vergleiche 2.18)

$$\frac{\partial \bar{c}}{\partial z / z=0} = - \frac{j}{D}$$

somit haben wir eine Taylorreihenentwicklung für das Profil an der Oberfläche erhalten

$$(2.52) \quad \bar{c}(z) = \bar{c}(0) + \sum_{i=1}^n \frac{1}{i!} \frac{\partial^i \bar{c}}{\partial z^i / z=0} \cdot z^i$$

mit der wir den Anstieg der turbulenten Diffusionskonstanten mit Hilfe der Höhe kennen über

$$(2.53) \quad K_c(z) = - \frac{j}{\frac{\partial \bar{c}}{\partial z}} - D \quad (\text{nach 2.16 und 2.14})$$

und damit die Transfargeschwindigkeit berechnen können. Die Durchführung der Differentiation ergibt mit Vertauschung von Differenzieren und Mitteln:

$$\frac{\partial_2 \bar{c}}{\partial z^2 / z=0} = \frac{1}{D} \cdot \left(\overline{w' \cdot \frac{\partial c'}{\partial z}} + \overline{c' \cdot \frac{\partial w'}{\partial z}} \right)_{z=0}$$

$$\frac{\partial_3 \bar{c}}{\partial z^3 / z=0} = \frac{1}{D} \cdot \left(\overline{w' \cdot \frac{\partial_2 c'}{\partial z^2}} + 2 \cdot \overline{\frac{\partial w'}{\partial z} \frac{\partial c'}{\partial z}} + \overline{c' \cdot \frac{\partial_2 w'}{\partial z^2}} \right)_{z=0}$$

$$\frac{\partial_4 \bar{c}}{\partial z^4 / z=0} = \frac{1}{D} \cdot \left(\overline{w' \cdot \frac{\partial_3 c'}{\partial z^3}} + 3 \overline{\frac{\partial w'}{\partial z} \frac{\partial_2 c'}{\partial z^2}} + 3 \overline{\frac{\partial_2 w'}{\partial z^2} \cdot \frac{\partial c'}{\partial z}} + \overline{c' \cdot \frac{\partial_3 w'}{\partial z^3}} \right)_{z=0}$$

Durch die Randbedingungen (dazu gehört auch $c'(z=0)=0$) werden eine ganze Reihe von Termen Null. Daraus resultiert, daß sowohl die zweite als auch dritte Ableitung Null sein müssen und von der vierten nur der Term

$$\frac{\partial_4 \bar{c}}{\partial z^4} = \frac{3}{D} \overline{\frac{\partial_2 w'}{\partial z^2} \frac{\partial c'}{\partial z}}$$

übrig bleibt. Damit kann die turbulente Diffusionskonstante an der Grenzfläche nur mit der dritten Potenz ansteigen

$$K_c(z_+) = \nu \cdot c_3 z_+^3$$

wobei c_3 eine Konstante ist.

Der dimensionslose Transportwiderstand berechnet sich dann zu (2.38):

$$r \approx Sc \int_0^\infty \frac{dz_+}{1 + \frac{c_3 z_+^3}{Sc_t} Sc} = \frac{Sc_t^{1/3}}{13^{1/3} \cdot c_3^{1/3}} \cdot Sc^{2/3} \quad Sc \gg 1$$

Die Integration in dieser Form darf natürlich nur für große Schmidtzahlen ausgeführt werden, da K_c nur sehr nahe an der Oberfläche durch die Taylorreihenentwicklung bekannt ist.

Die für feste Wand und freie Oberfläche gleichen Randbedingungen erzwingen damit einen Anstieg des Transportwiderstandes für hohe Schmidtzahlen mit mindestens $Sc^{2/3}$. In der Literatur gibt es eine ausführliche Diskussion darüber, ob auch die vierte Ableitung des Profils Null sein muß, was zu einem Exponenten von

3/4 führen würde. Keines der Argumente ist aber nach Yaglom und Kader (1973) stichhaltig. Sie analysieren außerdem sehr gründlich die experimentellen Daten für eine feste Wand und finden die 2/3 Abhängigkeit gut bestätigt. Abb. 2.9 zeigt den aus den Daten berechneten Exponenten für den Anstieg der turbulenten Diffusionskonstanten mit der Höhe als Funktion der Reynoldszahl.

Wenn Wellen auf der Wasseroberfläche sind, darf man streng genommen, die eindimensionale, stationäre Reynoldsgleichung nicht mehr zur Herleitung benutzen. Einfache Argumente zeigen aber, daß man auch in dieser Situation zum gleichen Ergebnis kommen muß. Die entscheidende Tatsache, daß auf der Oberfläche selbst keine Quellen und Senken sind, also

$$\left(\frac{\partial w'}{\partial z}\right)_{z=0} = 0$$

führt dazu, daß die Fluktuationen in z-Richtung, bei Wellen also in Richtung senkrecht zur Oberfläche, nur mit dem Quadrat der Entfernung ansteigen dürfen.

$$\sqrt{w'^2} = \frac{w' \cdot \frac{\partial w'}{\partial z}}{\sqrt{w'^2}} \cdot z + \frac{w' \cdot \frac{\partial^2 w'}{\partial z^2}}{\sqrt{w'^2}} \cdot z^2 + \dots \sim z^2$$

Geschwindigkeitsfluktuationen parallel zur Oberfläche, ebenso wie die Konzentrationsfluktuationen c' , steigen linear mit der Entfernung zur Grenzfläche an, da hier keine Beschränkung durch die Kontinuität vorliegt. Damit muß die turbulente Diffusionskonstante K_c , die turbulenten Transport vertikal zur Oberfläche bewirkt

$$K_c \sim \overline{c'w'} \sim z^3$$

mindestens mit der dritten Potenz ansteigen. Betont werden muß, daß in diese Überlegungen nur Kontinuitätsbetrachtungen eingegangen sind, die durch äußere Kräfte nicht beeinflusst werden.

2.5 Gasaustausch bei glatter Wasseroberfläche

Da die feste Wand und freie Wasseroberfläche mit gleichen Randbedingungen den gleichen Anstieg der turbulenten Diffusionskon-

Abb. 2.9. Experimentell bestimmte Werte des Exponenten für den Anstieg der turbulenten Diffusionskonstante nahe einer glatten Wand. (Aus Monin und Yaglom, 1973)

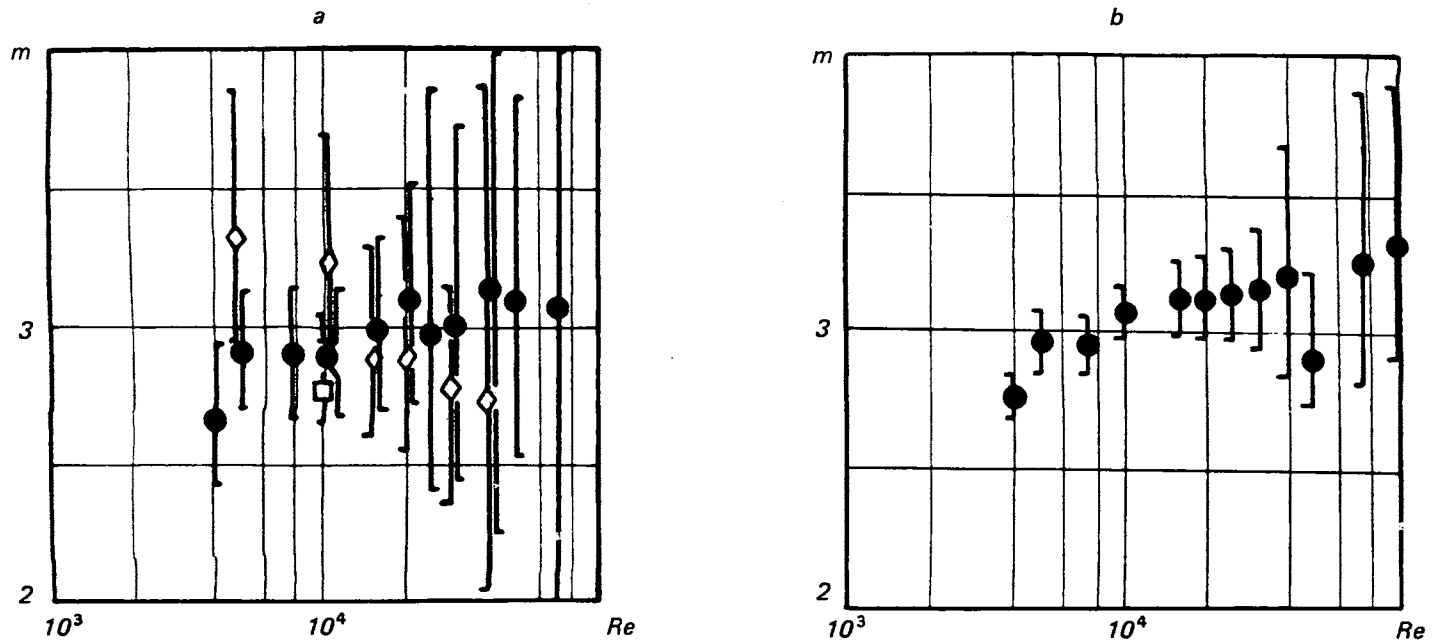


FIG. 1. The empirical values of the index m (with corresponding 90% confidence intervals) obtained by Kader from heat- and mass-transfer data. a—The results obtained from the data of Hamilton (\square), Hubbard (\diamond), and Kader (\bullet). b—The results of the treatment of a more extensive collection of data taken from 26 different experimental works.

stanten haben, sind beide für den turbulenten Transport identisch. Somit kann man die gesamten Verhältnisse der festen Wand auf die glatte freie Wasseroberfläche übertragen. Glatt bedeutet hier weniger glatt in aerodynamischem Sinn, als daß die Wellen noch keinen Einfluß auf den Transport zeigen. (Vergleiche nächstes Kapitel).

Als Erster hat Deacon (1977) dies getan, allerdings ohne nähere Begründung. Für die turbulente Diffusionskonstante nahm er den bekannten Reichard'schen Ansatz (1951)

$$(2.55) \quad K_m = \alpha \epsilon \nu \cdot z_0 \cdot \left(\frac{z_+}{z_0} - \tanh \left(\frac{z_+}{z_0} \right) \right)$$

Diese halbempirische Formel geht sowohl an der Grenzfläche $z_+/z_0 \ll 1$ mit

$$K_m = \frac{1}{3} \alpha \epsilon \nu \frac{z_+^3}{z_0^2}$$

als auch weit weg von ihr, im logarithmischen Bereich ($z_+/z_0 \gg 1$) mit

$$K_m = \alpha \epsilon \nu z_+ = \alpha \epsilon u_* \cdot z$$

stetig in die richtigen Werte über. Für die numerische Integration der Gleichung (2.38) mit $K_c = K_m/Sc_t$ bis $z_+ = 50$ (etwas über die viskose Grenzschicht, vergleiche Abb. 2.6) erhielt Deacon folgende Näherungsformel

$$(2.56a) \quad r = 15.2 \cdot Sc_t^{0.39} \cdot Sc^{0.61} \quad 0.6 < Sc < 10$$

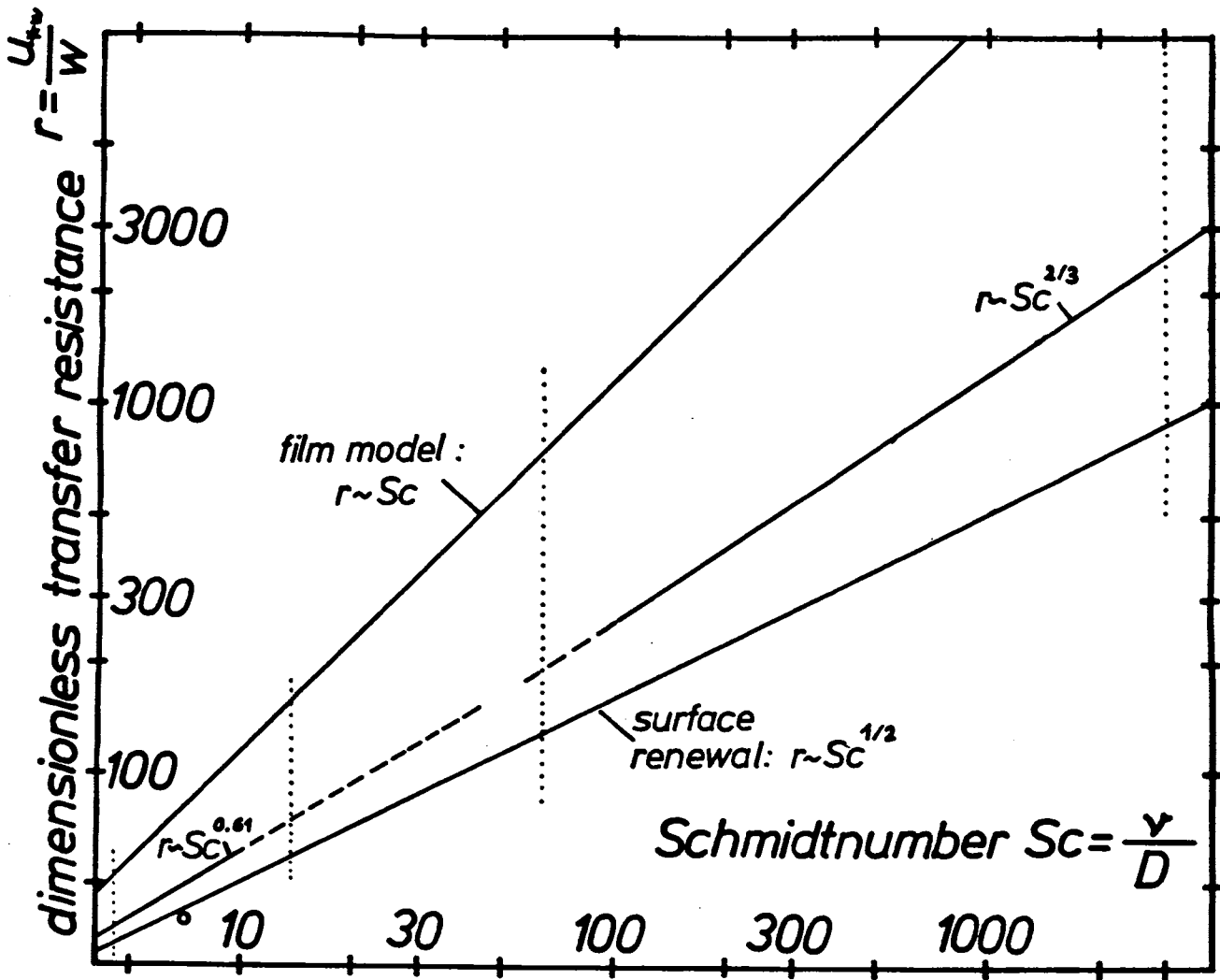
$$(2.56b) \quad r = 12.1 \cdot Sc_t^{1/3} \cdot Sc^{2/3} + 2.7 \cdot \log Sc + 2.90 \quad Sc > 10$$

Für den Gasaustausch mit $Sc > 60$ kann man die zweite Formel vereinfachen zu

$$r = 12.1 \cdot Sc_t^{1/3} \cdot Sc^{2/3} \quad Sc > 60$$

Der Einfluß der turbulenten Schmidtzahl Sc_t ist gering. Sie

Abb. 2.10 Dimensionsloser Transportwiderstand $r = u_*^*/w$ als Funktion der Schmidtzahl $Sc = \nu/D$ einer viskosen Grenzschicht an einer glatten Grenzfläche nach verschiedenen Modellen. Doppeltlogarithmische Darstellung.



liegt im Bereich von 0.7 bis 1 (Monin und Yaglom, 1973). Indem man sie 1 setzt, gibt man den Transportwiderstand maximal 10% zu hoch an.

Die Randbedingungen an der Grenzfläche verhindern, daß sich die $Sc^{1/2}$ -Abhängigkeit, wie vom Oberflächenmodell gefordert, für hohe Schmidtzahlen einstellt. Für kleine Schmidtzahlen dagegen ist der Restwiderstand bis zur Oberfläche, die nicht erneuert werden kann, so gering, daß auch das Deacon'sche Modell einen

Exponenten von 0.61 erhält, näher an 0.5. Für diesen Fall ($Sc \sim 1$) ist also das Oberflächenenerneuerungsmodell eine gute Näherung

$$r = 16 \cdot Sc^{1/2}$$

$$r = 15.2 \cdot Sc^{0.61}$$

Das τ -Modell konnte damit auch so gut das universelle Geschwindigkeitsprofil (Abb. 2.6) in der viskosen Grenzschicht wiedergeben. Die hohe molekulare Viskosität überdeckt die Tatsache, daß es die turbulente Diffusionskonstante sehr nahe der Oberfläche falsch wiedergibt.

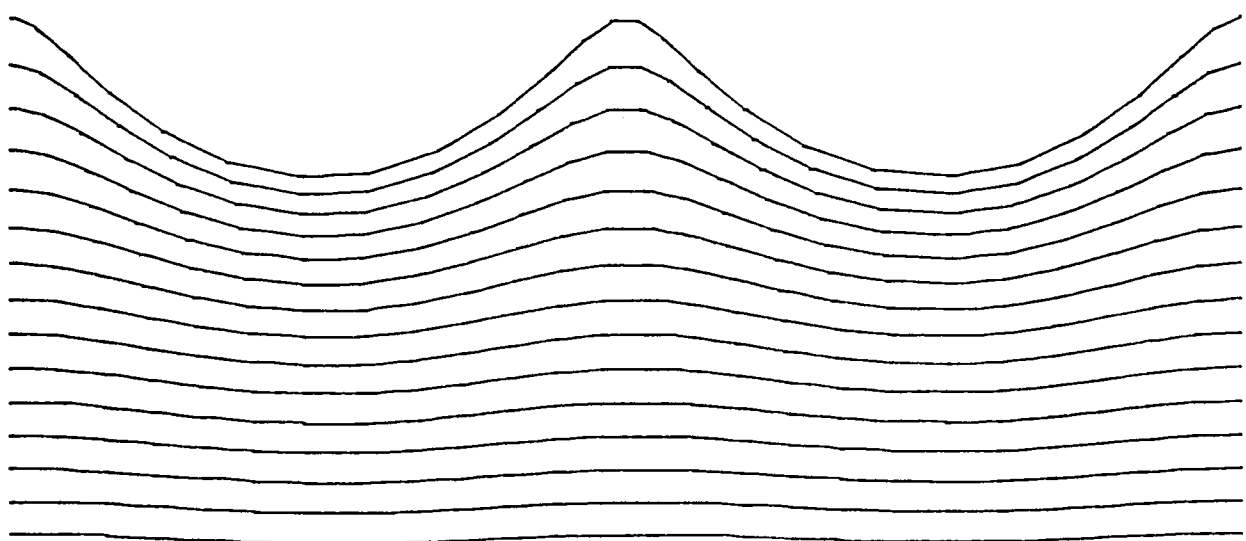
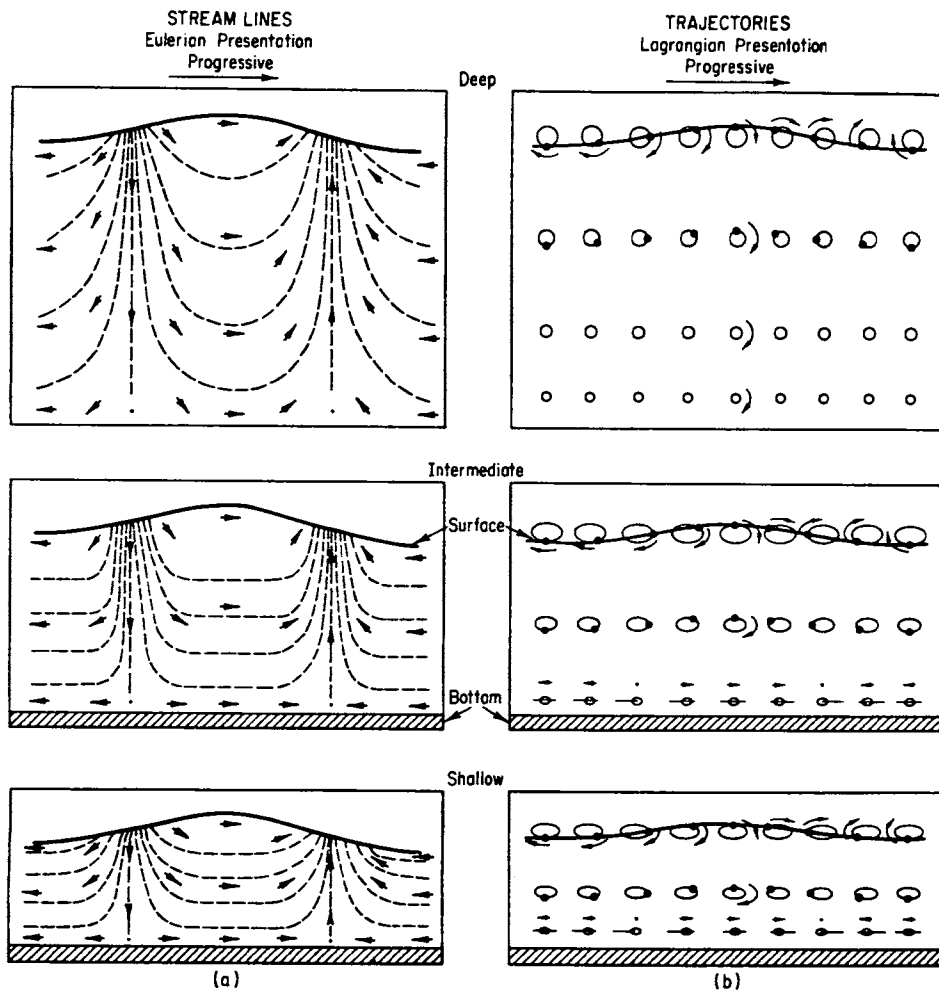
Abb. 2.10 vergleicht zusammenfassend die 3 Modelle. In einem doppeltlogarithmischen Plot ist der dimensionslose Transportwiderstand als Funktion der Schmidtzahl dargestellt.

2.6 Einfluß der Wellen auf den Gasaustausch

Wellen auf der Wasseroberfläche haben keinen direkten Einfluß auf den Gasaustausch, da die periodische Auf- und Abbewegung des Wassers an sich keine Turbulenzquelle ist. Auf vielfältige Weise dagegen greifen Wellen in die Austauschprozesse an der Grenzfläche ein. Denkbar sind folgende Effekte

- a) Erhöhter Impulseintrag ins Wasser durch erhöhte Rauigkeit
- b) Oberflächenvergrößerung
- c) Periodische Variation der Grenzschichtdicke

Abb. 2.12 und 2.13. Stromlinien und Teilchenbahnen für eine sinusförmige, laufende Welle (oben) und die daraus resultierende vertikale Abstandsverkürzung unter dem Wellental und -vergrößerung unter dem Wellenberg (unten). Letztere Abb. für eine Gerstnerwelle mit einer maximalen Neigung von 0.5.



2.6.1 Erhöhter Impulseintrag

Insbesondere die höherfrequenten Wellen mit kurzen Wellenlängen stellen für den Wind Rauigkeiten dar, die den Impulseintrag durch Staudruck an den Hindernissen erhöhen. Das führt dazu, daß die Schubspannungsgeschwindigkeit relativ zum Wind ansteigt. Ausgedrückt wird dies durch den Dragkoeffizienten c_{10}

$$(2.57) \quad c_{10} = \left(\frac{u_{*a}}{u_{10}} \right)^2 \quad u_{10} \text{ Windgeschwindigkeit in 10 m Höhe}$$

Für den Ozean kann man nach Coantic (1978) die Näherungsformel benutzen

$$(2.58) \quad c_{10} \approx (1 + 0.05 \cdot u_{10}) \cdot 10^{-3} \quad u_{10} \text{ [m/s]}$$

Bis auf den Bruchteil der zum Aufbau des Wellenfeldes genutzt wird, wird der gesamte Impulseintrag für den Stoffaustausch wirksam. Darin unterscheiden sich luftseitiger und wasserseitiger Stofftransport, da der luftseitige mit zunehmendem Anteil des Impulsübertrags durch direkten Staudruck abnehmen muß.

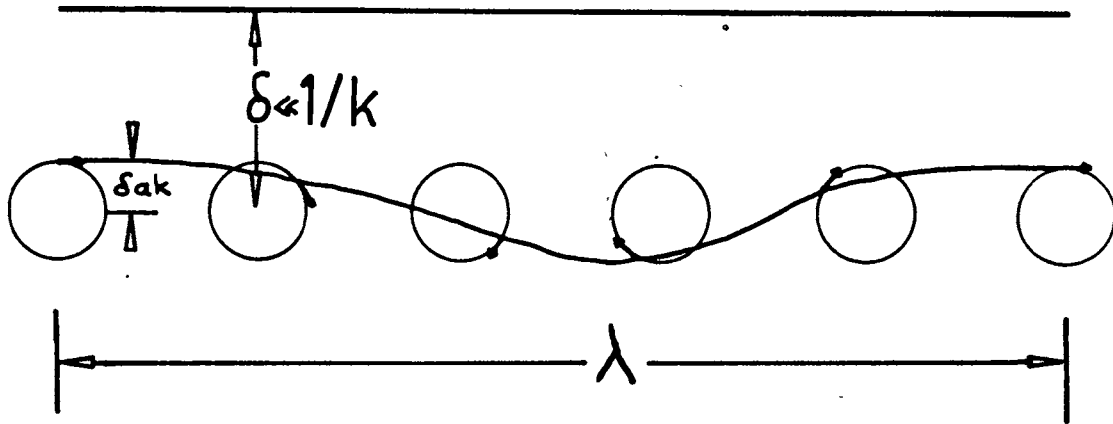
2.6.2 Oberflächenvergrößerung

Die Oberflächenvergrößerung durch Wellen ist zum einen sehr gering ($< 13\%$ in unserem Wind-Wasser-Kanal, Tschiersch 1980) und hat zum zweiten keinen Einfluß auf den Gasaustausch. Denn in dem Maße, wie sich die Oberfläche vergrößert sinkt die Transfergeschwindigkeit, weil sich der luftseitig kontrollierte Impulsstrom auf die größere Fläche verteilt, sodaß der Gasstrom konstant bleibt.

2.6.3 Periodische Variation der Grenzschichtdicke

Durch periodische Auf- und Abbewegung des Wassers sammelt sich unter dem Wellenberg das Wasser aus dem Wellental an. Im Wellental wird die viskose Grenzschicht auseinandergezogen und damit dünner, während unter dem Wellenberg das Gegenteil der Fall ist (Abb. 2.11). Da man nun nicht die Grenzschichtdicke,

Abb. 2.13. Bewegung der Wasserteilchen relativ zur Oberfläche in einer Wasserwelle. Die Oberfläche ist zur Veranschaulichung der Bewegung relativ zu ihr in dieser Darstellung eben gezeichnet.



sondern die Transfergeschwindigkeit mitteln muß, erhält man insgesamt eine größere Gasaustauschrate. Die Wasserteilchen bewegen sich (für eine Tiefwasserwelle geringer Neigung) auf Kreisbahnen (Abb. 2.12), deren Radien mit der Tiefe exponentiell abnehmen. Somit bewegt sich ein Wasserteilchen relativ zur Oberfläche ebenfalls auf einer Kreisbahn (Abb. 2.13), was zu einer periodischen Variation der viskosen Grenzschichtdicke und des Konzentrationsgradienten führt. Die resultierende Transfergeschwindigkeit ist

$$W = \frac{w_0}{(1 + ak \cdot \sin \omega t)^2}$$

wobei ak die maximale Neigung der Welle und w_0 die Gasaustauschrate ohne Wellen ist. Die Integration ergibt für kleine Neigungen

$$(2.59) \quad \bar{W} = w_0 \frac{1}{T} \int_0^T \frac{dt}{(1 + ak \sin \omega t)^2} \approx w_0 (1 + (ak)^2) \quad ak \ll 1$$

Die maximale Neigung der Sinuswelle kann man durch die gemessene mittlere quadratische Neigung $\bar{\eta}'^2$ ersetzen

$$\bar{\eta}'^2 = \frac{1}{\lambda} \int_0^\lambda ak \sin^2 kx = \frac{1}{2} (ak)^2$$

Daraus folgt

$$(2.60) \quad \frac{\bar{W}}{w_0} = (1 + 2 \bar{\eta}'^2) \quad \bar{\eta}'^2 \ll 1$$

In die Erhöhung der Austauschrate geht also die mittlere quadratische Neigung linear ein. Detaillierte Berechnungen dieser Art sind von Witting (1971) und Mc Intyre (1971) für verschiedene Wellentypen durchgeführt worden. Besonders effektiv sind Crapper-Kapillarwellen, da sie hohe Neigungen haben können.

Nur hochfrequente Wellen sind für den betrachteten Prozeß effektiv. Bei einer langsamen Welle baut sich der überhöhte Konzentrationsgradient ab, ebenso stellt sich die Schichtdicke auf ihren Gleichgewichtswert ein, ehe eine Wellenperiode vorbei ist. Die Wellenfrequenz f muß daher größer sein als die Rate mit der sich das Gleichgewicht einstellt.

$$f > \frac{1}{\tau}$$

Mit dem τ -Modell läßt sich nach Formel (2.44) die wirksame Frequenz abschätzen:

$$(2.61) \quad f \gtrsim \frac{u_{*w}^2}{\beta^2 \cdot \nu} \quad \begin{array}{ll} f \gtrsim 0.4 \text{ Hz} & u_{*w} = 1 \frac{\text{cm}}{\text{sec}} \\ f \gtrsim 10 \text{ Hz} & u_{*w} = 5 \frac{\text{cm}}{\text{sec}} \end{array}$$

Damit tragen nur noch Kapillarwellen bzw. bei kleineren u_{*w} -Werten auch höherfrequente Gravitationswellen zur Erhöhung der Gasaustauschrate durch Grenzschichtdickenvariation bei. Dadurch, daß die wirksamen Frequenzen sich mit u_{*w}^2 zum hochfrequenten Teil des Wellenspektrums verschieben, wird der Effekt nicht so stark ansteigen, wie aus der Neigung erwartet.

Von den drei beschriebenen Effekten führt nur der dritte zu einer effektiven Erhöhung des Gasaustausches gegenüber u_{*w} . Man wird durch die Grenzschichtdickenvariation aber höchstens mit einer Erhöhung in der Größenordnung von 2 rechnen können.

Die gemessenen Gasaustauschraten sind aber wesentlich größer (Kapitel 4). Theoretische Modelle zur Erhöhung dieser Diskrepanz gibt es in der Literatur nicht. So wird die weitere Diskussion des Einflusses der Wellen auf die Austauschprozesse in Kapitel 4 weitergeführt, um an Hand der experimentellen Resultate erste Ansätze für die Weiterentwicklung der Theorie zu finden.

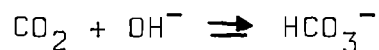
2.7 Gasaustausch und chemische Reaktionen

Das Zusammenspiel von chemischen Reaktionen, turbulentem und diffusivem Transport spielt in vielen technischen Prozessen eine entscheidende Rolle. Aber auch für den Transport aller reaktiven Gase von der Atmosphäre zum Ozean ist er wesentlich. Gerade das wichtige Spurengas CO_2 ist ein reaktives Gas, das im Ozean zum größten Teil in HCO_3^- -Ionen dissoziiert vorliegt. Uns soll hier aber **nur** die Frage interessieren, ob es möglich ist, mit Hilfe der chemischen Reaktivität eines Gases, Aussagen zu gewinnen über die Turbulenz an der Grenzfläche. An den beiden Grenz-Modellen, Film- und Oberflächenerneuerung, sind hierzu zwei Beispiele durchgerechnet

- a) Die Absorption von CO_2 in Natronlauge
- b) Erhöhte CO_2 -Evasionsrate einer Bikarbonatlösung

2.7.1 Absorption von CO_2 in Natronlauge

Durch die Reaktion mit den OH^- -Ionen wird die CO_2 -Absorptionsrate in Natronlauge beschleunigt



Die Reaktionsrate beträgt bei 20°C

$$\frac{\partial [\text{CO}_2]}{\partial t} = -k \cdot [\text{CO}_2] \cdot [\text{OH}^-] \quad k = 6.9 \cdot 10^3 \text{ Mol}^{-1} \text{ l sec}^{-1} \quad (\text{Kern 1960})$$

Erreicht das CO_2 bei hoher OH^- -Konzentration wegen der hohen Reaktionsrate nur geringe Tiefen, so kann man den turbulenten Wegtransport vernachlässigen und erhält die einfache Transportgleichung,

$$-k \cdot c \cdot h + D \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} = 0 \quad c = [\text{CO}_2] \quad h = [\text{OH}^-]$$

die exponentielle CO_2 -Profile liefert

$$c = \alpha c_0 e^{-z/\bar{z}}$$

$c_0 = \text{CO}_2$ -Luftkonzentration
 $\alpha = \text{Löslichkeit}$

mit der Eindringtiefe

$$\bar{z} = \sqrt{\frac{D}{K \cdot h}}$$

und der Transfargeschwindigkeit $w = - \frac{D}{\alpha c_0} \frac{\partial c}{\partial z} / z=0$

$$w_R = \sqrt{k \cdot h \cdot D}$$

Bei 1 molarer Natronlauge beträgt die Eindringtiefe $0.5 \mu\text{m}$, die Transfargeschwindigkeit von $w_R = 0.34 \text{ cm/sec}$ liegt um Größenordnung über den durch Turbulenz erzeugten. Diese Lösung wurde erstmals von Münnich und Vogel (1959) angegeben.

Erniedrigt man die OH^- -Konzentration, so wachsen schließlich die Eindringtiefen soweit, daß CO_2 nicht nur durch Diffusion sondern auch turbulenten Transport wegtransportiert wird, ehe es durch Reaktion mit den OH^- -Ionen verbraucht ist. Mit anderen Worten: Durch Erniedrigung der Reaktionsrate durch geringere OH^- -Konzentrationen, kann man das Anwachsen der Turbulenz mit der Tiefe vermessen.

Wir wollen die Transfargeschwindigkeit für konstante OH^- -Konzentration berechnen, das heißt, daß der Verbrauch an OH^- durch die Reaktion mit CO_2

$$j_R = \alpha c_0 \times \sqrt{k \cdot h \cdot D}$$

sehr viel kleiner ist als die OH^- -Ionen-Nachlieferung durch den turbulenten Transport aus der Tiefe

$$j_\tau = \Delta h \times w_\tau$$

Für konstante OH^- -Ionenkonzentration ($\Delta h/h < 1\%$) folgt daraus die Bedingung

$$\frac{\alpha c_0}{w_\tau} < 0.01 \cdot \sqrt{\frac{k \cdot D}{h}}$$

Bei einer 10^{-3} molaren NaOH ($15 \mu\text{m}$ Eindringtiefe durch Reaktion)

und einer (turbulenten) Transfergeschwindigkeit von 10^{-2} cm/sec z. B. muß die CO_2 -Konzentration kleiner als 200 ppm sein.

Für das Oberflächenerneuerungsmodell ergibt sich die Transportgleichung

$$-\left(k \cdot h + \frac{1}{\tau}\right) \cdot c + D \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} = 0$$

für das Filmmodell die Gleichung

$$-k \cdot h \cdot c + D \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} = 0$$

mit den Randbedingungen

$$c(0) = \alpha c_0$$

$$c(l) = 0$$

wobei l die Dicke der viskosen Grenzschicht ist ($w = \frac{D}{l}$). Für das τ -Modell ergeben sich wiederum exponentielle Konzentrationsprofile

$$c = \alpha c_0 \cdot e^{-z/\bar{z}}$$

mit $\bar{z} = (D / (k \cdot h + 1/\tau))^{1/2}$

Die beiden Lebensdauern $\frac{1}{\tau}$ und $k \cdot h$ addieren sich reziprok, verhalten sich also als zwei unabhängige "Zerfallskanäle". Die Transfergeschwindigkeiten addieren sich folglich quadratisch und ergeben eine resultierende von:

$$w = \sqrt{w_\tau^2 + w_R^2}$$

Anders beim Filmmodell: Der Ansatz

$$c = a_1 e^{z/\bar{z}} + a_2 e^{-z/\bar{z}} \quad \text{mit } \bar{z} = \sqrt{\frac{D}{k \cdot h}}$$

führt zu dem Profil:

$$c = \alpha c_0 \left[\frac{e^{l/\bar{z}}}{e^{l/\bar{z}} - e^{-l/\bar{z}}} \cdot e^{-z/\bar{z}} - \frac{e^{-l/\bar{z}}}{e^{l/\bar{z}} - e^{-l/\bar{z}}} \cdot e^{z/\bar{z}} \right]$$

woraus eine resultierende Transfergeschwindigkeit w folgt von

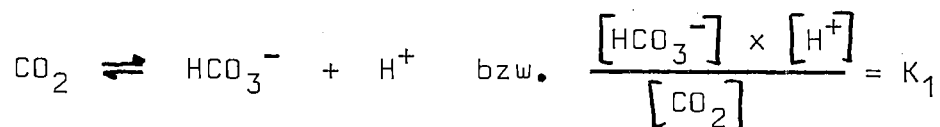
$$W = w_R \cdot \coth \frac{w_R}{w_\tau}$$

Die Abweichung der Raten des Filmmodells von denen des Modells in % zeigt Abb. 2.14 als Funktion des Verhältnisses "reaktiven" zur "turbulenten" Transfergeschwindigkeit w_R/w_τ .

Sie sind natürlich auf den Bereich von $w_\tau \sim w_R$ beschränkt, da schon bei einem Verhältnis von 1:3 beim τ -Modell durch die quadratische Addition die kleinere Transfergeschwindigkeit zur größeren zu 5% beiträgt. Beim Filmmodell sind die resultierenden Transfergeschwindigkeiten geringer. Der jeweils dominierende Transferprozeß merkt weniger vom anderen, der Umschlag vom einen zum anderen Bereich geht dann aber auch schneller. Auffallend ist auch die Assymetrie in der Differenz. Daß die Unterschiede so gering bleiben (maximal 8%), liegt an der Tatsache, daß die Transfergeschwindigkeit nur integral auf die Veränderung des turbulenten Transports in der Tiefe reagiert und der Hauptwiderstand sowieso in der molekularen Diffusion liegt.

2.7.2 CO₂-Evasionsrate einer Bikarbonatlösung

Über das Gleichgewicht



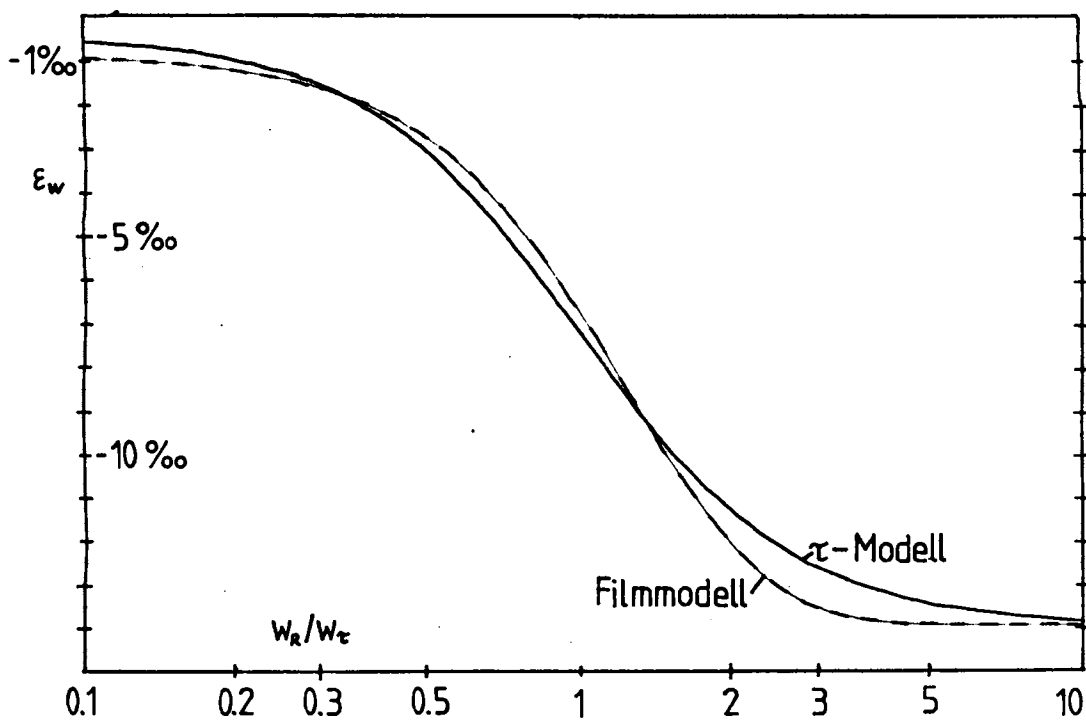
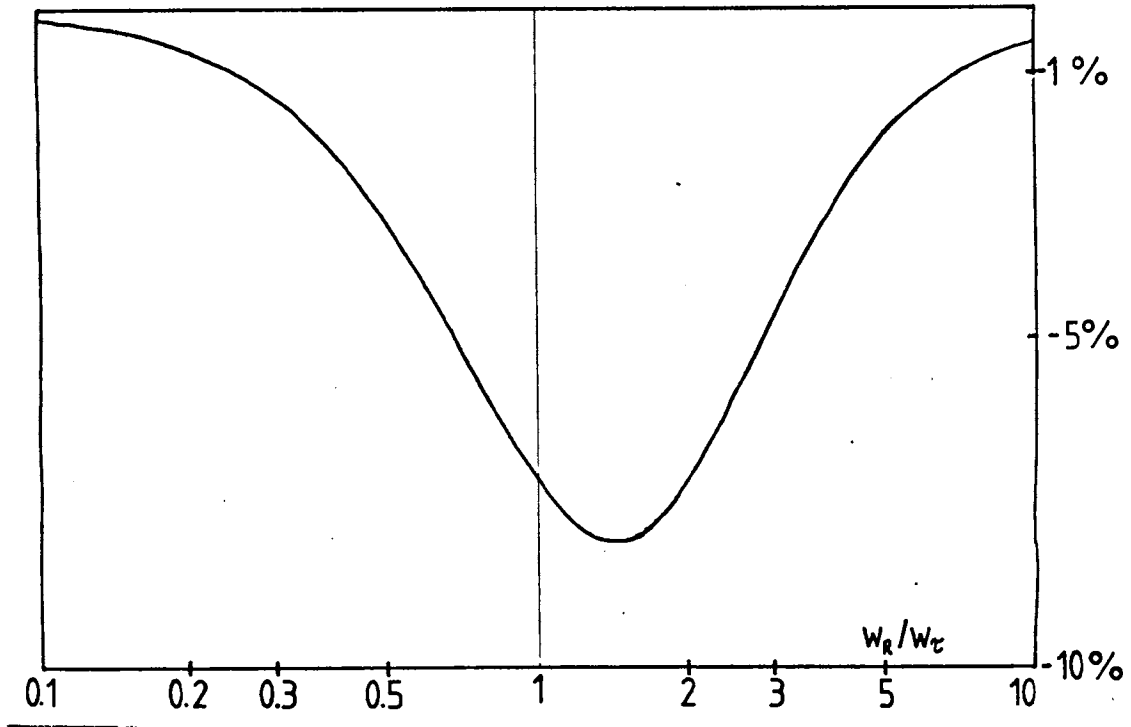
tragen die HCO_3^- -Ionen zur Evasion bei, indem sie in der Grenzschicht, in der durch Entgasung weniger CO_2 vorhanden ist als im Gleichgewicht, direkt CO_2 nachliefern:

$$\frac{\partial [\text{CO}_2]}{\partial t} = \frac{k'}{K_1} \cdot [\text{HCO}_3^-] \cdot [\text{H}^+] - k' \cdot [\text{CO}_2]$$

k' ist die CO_2 Dissoziationsrate, die sehr gering ist (Bei 20° $\sim 1 \text{ min}^{-1}$, Kern 1960).

Wir wollen die Transportgleichung wiederum unter der Voraussetzung lösen, daß die HCO_3^- -Ionenkonzentration konstant bleibt,

Abb. 2.14 und 2.15. Relative Abweichung der resultierenden Transferrate aus chemischer Reaktion und turbulentem Transport zwischen Filmmodell und τ -Modell in %. Das Filmmodell liefert geringere Raten. X-Achse: Verhältnis der Transferraten von chemischer Reaktion zu turbulentem Transport: w_R/w_τ . (oben) Isotopenunterschied in der Transferrate. Theoretische Kurven für Film- und τ -Modell. (unten)



also der Verbrauch

$$j_R = [\text{CO}_2] \times w_R$$

sehr viel kleiner als die Nachlieferung aus der Tiefe

$$j_\tau = \Delta [\text{HCO}_3^-] \cdot w_\tau$$

also

$$\frac{[\text{CO}_2]}{[\text{HCO}_3^-]} \times \frac{w_R}{w_\tau} \ll 1$$

Dann ergibt sich, allgemein die Transportgleichung

$$-k' \cdot [\text{CO}_2] + \frac{k'}{K_1} \cdot [\text{HCO}_3^-] \cdot [\text{H}^+] + \frac{\partial}{\partial z} \left[(D + K_c(z)) \frac{\partial}{\partial z} [\text{CO}_2] \right] = 0$$

Division durch die CO_2 -Konzentration in der Tiefe $[\text{CO}_2]_\infty$ führt mit $c = [\text{CO}_2] / [\text{CO}_2]_\infty$ für Film- und τ -Modell zu den inhomogenen Gleichungen:

$$D \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} - k' \cdot c = -k'$$

$$D \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} - \left(k' + \frac{1}{\tau}\right) \cdot c = -\left(k' + \frac{1}{\tau}\right)$$

Die Gleichungen sind denen der Absorption in NaOH gleich, wenn man $k' \rightarrow k \times h$ ersetzt. Der zusätzliche inhomogene Term durch die Evasionsbedingungen ergibt nur die zusätzliche Konstante $-c_0$ in den Profilen. Somit erhält man auch die gleichen Formeln für das Zusammenwirken von chemischer Reaktion und turbulentem Transport an der Grenzschicht

$$W = \sqrt{w_\tau^2 + w_R^2} \quad \tau\text{-Modell}$$

$$W = w_R \cdot \coth \frac{w_R}{w_\tau} \quad \text{Filmmodell}$$

$$\text{mit } w_R = \sqrt{k' \times D}$$

Hoover und Berkshire (1969) wenden das Filmmodell unter allgemeinen Voraussetzungen an (Berücksichtigung der Reaktionen mit HCO_3^- und OH^-) und kommen zur gleichen Lösung.

In beiden betrachteten Fällen erhält man also nur sehr geringe Unterschiede ($< 10\%$) zwischen der Transfargeschwindigkeiten bei Film- und Oberflächenerneuerungsmodell.

2.7.3 Isotopentrennung

Deshalb wollen wir noch die Isotopenunterschiede in den resultierenden Transfargeschwindigkeiten untersuchen, um zu sehen, ob sich dabei größere Differenzen ergeben.

Die Transfargeschwindigkeit durch chemische Reaktionen weist große Isotopenunterschiede gegenüber der turbulenten auf, so daß man den Umschlag von reaktionskontrollierten zu turbulenzkontrolliertem Transport deutlich sehen muß.

Für die einzelnen Transfargeschwindigkeiten ergeben sich folgende Isotopenunterschiede

$$\frac{\Delta w_R}{w_R} = \begin{array}{l} 1/2 \epsilon_K + 1/2 \epsilon_0 \\ 1/2 \epsilon_{K'} + 1/2 \epsilon_0 \end{array} \quad \begin{array}{l} \text{NaOH} \\ \text{Bikarbonatlösung} \end{array}$$

mit $\epsilon_0 = \frac{\Delta D}{D} = -0.9\%$ (Kapitel 3.2.3.2)

$\epsilon_K = \frac{\Delta k}{k} = -27\%$ (Siegenthaler, Münnich, 1979)

$\epsilon_{K'} = \frac{\Delta k'}{k'}$ unbekannt

$$\frac{\Delta w_\tau}{w_\tau} = \begin{array}{l} \epsilon_0 \\ 1/2 \epsilon_0 \end{array}$$

Die resultierenden Isotopenunterschiede ergeben sich dann mit Taylorreihenentwicklung

$$\epsilon_w = \frac{\Delta w}{w} = \frac{1}{w} \left(\frac{\partial w}{\partial w_\tau} \Delta w_\tau + \frac{\partial w}{\partial w_R} \Delta w_R \right)$$

zu: τ -Modell

$$\epsilon_w = \frac{1}{2} (\epsilon_k + \epsilon_0) \cdot \frac{w_R^2}{w^2} + \frac{1}{2} \epsilon_0 \cdot \frac{w_\tau^2}{w^2}$$

Filmmodell

$$\epsilon_w = \frac{1}{2} (\epsilon_k + \epsilon_0) - \frac{1}{2} (\epsilon_k - \epsilon_0) \cdot \frac{2 w_R / w_\tau}{\sinh(2 w_R / w_\tau)}$$

Insbesondere folgen für den Grenzfall geringer chemischer Reaktivität ($w_R \ll w_\tau$).

τ -Modell

$$\epsilon_w = \frac{1}{2} \epsilon_0 + \frac{1}{2} (\epsilon_k + \epsilon_0) \cdot \frac{w_R^2}{w_\tau^2}$$

Filmmodell

$$\epsilon_w = \epsilon_0 + \frac{1}{3} (\epsilon_k - \epsilon_0) \cdot \frac{w_R^2}{w_\tau^2}$$

In Abb. 2.15 sind die Isotopentrennungen für beide Modelle miteinander verglichen. Auch hier sind die Unterschiede so gering (maximal nur 1%), daß experimentell eine Unterscheidung der Modelle aufwendig wird.

Dafür haben wir aber eine allgemeine Aussage für das Zusammenspiel zwischen Turbulenz und Reaktivität an der Grenzschicht gewonnen. Da die Unterschiede zwischen Film und τ -Modell so gering sind, also erst recht auch zwischen τ -Modell und jedem anderen möglichen, beschreibt das τ -Modell mit seiner einfachen reziproken Addition der Lebensdauern durch verschiedene Prozesse genügend genau sowohl absolute Raten, wie auch die Isotopentrennung.

3. Laborexperimente am ringförmigen Wind-Wasser-Kanal

3.1 Zusammenfassung der wichtigsten Meßparameter

Nach der theoretischen Diskussion möchte ich hier zuerst die Ziele der Messungen und die wichtigsten Meßparameter zusammenfassen. Zwei Problemstellungen haben sich herauskristallisiert:

- a) Die Parametrisierung des Einflusses der Wellen auf den Gasaustausch (absolute Methode)
- b) Die Bestimmung der Abhängigkeit des Stofftransportes von der Schmidtzahl unter unterschiedlichen Bedingungen (relative Methode).

Beide Punkte sind wesentlich sowohl für die Weiterentwicklung der Theorie als auch die praktische Anwendung.

Zur Parametrisierung des Einflusses der Wellen muß man - wie gezeigt - die Erhöhung des Gasaustausches gegenüber dem glatten Fall $w/w_0(Sc, u_*)$ gegen die verschiedenen Wellenparameter auftragen. Neben der Bestimmung des Gasaustausches ist dazu die Bestimmung der Schubspannungsgeschwindigkeit u_* nötig.

In ringförmigen Kanälen gibt es kein logarithmisches Windprofil, über das eine Bestimmung der Schubspannungsgeschwindigkeit u_* möglich wäre. Dafür kann man aus dem An- und Abklingen der Wasserströmung beim Ein- bzw. Ausschalten des Windes u_* bestimmen (Jähne, Münnich und Siegenthaler, 1979). Die Wasserströmungen im Kanal stellten sich allerdings als recht komplex heraus, so daß die u_* -Messungen aufwendig wurden. Das Wasser bewegt sich keineswegs als starrer Körper. Vielmehr nehmen die Wassergeschwindigkeiten radial nach außen stark zu, entsprechend ist das An- und Abklingen der Strömung über die Kanalbreite zu mitteln. Dann ergibt sich, wie erwartet, eine eindeutige Korrelation zwischen Wassergeschwindigkeit in Kanalmitte und Schubspannungsgeschwindigkeit u_{*w} , so daß man aus der ständig mitgemessenen Wassergeschwindigkeit sofort u_* weiß (siehe Ilmberger 1980).

Die Verdunstung ist wie der Impulstransport gasseitig kontrolliert. Die Messung der Verdunstungsrate liefert damit Informationen

Über den unterschiedlichen Einfluß der Wellen auf den gaseitigen bzw. wasserseitigen Stofftransport. Zur Feuchtemessung wurde ein spezielles WLD-Meßsystem entwickelt und zusätzlich ein Psychrometer eingesetzt (siehe Weißer 1980).

Die optische Methode zur Wellenmessung ist von Tschiersch (1980) beschrieben. Sie ermöglicht die Aufnahme von Neigungsverteilungen, Neigungsspektren und die Berechnung einer Reihe von mittleren Größen, die zur Parametrisierung der Wellen eingesetzt werden.

Die Bestimmung der Schmidtzahlabhängigkeit des Stofftransportes ist mit mehreren Methoden möglich:

- a) Temperaturabhängigkeit des Gasaustausches
- b) simultaner Gasaustausch mit verschiedenen Gasen
- c) Isotopentrennung beim CO_2 -Gasaustausch
- d) Vergleich von Wärmetransport im Wasser mit dem CO_2 -Gasaustausch.

Methode a) nutzt die starke Temperaturabhängigkeit der Schmidtzahl aus, in der sich das gegenläufige Temperaturverhalten von Zähigkeit und Diffusionskonstante ausdrückt. Methode b) und c) Unterschiede in den Diffusionskonstanten und Methode d) schließlich die um etwa 2 Größenordnungen unterschiedliche Diffusionskonstanten für Wärme und Gasaustausch (Abb. 2.8). Die experimentelle Realisierung der verschiedenen Möglichkeiten wird in Kapitel 3.2.3 diskutiert.

3.2 Meßtechnik und Meßmethoden

3.2.1 Der ringförmige Wind-Wasser-Kanal

Der bei unseren Messungen benutzte Wind-Wasser-Kanal hat gegenüber den üblicherweise verwendeten linearen eine Reihe entscheidender prinzipieller Vorteile für die Untersuchung des Stofftransportes. Auf Grund der ringförmigen Geometrie hat er "unendlichen Fetch". Damit ist das Wellenfeld mit dem Wind im Gleichgewicht und man hat ein homogenes Wellenbild über den ganzen Kanal. In jedem

Abb. 3.1 Reine Windwellen bei verschiedenen "fetch"-Längen im Wind-Wasser-Kanal des SFB Meeresforschung Hamburg. Wellenhöhe (a) und -frequenz (b) der dominierenden Welle als Funktion des Fetch (Hühnertuß 1976).

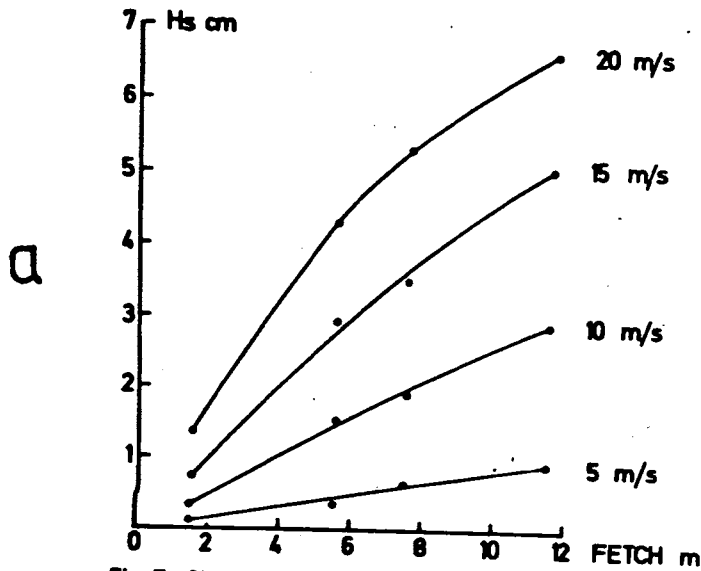


Fig. 7: Significant wave height (average of 1/3 highest waves) vs. fetch at various wind speeds for purely wind generated waves. Water depth was 0.5 m.

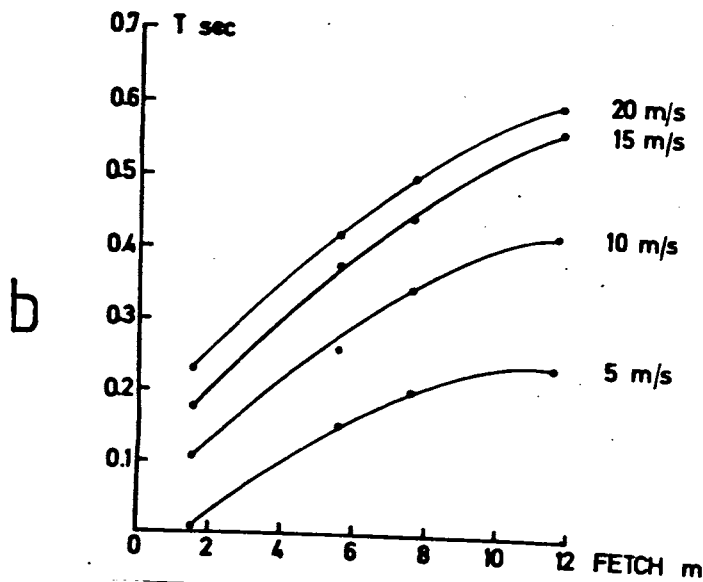


Fig. 8: Period vs. fetch at various wind speeds for purely wind generated waves. Water depth was 0.5 m.

linearen Kanal dagegen baut sich das Wellenfeld unter Einwirkung des Windschubs langsam mit dem Fetch auf (siehe Abb. 3.1).

Das homogene Wellenfeld ermöglicht eine eindeutige Zuordnung der Wellenparameter zu den gemessenen Stoffaustauschraten, während in einem linearen Kanal für eine genaue Untersuchung immer die Fetchabhängigkeit aller Parameter gemessen werden muß, was meßtechnisch für den Gasaustausch sehr schwierig ist.

Zum Vergleich kann man mit dem ringförmigen Kanal auch bei begrenztem Fetch arbeiten, indem man die ringförmige Wasserrinne durch einen Strand teilt und so die Bedingung eines linearen Kanals simuliert.

Die in unserem Kanal unter unterschiedlichen Bedingungen auftretenden Wellen sind im Detail von Tschiersch (1980) beschrieben. In Tabelle 3.2 sind sie zusammengefaßt. Das weite Spektrum unterschiedlicher Wellenformationen ist nützlich zur Parametrisierung des Einflusses der Wellen auf den Gasaustausch.

Das Auftreten der verschiedenen Wellenformationen hängt stark von der Sauberkeit des Wassers ab. Geringste organische Verschmutzungen führen zu Filmbildung auf der Oberfläche und behindern die Wellenbildung. So treten die Wellen (3) nur bei sehr sauberem Wasser auf. Bei starken Filmen (1) werden offenbar die normalen Wind-Wellenerzeugungsmechanismen verhindert bis schließlich andere Instabilitäten zu einem plötzlichen Anwachsen der Wellen führen (vergleiche Jähne, Münnich und Siegenthaler, 1979). In linearen Windkanälen stellen organische Filme kein so großes Problem dar, da sie unter Windeinwirkung zum Ende des Kanals driften, was in unserem ringförmigen nicht möglich ist.

Die Tatsache, daß ohne Strand bis zu hohen Windgeschwindigkeiten (< 8 m/sec) die Wasseroberfläche im wesentlichen ohne Wellen sein kann, ermöglicht überdies ein detailliertes Studium dieser Situation wie es in linearen Kanälen nur unter 2 - 3 m/sec Wind auftritt.

Nachteilig ist bei ringförmigen Kanälen der Einfluß der Zentrifugalkräfte. Sie bewirken, daß die logarithmischen Profile über

Tabelle 3.2 Beschreibung der im ringförmigen Wind-Wasser-Kanal auftretenden Wellen

Windgeschwindigkeitsbereich	Wellenformen
(1) 0 - 8 m/sec	glatte Wasseroberfläche, bei höheren Geschwindigkeiten Wellen mit 5 - 7 cm Wellenlänge und sehr geringen Neigungen (< 0.04)
(2) $\sim 2 - 8$ m/sec	"Solitonen": Wellenpakete mit geringer Gruppengeschwindigkeit (~ 10 cm/sec) laufen um, ein Teil der Wasseroberfläche bleibt glatt.
(3) $\sim 2 - 7$ m/sec	stark assymetrische Wellen mit starken Rippeln und Neigungen auf der windabgewandten Seite
(4) > 8 m/sec	Schwerewellen mit bis zu 5 cm Amplitude, die bei steigendem Wind mit immer irreguläreren kleineren Wellen überzogen sind. Die radialen Neigungen nehmen stark zu, da die Wellen zunehmend an der Außenwand reflektiert werden.

Zunehmende Sauberkeit des Wassers



den viskosen Grenzschichten zu Bereichen konstanter Geschwindigkeiten werden. Denn der Zentrifugalbeschleunigung v^2/r muß durch einen radialen Druckgradienten $\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial r}$ die Waage gehalten werden. Höhenunterschiede in der Geschwindigkeit würden damit vertikale Druckgradienten erzeugen, die die Geschwindigkeitsunterschiede ausgleichen. Die konstante Geschwindigkeit bis an die Grenzschicht führt aber nur zu größerem Impulseintrag bei gleichen Windgeschwindigkeiten wie in linearen Kanälen und hat sonst keinen Einfluß auf die Transportprozesse in der Grenzschicht.

So interessiert für die Austauschprozesse nur die Einwirkung der Zentrifugalkräfte in den beiden Grenzschichten selbst. In beiden Grenzschichten, luft- und wasserseitig, werden Sekundärströmungen erzeugt, da der Druckgradient bleibt, aber die Zentrifugalkräfte in Folge geringerer (Luft) bzw. größerer (Wasser) Geschwindigkeiten geringer bzw. größer werden. An einer festen Wand führt dies dazu, daß die Geschwindigkeit sich um bis zu 45° nach innen dreht und die Schubspannung auch in dieser Richtung angreift. An der Wasseroberfläche aber kompensieren sich die Drehungen im Wasser nach außen und in der Luft nach innen. Man kann an Schmutzteilchen auf der Oberfläche beobachten, daß sie erst nach mehreren Umdrehungen an den Rand driften. Das ist verständlich, da der Einfluß der Zentrifugalkräfte in beiden Grenzschichten etwa der gleiche ist. Dazu muß man die viskosen Scherkräfte mit den Zentrifugalkräften vergleichen und eine dimensionslose Zahl ähnlich einer Reynoldszahl bilden. Man erhält:

$$Z = \frac{\text{Zentrifugalkraft pro Volumen}}{\text{Scherkraft pro Fläche und Grenzschichtdicke}} = \frac{g v^2 / r}{g u_*^2 / z_v}$$

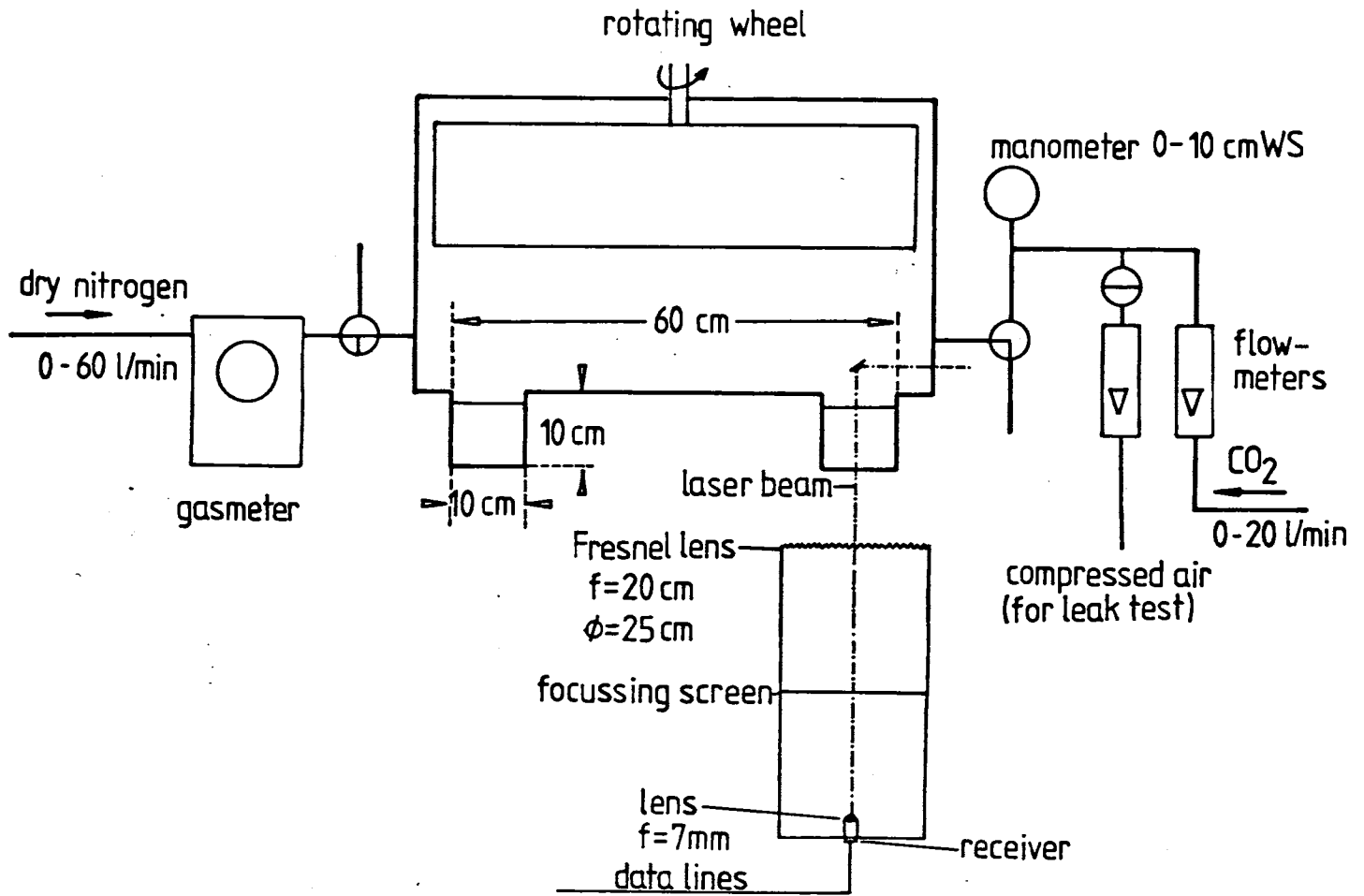
Die Grenzschichtdicke z_v ist proportional ν / u_* . Weiterhin wird auch die Geschwindigkeit in der Grenzschicht proportional u_* sein. Damit folgt:

$$Z \sim \frac{\nu}{r \cdot u_*}$$

Man erhält für Wasser und Luft damit sehr ähnliche Werte:

$$\frac{Z_a}{Z_w} = \frac{\nu_a}{\nu_w} \cdot \sqrt{\frac{\rho_a}{\rho_w}} \approx 0.5$$

Abb. 3.3 Meßanordnung am kleinen ringförmigen Wind-Wasser-Kanal für Gasaustausch-, Verdunstungs- und Wärmetransportmessungen (chematisch), einschließlich optischem System zur Wellenmessung.



Diese Kompensation vermindert den Einfluß der Zentrifugalkräfte erheblich. Die Drehungen in den Grenzschichten müssen daher deutlich unter 45° liegen. Mit Heißfilmsonden wurden bei kleinen Windgeschwindigkeiten Drehungen in der Größenordnung von 20° nach außen im Wasser gemessen. Das würde heißen, daß zusätzlich Impuls damit nach unten transportiert wird, denn aus Kontinuitätsgründen muß die radiale Strömung schließlich nach unten gehen. Bei 20° ist die radiale Komponente 40% der tangentialen. In dieser Größenordnung muß dann auch die Erhöhung der Transfergeschwindigkeit des Impulses liegen. Der Einfluß muß mit steigender Windgeschwindigkeit ($u_* \uparrow$) und steigender Temperatur ($\nu \downarrow$) abnehmen.

Die Fluktuationen an der Grenzfläche werden durch die geringen Drehungen sicherlich kaum beeinflusst, erst recht nicht die in Kapitel 3 diskutierten Randbedingungen.

Bleibt noch der Einfluß der Krümmung auf das Wellenbild. Nur bei hohen Windgeschwindigkeiten (> 9 m/sec) und Wellenhöhen erkennt man deutlich, daß die Wellen an die Außenwand schlagen und dann zurückfallen. Bei kleineren Geschwindigkeiten aber laufen die Wellen die Krümmung mit.

Beschreibung des Kanals

Der Aufbau des Wind-Wasser-Kanals ist ausführlich von Vogt (1976) beschrieben worden. Die Änderungen durch neue Meßmethoden sind bei Weißer (1980) aufgeführt. Der Wind-Wasser-Kanal wurde in ein wärmegeprägtes, thermostatisierbares Gehäuse eingebaut, so sind Messungen im Temperaturbereich von $0^\circ - 40^\circ\text{C}$ möglich. Die wichtigsten Kenngrößen des Kanals (und des großen im Bau befindlichen) faßt Tabelle 3.6 zusammen.

3.2.2 Gasaustauschmessungen

Alle Gasaustauschexperimente wurden mit CO_2 durchgeführt. Abb. 3.3 zeigt schematisch die Meßanordnung für Gasaustauschmessungen. Der Gasraum über dem Wasser kann mit trockenem Stickstoff

Tabelle 3.4. Techniken für Gasaustauschmessungen am ringförmigen Windkanal

Methoden	Vorbereitung	Gleichungen
Evasionsmessung mit Gasdurchsatz	Begasen des Wassers, Spülen der Kammer mit N_2 ($c_{g0} = 0$)	$c_g = \frac{c_{w0}/\alpha}{\lambda_1' - \lambda_2'} \cdot (1 + \lambda_1') (1 + \lambda_2') (e^{\lambda_2' t} - e^{\lambda_1' t}); c_w = \frac{c_{w0}}{\lambda_1' - \lambda_2'} [(1 + \lambda_1') e^{\lambda_2' t} - (1 + \lambda_2') e^{\lambda_1' t}]$
Evasionsmessung ohne Gasdurchsatz	wie oben	$c_g = c_{w0} \frac{\alpha e}{1 + \alpha \alpha e} \cdot (1 - e^{-\lambda_w (1 + \alpha \alpha e) t}); c_w = c_{w0} \cdot \left(\frac{1}{1 + \alpha \alpha e} e^{-\lambda_w (1 + \alpha \alpha e) t} + \frac{\alpha \alpha e}{1 + \alpha \alpha e} \right)$
Invasionsmessung ohne Gasdurchsatz	$c_{w0} = 0$; pulsartig geringe CO_2 -Menge in den Gasraum einlassen	$c_g = c_{g0} \left(\frac{\alpha \alpha e}{1 + \alpha \alpha e} e^{-\lambda_w (1 + \alpha \alpha e) t} + \frac{1}{1 + \alpha \alpha e} \right); c_w = c_{g0} \frac{\alpha}{1 + \alpha \alpha e} (1 - e^{-\lambda_w (1 + \alpha \alpha e) t})$
Invasionsmessung in CO_2 -Atmosphäre	entgastes Wasser in Kammer mit CO_2 -Atmosphäre einlassen	$c_g = 1 \quad ; \quad c_w = \alpha (1 - e^{-\lambda_w t})$
Begasen des Wassers	Gasraum mit 15 l/min CO_2 spülen; Wind ~ 8 m/sec; nach 3 min ist das wasser zu 10 % begast, nach 30 zu 95%	
Spülen des Gasraums	Spülen mit 50 l/min N_2 , nach 15 min ($\sim 5\tau$) sind weniger als 0.7% der Ausgangsmenge an CO_2 vorhanden	

oder CO_2 gespült werden. Weiterhin ist es möglich, in die Stickstoffatmosphäre pulsartig (in weniger als 15 sec.) bis zu 6 l CO_2 zu geben (4% CO_2 -Konzentration im Gasraum). Die damit möglichen Methoden für die Gasaustauschmessungen zeigt Tabelle 3.4.

3.2.2.1 Boxmodell für Gasaustausch

Zur Bestimmung der Transfargeschwindigkeit kann man ein einfaches 2-Boxmodell aufstellen (siehe Abb. 3.5), da sowohl die Atmosphäre als auch das Wasser als gut durchmischt betrachtet werden können. Die Konzentration des im Wasser gelösten Gases kann sich nur durch Gasaustausch ändern, während in der Atmosphäre durch Spülen bzw. Eiströmen von CO_2 zusätzlich Flußraten hinzukommen. Das führt im instationären Fall zu folgenden Mengengleichungen (Notation siehe Abb. 3.5):

$$(3.1) \quad \begin{aligned} V_g \cdot \dot{c}_g &= w \cdot F \cdot (c_w - \alpha c_g) - \dot{V} \cdot c_g \quad [+ \dot{V}] \\ V_w \cdot \dot{c}_w &= w \cdot F \cdot (\alpha c_g - c_w) \end{aligned}$$

Die eingeklammerte inhomogene Term kommt hinzu, wenn die Kammer mit CO_2 statt mit N_2 gespült wird.

Die Konzentrationen sind auf die CO_2 -Atmosphärenkonzentration bei herrschendem Luftdruck und -temperatur bezogen. Division durch die Volumina und Umsortieren ergibt:

$$\begin{aligned} \dot{c}_g + \left(\frac{\alpha w F}{V_g} + \frac{\dot{V}}{V_g} \right) \cdot c_g - \frac{w \cdot F}{V_g} \cdot c_w &= 0 \quad \left[+ \frac{\dot{V}}{V_g} \right] \\ \dot{c}_w - \frac{\alpha w F}{V_w} \cdot c_g + \frac{w \cdot F}{V_w} \cdot c_w &= 0 \end{aligned}$$

Es lassen sich folgende Einstellzeiten bzw. -raten definieren.

a) Einstellrate des Wassers durch den Gasaustausch:

$$(3.2) \quad \lambda_w = \frac{1}{\tau_w} = \frac{w \cdot F}{V_w} = \frac{W}{H} \quad H = \text{Wasserhöhe}$$

Abb. 3.5 Boxmodell für die Gasaustauschmessungen an den ringförmigen Wind-Wasser-Kanälen.

V_w, V_g Volumen des Wassers bzw. des Gasraumes

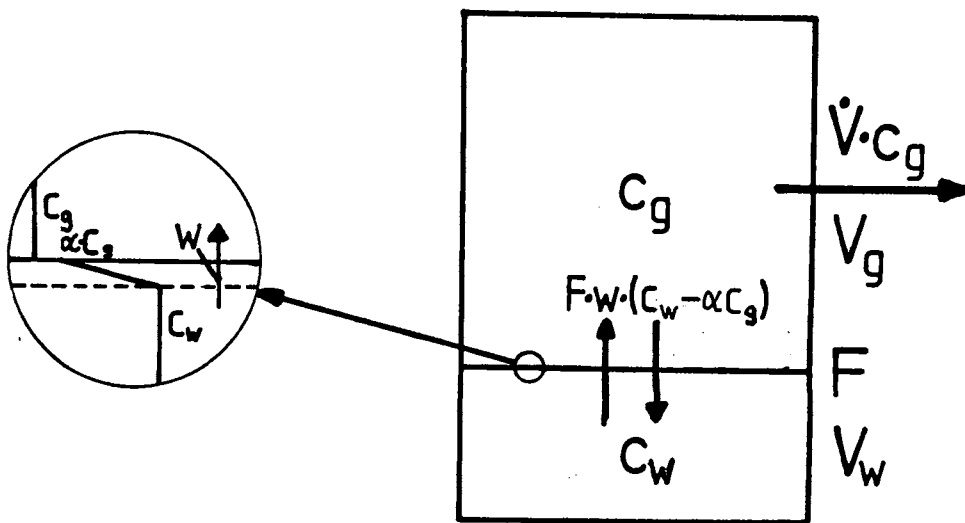
F Wasseroberfläche (Austauschfläche)

w Transfargeschwindigkeit für den Gasaustausch

α Löslichkeit in $\text{cm}^3 \text{ Gas/cm}^3 \text{ Wasser}$

\dot{V} Gasdurchsatz durch die Kammer

c_w, c_g CO_2 -Konzentration im Wasser bzw. der Atmosphäre



b) Spülrate des Gasraumes durch den Gasdurchsatz

$$(3.3) \quad \lambda_k = \frac{1}{\tau_k} = \delta \cdot \lambda_w = \frac{\dot{V}}{V_g}$$

c) Einstellrate des Gasraumes durch den Gasaustausch

$$(3.4) \quad \lambda_g = \frac{1}{\tau_g} = \alpha \alpha_e \cdot \lambda_w = \frac{\alpha w F}{V_g}$$

δ ist das Verhältnis von $\frac{\lambda_k}{\lambda_w}$, α_e das Volumenverhältnis zwischen Wasser- und Gasraum, $\alpha \alpha_e$ das effektive Volumenverhältnis für den Gasaustausch.

Die definierten Raten machen das gekoppelte Differentialgleichungssystem übersichtlicher:

$$(3.5) \quad \begin{aligned} \frac{1}{\lambda_w} \dot{c}_g + (\alpha \alpha_e + \delta) c_g - \alpha_e c_w &= 0 [+ \delta] \\ \frac{1}{\lambda_w} \dot{c}_w - \alpha c_g + c_w &= 0 \end{aligned}$$

Die Größenordnung der einzelnen Raten für den kleinen Wind-Wasser-Kanal und den im Bau befindlichen großen Kanal sind in Tabelle 3.6 zusammengestellt.

Für folgende besondere Fälle ergeben sich einfache Lösungen:

- $\alpha c_g \ll c_w$ Die Luftkonzentration ist gegenüber der Wasserkonzentration bei Evasionsmessungen vernachlässigbar. Die Gleichungen sind entkoppelt: Die Wasserkonzentration fällt exponentiell mit der Rate λ_w ab.
- $c_g = 1$ Bei Invasionsmessungen in CO_2 -Atmosphäre ist die Luftkonzentration konstant. Die Wasserkonzentration erreicht exponentiell mit der gleichen Rate wie bei Evasionsmessungen mit vernachlässigbarer Luftkonzentration den Sättigungswert α .
- $\delta = 0$ Gasaustauschmessungen bei geschlossener Kammer. Die Eigenwerte und -vektoren ergeben sich durch einfache Kombination der beiden Gleichungen (3.5).

Tabelle 3.6 Kenngrößen für den kleinen und großen (im Bau befindlichen) ringförmigen Wind-Wasser-Kanal

	kleiner Kanal	großer Kanal
Windgeschwindigkeitsbereich	0 - 10 m/sec	0 - 15 m/sec
Wasserrinnenbreite	10 cm	30 cm
Äußerer Durchmesser der Rinne (r)	60 cm	400 cm
Volumen des Gasraumes (V_g)	150 l	1 m ³
Wasservolumen (V_w)	7 - 10 l	0.3 - 1 m ³
Wasseroberfläche (F)	0.15 cm ²	4 m ²
Wassertiefe (H)	bis 10 cm	bis 40 cm
Spülrate des Gasvolumens (λ_k)	0 - 0.3 min ⁻¹	0 - 1 min ⁻¹
Volumenverhältnis von Wasser- zu Gasraum (α)	0.07	0.3 - 1
Verhältnis von Spülraten (λ_k) zu Gasaustauschraten (λ_w): δ	0.5 - 100	10

$$(a) + \alpha \epsilon \cdot (b) \quad \frac{1}{\lambda_w} [\dot{c}_g + \alpha \epsilon \dot{c}_w] = 0 \quad \text{Massenerhaltung}$$

$$(b) - \alpha \cdot (a) \quad \frac{1}{\lambda_w(1+\alpha\epsilon)} [\dot{c}_w - \alpha \dot{c}_g] + [c_w - \alpha c_g] = 0$$

Wasser und Kammeratmosphäre haben die gleiche Einstellrate, die um $(1 + \alpha\epsilon)$ gegenüber den beiden ersten Fällen erhöht ist.

Während die Fälle b) und c) direkt Versuchsbedingungen entsprechen, gilt Fall a) nur bei kleinen Gasaustauschraten, wie eine Abschätzung der Luftkonzentration zeigt. Wenn man annimmt, daß die Spülrate der Kammer größer ist als die Gasaustauschrate ($\delta > 1$), so wird nach der Einstellung der Gaskonzentration in der Kammer mit der Einstellzeit $\tau_k \approx \frac{1}{\delta \lambda_w}$ die Gaskonzentration mit der gleichen Rate abfallen wie die Konzentration an gelöstem Gas im Wasser (λ_w): $\dot{c}_g = -\lambda_w \cdot c_g$. Daraus ergibt sich aus Gleichung (3.5a)

$$(3.6) \quad \frac{\alpha c_g}{c_w} \approx \frac{\alpha \epsilon}{\delta + \alpha \epsilon - 1} \quad \delta > 1$$

Selbst im großen Wind-Wasser-Kanal mit $\delta > 10$, $\alpha \epsilon \approx 0.5$ erreicht damit die CO_2 -Luftkonzentration immerhin bis zu 5% der Wasserkonzentration. Die Einstellrate vermindert sich um den gleichen Betrag.

Besonders kritisch sind die Verhältnisse im kleinen Wind-Wasser-Kanal wo $\delta < 1$ sein kann und die obigen Überlegungen ungültig macht.

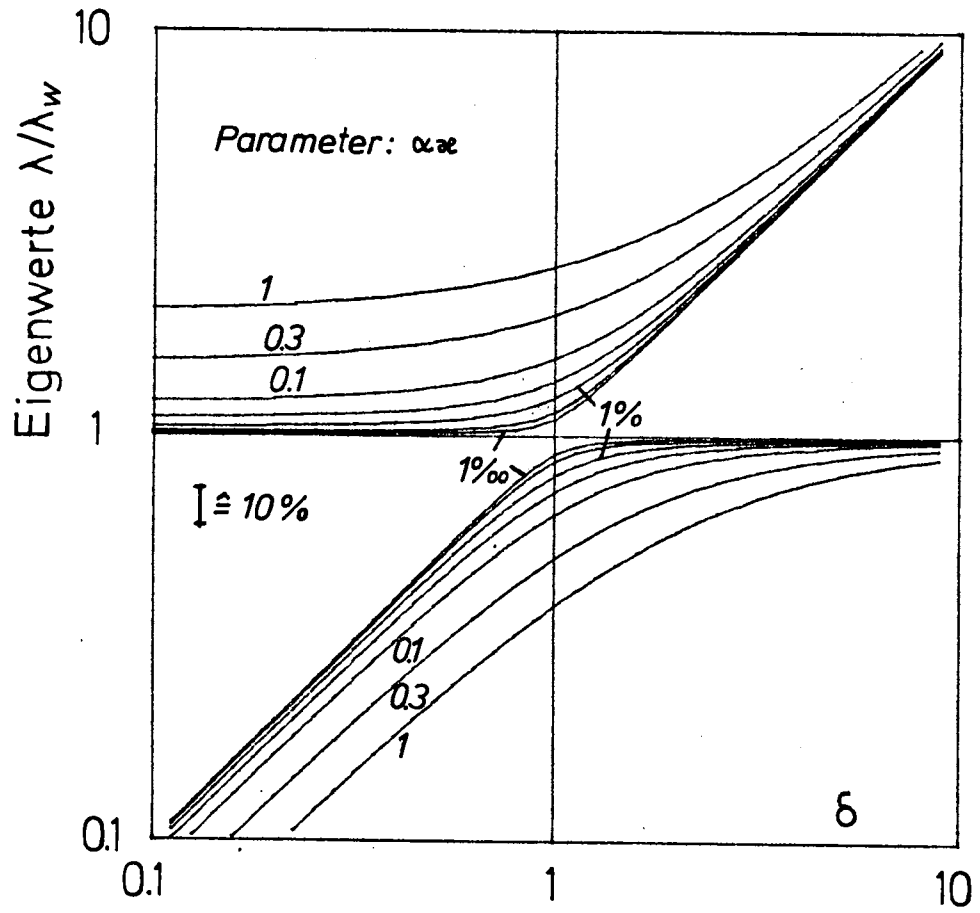
Die allgemeine Lösung ergibt aus der charakteristischen Gleichung

$$\begin{vmatrix} \alpha \epsilon - \lambda & -\epsilon \\ -\alpha & 1 - \lambda \end{vmatrix} = 0$$

die Eigenwerte als Einstellraten:

$$(3.7) \quad \begin{aligned} (a) \quad \lambda_{1,2} &= -\frac{\lambda_w}{2} \left[(1 + \alpha \epsilon + \delta) \mp \sqrt{(1 + \alpha \epsilon + \delta)^2 - 4\delta} \right] \\ (b) \quad \lambda_{1,2} &= -\frac{\lambda_w}{2} \left[(1 + \alpha \epsilon + \delta) \mp \sqrt{(\alpha \epsilon + \delta - 1)^2 + 4\alpha \epsilon} \right] \end{aligned}$$

Abb. 3.7 Doppeltlogarithmische Darstellung der beiden Eigenwerte $\lambda_{1,2}$ der Gasaustauschgleichung als Funktion von δ . Parameter ist das effektive Volumenverhältnis αz_e .



Beide Eigenwerte sind reell und negativ (keine Schwingungslösung, abklingende e-Funktion). Sie sind in Abb. 3.7 als Funktion von δ und $\alpha \alpha e$ geplottet.

Aus den Gleichungen bzw. dem Bild sieht man: Nur wenn das effektive Volumenverhältnis $\alpha \alpha e = \frac{\alpha V_w}{V_g}$ gegen Null geht, entkoppeln sich beide Boxen. Ein Eigenwert ist dann die Einstellrate λ_w im Wasser, der andere die Spülrate des Gasraumes $\lambda_k = \delta \lambda_w$. Ist δ größer als 1, so baut sich die CO_2 -Luftkonzentration mit der Rate λ_k auf. Die Wasserkonzentration nimmt mit λ_w ab. Bei $\delta < 1$ drehen sich aber die Verhältnisse um. Dann fällt die Wasserkonzentration nachdem sich die Luftkonzentration mit der Rate λ_w aufgebaut hat, nur noch mit λ_k ab.

Für große Gasdurchsätze ($\delta - 1 \gg \alpha \alpha e$) läßt sich für die Eigenwerte nach (3.7) eine einfache Näherung angeben (vergleiche 3.6),

$$(3.8) \quad \begin{aligned} \lambda_2 &= - \lambda_w \cdot \left[1 - \frac{\alpha \alpha e}{\delta + \alpha \alpha e - 1} \right] && \text{für } \delta - 1 \gg \alpha \alpha e \\ \lambda_1 &= - \lambda_w \cdot \left[\delta + \alpha \alpha e + \frac{\alpha \alpha e}{\delta + \alpha \alpha e - 1} \right] \end{aligned}$$

die sich besonders gut für den großen Kanal anwenden läßt ($\delta > 10$).

Die allgemeine Lösung der homogenen Gleichung

$$\begin{pmatrix} c_g \\ c_w \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_1 & a_2 \\ b_1 & b_2 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} e^{\lambda_1 t} \\ e^{\lambda_2 t} \end{pmatrix}$$

ergibt sich mit den Eigenvektoren

$$\begin{pmatrix} a_i \\ b_i \end{pmatrix} = c_i \begin{pmatrix} \frac{1 + \lambda_i'}{\alpha} \\ 1 \end{pmatrix} \quad i = 1, 2$$

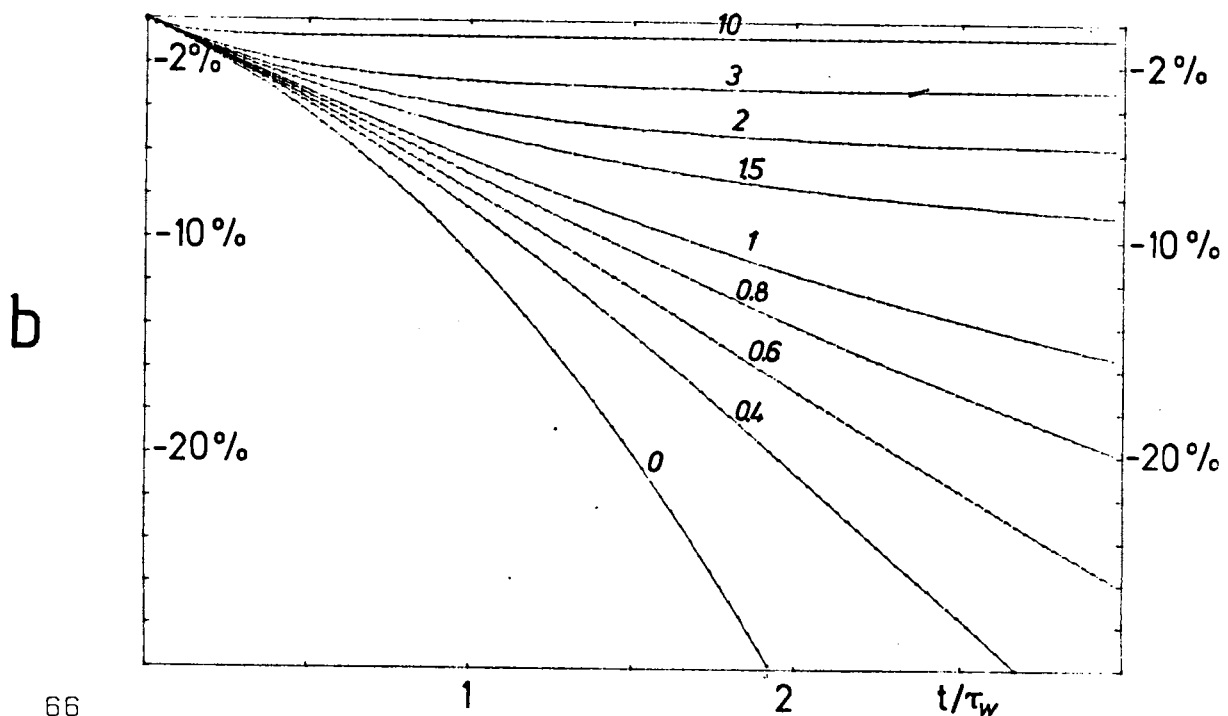
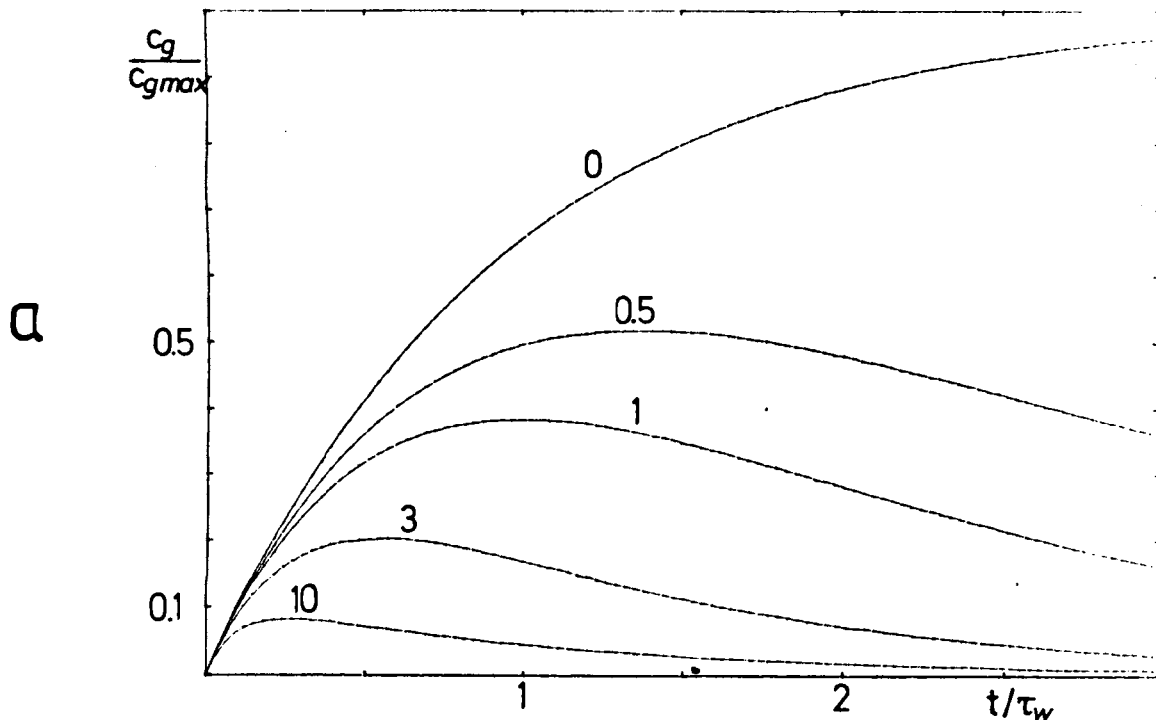
(wobei λ_i' den auf λ_w normierten Eigenwert darstellt: $\lambda_i' = \frac{\lambda_i}{\lambda_w}$) zu

$$(3.9) \quad \begin{aligned} c_g &= \frac{1 + \lambda_1'}{\alpha} c_1 e^{\lambda_1 t} + \frac{1 + \lambda_2'}{\alpha} c_2 e^{\lambda_2 t} + [1] \\ c_w &= c_1 e^{\lambda_1 t} + c_2 e^{\lambda_2 t} + [\alpha] \end{aligned}$$

Abb. 3.8 a) Verlauf der CO_2 -Luftkonzentration bei Evasionsmessungen. Zu Beginn des Versuchs ist die Luftkonzentration 0. Aufgetragen ist die Luftkonzentration als Bruchteil der maximal möglichen

$$\frac{c_g}{1 + \alpha \beta c_g} \cdot c_{w0} \text{ gegen } t/\tau_w.$$

b) Verringerung der effektiven Einstellrate bei Evasionsmessungen durch die sich aufbauende Luftkonzentration in %. Parameter ist wie in a) das Verhältnis δ von Spülrate λ_k zu Gasaustauschrate λ_w .



Die Konstanten c_1 und c_2 müssen aus den Anfangsbedingungen berechnet werden. Für Invasionsmessungen muß das inhomogene Gleichungssystem (3.5) mit dem eingeklammerten Zusatzterm gelöst werden. Eine partikuläre Lösung des inhomogenen Systems ist $c_g = 1$, $c_w = \alpha$, so daß für das inhomogene System die eingeklammerten Zusatzterme zu einer allgemeinen Lösung kommen.

Für spezielle Lösungen berechnet man aus den Anfangsbedingungen $c_w(t=0) = c_{w0}$, $c_g(t=0) = c_{g0}$. Für die Evasionsmessungen mit Gasdurchsatz ergibt sich folgende Lösung ($c_{g0} = 0$):

$$(3.10) \quad \begin{aligned} c_g &= \frac{c_{w0}/\alpha}{\lambda_1' - \lambda_2'} (1 + \lambda_1') (1 + \lambda_2') \cdot [e^{\lambda_2' t} - e^{\lambda_1' t}] \\ c_w &= \frac{c_{w0}}{\lambda_1' - \lambda_2'} \left[(1 + \lambda_1') e^{\lambda_2' t} - (1 + \lambda_2') e^{\lambda_1' t} \right] \end{aligned}$$

Der Verlauf der CO_2 -Konzentration im Gasraum ist für verschiedene $\delta = \frac{\lambda_k}{\lambda_w}$ im kleinen Kanal in Abb. 3.8 dargestellt ($\alpha \approx 0.067$) zusammen mit der effektiven Einstellrate im Wasser $\lambda = \frac{\dot{c}_w}{c_w}$. Die Wasserkonzentration fällt zunächst mit der Rate λ_w ab, die dann wegen der sich aufbauenden CO_2 -Luftkonzentration auf den kleineren Eigenwert λ_2 abfällt. Bestimmt man die Transfargeschwindigkeit direkt aus der Einstellrate, so wird sie nach Einstellung der Luftkonzentration um den Faktor $\frac{\lambda_2}{\lambda_w}$ zu klein (bei $\delta = 0.5$ immerhin 60%).

Eine Korrektur ist leicht möglich, wenn man von der Definition der Transfargeschwindigkeit ausgeht:

$$w = \frac{j}{\Delta c}$$

Die Flußdichte ergibt sich direkt zu

$$j = -\frac{V_w}{F} \cdot \dot{c}_w = -H \cdot \dot{c}_w$$

so daß folgt

$$w = -H \cdot \frac{\dot{c}_w}{c_w - \alpha c_g}$$

bzw.

$$(3.11) \quad w = -H \cdot \frac{\dot{c}_w}{c_w} \cdot \frac{1}{1 - \frac{\alpha c_g}{c_w}}$$

Um den Korrekturterm $(1 - \frac{\alpha c_g}{c_w})^{-1}$ muß also die gemessene Rate erhöht werden. Man muß ihn aus der Lösung (3.10) berechnen, da bei allen Gasaustauschmessungen nur die CO_2 -Konzentration im Wasser gemessen wird.

Tabelle 3.4 faßt nocheinmal Gleichungen und Einstellraten für die unterschiedlichen Gasaustauschmeßmethoden zusammen.

3.2.2.2 Nachweis der CO_2 -Konzentration in Wasser durch Leitfähigkeit

Die Gasaustauschmessungen wurden alle mit CO_2 durchgeführt, da seine Konzentration im Wasser sehr leicht kontinuierlich mit Hilfe der Leitfähigkeit nachgewiesen werden kann. Zu einem geringen Bruchteil ist das physikalisch gelöste CO_2 in HCO_3^- und H^+ -Ionen dissoziiert. Nach dem Massenwirkungsgesetz gilt

$$(3.12) \quad \frac{[\text{HCO}_3^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{CO}_2]} = k_1 \sim 4 \cdot 10^{-7} \frac{\text{Mol}}{\text{L}}$$

Die weitere Dissoziation in CO_3^{2-} -Ionen kann in reinem Wasser vernachlässigt werden, da nach dem Massenwirkungsgesetz

$$\frac{[\text{CO}_3^{2-}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{HCO}_3^-]} = k_2 \sim 2 \cdot 10^{-10} \frac{\text{Mol}}{\text{L}}$$

das Verhältnis

$$\frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = \frac{k_2}{[\text{H}^+]} < 2 \cdot 10^{-3} \quad \text{für } \text{pH} < 7$$

immer kleiner als 2‰ ist.

Zur Berechnung der Leitfähigkeit benötigt man die Konzentration der H^+ , OH^- und HCO_3^- -Ionen. Dazu sind noch zwei Gleichungen nötig:

Das Ionenprodukt des Wassers

$$(3.13) \quad [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = k_w \approx 10^{-14}$$

und die Ladungserhaltung

$$(3.14) \quad [\text{HCO}_3^-] + [\text{OH}^-] = [\text{H}^+]$$

In (3.12) eingesetzt folgt für die H^+ , HCO_3^- und OH^- Konzentrationen

$$[\text{H}^+] = \sqrt{k_1 \cdot [\text{CO}_2] + k_w} = \sqrt{k_1 \cdot [\text{CO}_2]} \cdot \sqrt{1 + y^2}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{k_w}{\sqrt{k_1 \cdot [\text{CO}_2]} \cdot \sqrt{1 + y^2}}$$

$$[\text{HCO}_3^-] = \sqrt{k_1 \cdot \text{CO}_2} \cdot \sqrt{1 + y^2} - \frac{k_w}{\sqrt{k_1 \cdot [\text{CO}_2]} \cdot \sqrt{1 + y^2}}$$

$$\text{mit } y^2 = \frac{k_w}{k_1 \cdot [\text{CO}_2]}$$

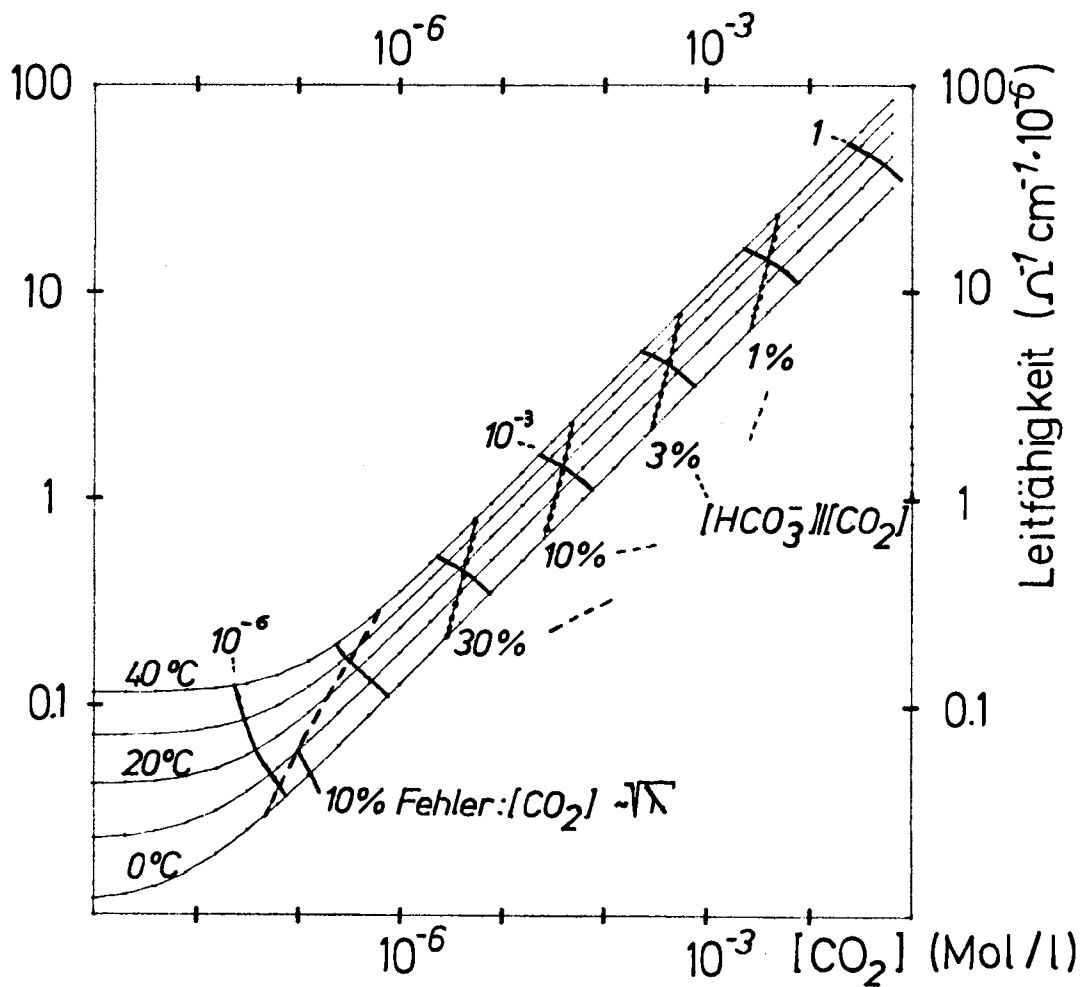
Da das Wasser beim Lösen von CO_2 immer sauer wird, ist die OH^- -Ionenkonzentration immer kleiner als die der H^+ -Ionen und muß nur bei sehr kleinen CO_2 -Konzentrationen berücksichtigt werden. Das Massenwirkungsgesetz wird selbst bei Sättigung des Wassers mit CO_2 noch gut gelten, da dann die CO_2 -Konzentration auch in diesem Fall noch kleiner als 10^{-2} Mol/l bleiben. Die Ionenkonzentrationen sind noch kleiner und erreichen maximal 1×10^{-4} Mol/l ($\text{pH} \approx 4$).

Bei diesen geringen Ionenkonzentrationen kann man davon ausgehen, daß die Äquivalentleitfähigkeiten $\lambda = \frac{\text{Leitfähigkeit}}{\text{Konzentration}}$ konstant sind und man deswegen die Werte für unendliche Verdünnung λ° nehmen kann. Außerdem addieren sich dann die Leitfähigkeiten der einzelnen Ionen (siehe Barrow, Physikalische Chemie Band II). Also gilt

$$(3.16) \quad \lambda = \lambda_{\text{HCO}_3^-}^\circ \cdot [\text{HCO}_3^-] + \lambda_{\text{H}^+}^\circ [\text{H}^+] + \lambda_{\text{OH}^-}^\circ [\text{OH}^-]$$

Mit den Gleichungen (3.15) für die Ionenkonzentrationen erhält man nach einigen Umrechnungen:

Abb 3.9 Leitfähigkeit von CO_2 -Lösungen in reinem Wasser in doppeltlogarithmischer Darstellung. Zu sehen sind die Kurven für 5 Temperaturen von $0^\circ - 40^\circ\text{C}$. Weiterhin sind Parameterscharen für konstantes $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_2$ Verhältnis und konstante Sättigung (1 atm bis 10^{-6} atm) aufgetragen. Die gestrichelte Linie gibt die CO_2 -Konzentration an, für die die Abweichung von der Wurzelabhängigkeit 10% beträgt.



$$(3.17) \quad \lambda = \lambda_{\text{H}_2\text{CO}_3}^{\circ} \cdot \sqrt{k_1 \cdot [\text{CO}_2]} \cdot \sqrt{1 + y^2} \cdot \left(1 + \frac{\lambda_{\text{OH}^-}^{\circ} - \lambda_{\text{HCO}_3^-}^{\circ}}{\lambda_{\text{H}_2\text{CO}_3}^{\circ}} \cdot \frac{y^2}{y^2 + 1} \right)$$

bzw.

$$\lambda = \lambda_{\text{H}_2\text{CO}_3}^{\circ} \cdot \sqrt{k_1 \cdot [\text{CO}_2]} \quad y^2 \ll 1$$

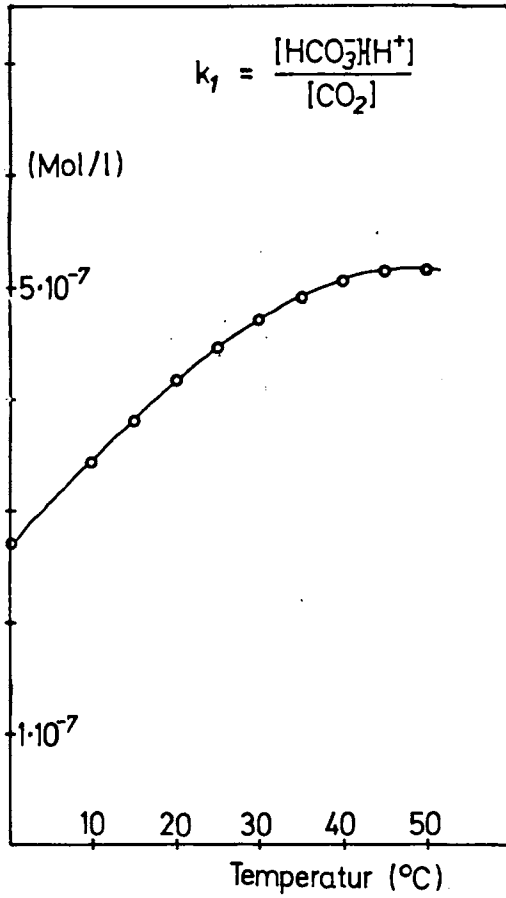
$$\text{mit } y^2 = \frac{K_w}{k_1 \cdot [\text{CO}_2]} \quad \lambda_{\text{H}_2\text{CO}_3}^{\circ} = \lambda_{\text{H}^+}^{\circ} + \lambda_{\text{HCO}_3^-}^{\circ}$$

Der Korrekturterm wird erst für sehr kleine CO_2 -Konzentrationen groß. Bei einer CO_2 -Konzentration von $2.5 \times 10^{-6} \text{ Mol/l}$ ($\hat{=}$ 100 ppm CO_2 -Konzentration) beträgt er gerade 1%. Daher ist die Leitfähigkeit bis hin zu sehr kleinen CO_2 -Konzentrationen der $\sqrt{[\text{CO}_2]}$ streng proportional. Das ist auch aus der Abb. 3.9 ersichtlich, die in einem doppeltlogarithmischen Plot die Leitfähigkeit für verschiedene Temperaturen als Funktion der CO_2 -Konzentration zeigt. Weiterhin sind Parameterscharen für konstante CO_2 -Luftkonzentration und konstantes $[\text{HCO}_3^-]/[\text{CO}_2]$ -Verhältnis aufgetragen. Daraus sieht man, daß auch für relativ geringe CO_2 -Konzentrationen in reinem Wasser man CO_2 als inertes Gas betrachten kann. Erst unter 1‰ Sättigung (bzw. 3% der Maximalleitfähigkeit $\sim 1.4 \times 10^{-6} \text{ } \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$) macht sich seine chemische Reaktivität deutlich bemerkbar. Aus den Leitfähigkeitskurven sieht man auch deutlich wie für verschwindende CO_2 -Konzentrationen die Leitfähigkeit in die stark temperaturabhängige Eigenleitfähigkeit des Wassers übergeht:

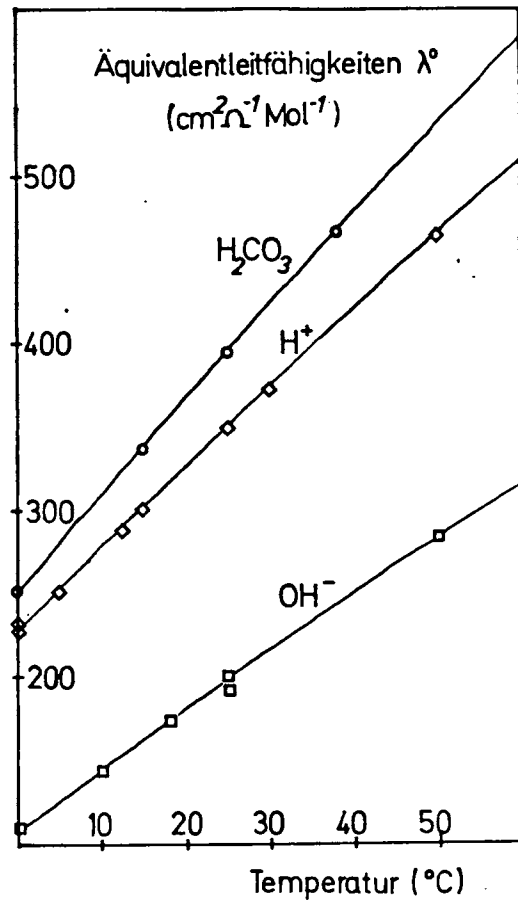
$$\lambda \rightarrow \sqrt{K_w} \cdot (\lambda_{\text{OH}^-}^{\circ} + \lambda_{\text{H}^+}^{\circ}) \quad [\text{CO}_2] \rightarrow 0$$

Die Leitfähigkeit von CO_2 -Lösungen ist ebenfalls stark temperaturabhängig. Im Temperaturbereich von $0^{\circ} - 40^{\circ}\text{C}$ erhöht sie sich um einen Faktor 3. Das liegt daran, daß sowohl die Äquivalentleitfähigkeiten als auch die Dissoziationskonstante K_1 stark temperaturabhängig sind (Abb. 3.10). In Tabelle 3.11 sind nocheinmal alle wichtigen Zahlen zusammengefaßt, einschließlich der Temperaturkoeffizienten und der Löslichkeit des CO_2 in Wasser. Die mit der Temperatur abfallende Löslichkeit ergibt für die Leitfähigkeit einer gesättigten CO_2 -Lösung einen deutlichen

Abb. 3.10 Temperaturabhängigkeit der 1. Dissoziationskonstanten der Kohlensäure (a) und der Äquivalentleitfähigkeiten der Ionen H^+ , OH^- und $H^+ + HCO_3^-$ (b).
 (Handbook of Chemistry and Physics, 1974 und Shedlovsky und McInnes, 1935)



a



b

geringeren Temperaturkoeffizienten.

Die hier berechneten Leitfähigkeiten stimmen auf besser als 1% überein mit den von Shedlovsky und Mac Lures (1935) gemessenen. Die von ihnen im Konzentrationsbereich zwischen 1,8 bis 32×10^{-3} Mol/l (5 - 100% CO_2 -Sättigung) gemessenen Leitfähigkeit bestätigt die Wurzelabhängigkeit ebenfalls auf besser als 1%.

In der Praxis ist die Bestimmung kleiner CO_2 -Konzentrationen trotzdem kritisch, da geringste Verunreinigungen die Leitfähigkeit weit über die reinen Wassers anheben. So hat das in unserem Wind-Wasser-Kanal benutzte Wasser eine Leitfähigkeit von typischerweise $0,5 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. Bei sehr sauberem Arbeiten kann man erreichen, daß das Wasser über längere Zeit eine Leitfähigkeit von nicht mehr als $0,1 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ hat. Das entspricht der doppelten Eigenleitfähigkeit reinen Wassers.

Im Folgenden möchte ich daher den Einfluß von verschiedenen Verunreinigungen auf die Leitfähigkeit diskutieren. Besteht die Verunreinigung aus Salzen mit fremden Ionen, so haben sie auf keine der Gleichgewichte (3.12) bis (3.14) einen Einfluß. Denn selbst aus der Ladungserhaltung fallen sie heraus, da die Anionenkonzentration gleich der Kationenkonzentration sein muß. So kommt zur Leitfähigkeit lediglich ein additiver Term hinzu,

$$(3.17') \quad \lambda = \lambda(\text{CO}_2) + \lambda_{\text{An}^+}^{\circ} \cdot [\text{An}^+] + \lambda_{\text{Ka}^-}^{\circ} \cdot [\text{Ka}^-]$$

der sich als Restleitfähigkeit abziehen läßt.

Diese Art von Verunreinigung schafft damit keine Probleme, sie schiebt nur die Nachweisgrenze für CO_2 nach oben. Zum zweiten ist es möglich, daß geringe Spuren einer Säure oder Lauge in dem dionisierten Wasser vorhanden sind. Dann ändert sich die Ladungserhaltung zu

$$(3.14') \quad \begin{aligned} [\text{HCO}_3^-] + [\text{OH}^-] &= [\text{H}^+] + [\text{Ka}^+] \\ [\text{HCO}_3^-] + [\text{OH}^-] + [\text{An}^-] &= [\text{H}^+] \end{aligned}$$

Tabelle 3.11. Leitfähigkeit einer CO₂-Lösung einschließlich deren Temperaturkoeffizient; Löslichkeit von CO₂

T (°C)	$\lambda_{\text{CO}_2} (c=1 \text{ mol/L})$ $\text{L}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1} \cdot 10^{-6} \frac{1}{\lambda} \frac{\partial \lambda}{\partial T} (\%)$	$\lambda_{\text{CO}_2} (p=1 \text{ atm})$ $\frac{1}{c} \frac{\partial c}{\partial T} (\%)$	α_{CO_2} $\text{L}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1} \cdot 10^{-6} \frac{61 \partial \lambda}{\lambda \partial T} (\%)$	(mol/L)	(cm ³ /cm ³)		
0	127.4	0.98	7.97	35.50	1.99	0.07758	1.74
1	132.5	0.87	7.74	36.20	1.91	0.07458	1.68
2	137.7	0.76	7.51	36.88	1.83	0.07174	1.62
3	142.9	0.65	7.28	37.55	1.75	0.06905	1.56
4	148.1	0.55	7.10	38.20	1.68	0.06650	1.51
5	153.4	0.45	6.91	38.83	1.61	0.06408	1.46
6	158.7	0.36	6.72	39.45	1.54	0.06178	1.41
7	164.1	0.27	6.54	40.05	1.48	0.05959	1.37
8	169.4	0.18	6.37	40.64	1.42	0.05751	1.33
9	174.8	0.10	6.20	41.21	1.36	0.05554	1.29
10	180.3	0.02	6.04	41.76	1.31	0.05366	1.25
11	185.7	2.94	5.89	42.30	1.26	0.05187	1.21
12	191.2	2.87	5.74	42.83	1.21	0.05017	1.17
13	196.7	2.80	5.59	43.34	1.16	0.04855	1.14
14	202.2	2.73	5.45	43.84	1.12	0.04700	1.11
15	207.7	2.66	5.32	44.32	1.07	0.04553	1.08
16	213.3	2.59	5.18	44.79	1.03	0.04412	1.05
17	218.8	2.53	5.05	45.25	0.99	0.04278	1.02
18	224.3	2.46	4.93	45.69	0.95	0.04149	0.99
19	229.8	2.40	4.81	46.12	0.92	0.04027	0.96
20	235.4	2.34	4.69	46.54	0.88	0.03910	0.94
21	240.9	2.29	4.57	46.94	0.85	0.03798	0.92
22	246.4	2.23	4.46	47.33	0.81	0.03691	0.89
23	251.9	2.17	4.35	47.71	0.78	0.03589	0.87
24	257.3	2.12	4.24	48.08	0.75	0.03491	0.85
25	262.8	2.07	4.14	48.43	0.72	0.03397	0.83
26	268.2	2.02	4.03	48.77	0.68	0.03307	0.81
27	273.6	1.97	3.93	49.10	0.66	0.03221	0.79
28	279.0	1.92	3.83	49.42	0.63	0.03138	0.77
29	284.3	1.87	3.73	49.72	0.60	0.03059	0.76
30	289.6	1.82	3.63	50.01	0.57	0.02983	0.74
31	294.9	1.77	3.54	50.29	0.54	0.02910	0.73
32	300.0	1.72	3.45	50.56	0.52	0.02840	0.71
33	305.2	1.68	3.35	50.81	0.49	0.02773	0.70
34	310.2	1.63	3.26	51.06	0.46	0.02708	0.68
35	315.3	1.59	3.17	51.29	0.44	0.02646	0.67
36	320.2	1.54	3.08	51.51	0.41	0.02587	0.66
37	325.1	1.50	2.99	51.71	0.39	0.02529	0.64
38	330.0	1.45	2.90	51.91	0.36	0.02474	0.63
39	334.7	1.41	2.82	52.09	0.33	0.02421	0.62
40	339.4	1.36	2.73	52.25	0.31	0.02370	0.61
41	344.0	1.32	2.64	52.41	0.28	0.02321	0.60
42	348.5	1.28	2.55	52.55	0.26	0.02274	0.59
43	352.9	1.23	2.47	52.68	0.23	0.02229	0.58
44	357.2	1.19	2.38	52.80	0.21	0.02185	0.57
45	361.4	1.15	2.30	52.90	0.18	0.02142	0.56
46	365.5	1.10	2.21	52.99	0.15	0.02102	0.55
47	369.5	1.06	2.12	53.07	0.13	0.02063	0.54
48	373.4	1.02	2.03	53.13	0.10	0.02025	0.53
49	377.1	0.97	1.95	53.18	0.07	0.01988	0.53
50	380.7	0.93	1.86	53.21	0.05	0.01953	0.52

Der erste Fall tritt auch dann auf, wenn sich in der Edelstahlwasserrinne des Wind-Wasser-Kanals unter Einwirkung des sauren CO_2 -beladenen Wassers Metallionen lösen. In beiden Fällen ergibt sich wiederum eine erhöhte Nullleitfähigkeit. Man wird aber nicht erwarten können, daß es zur Korrektur ausreicht, die Nullleitfähigkeit einfach abzuziehen, da die zusätzlichen Ionen H^+ bzw. OH^- erzeugen und die Gleichgewichte verschieben. Besonders gravierend auswirken müßte sich die Zugabe von Laugen, da sie die OH^- -Konzentration erhöht, was das Gleichgewicht erheblich stört, da die OH^- -Ionen in reinem Wasser nur einen sehr kleinen Störterm darstellen (ausgedrückt in γ).

Dieses Ergebnis zeigen auch die Rechnungen. Sie ergeben allgemein:

für Laugenzusatz

$$\lambda = \lambda_{\text{H}_2\text{CO}_3}^{\circ} \cdot \sqrt{k_1 \cdot [\text{CO}_2]} \cdot \sqrt{1 + \gamma^2} \cdot (\sqrt{1 + \xi^2} - \xi) \cdot \left(1 + \frac{\lambda_{\text{OH}^-}^{\circ} - \lambda_{\text{HCO}_3^-}^{\circ}}{\lambda_{\text{H}_2\text{CO}_3}^{\circ}} \cdot \frac{\gamma^2}{(1 + \gamma^2)(\sqrt{1 + \xi^2} - \xi)^2} \right) + [\text{Ka}^+] \cdot (\lambda_{\text{HCO}_3^-}^{\circ} + \lambda_{\text{Ka}^+}^{\circ})$$

bzw. für Säurezusatz

$$\lambda = \lambda_{\text{H}_2\text{CO}_3}^{\circ} \cdot \sqrt{k_1 \cdot [\text{CO}_2]} \cdot \sqrt{1 + \gamma^2} \cdot (\sqrt{1 + \xi^2} + \xi) \cdot \left(1 + \frac{\lambda_{\text{OH}^-}^{\circ} - \lambda_{\text{HCO}_3^-}^{\circ}}{\lambda_{\text{H}_2\text{CO}_3}^{\circ}} \cdot \frac{\gamma^2}{(1 + \gamma^2)(\sqrt{1 + \xi^2} + \xi)^2} \right) + [\text{An}^-] \cdot (-\lambda_{\text{HCO}_3^-}^{\circ} + \lambda_{\text{An}^-}^{\circ})$$

Als Störterm tauchen Glieder mit ξ auf. γ wird wiederum nur für sehr kleine CO_2 -Konzentrationen groß, sodaß wir ihn auch in dieser Situation vernachlässigen können. Wir wollen eine Fehlerabschätzung machen für Leitfähigkeiten, die wesentlich größer sind als die durch die Verunreinigung ($\xi \ll 1$). Dann gilt für die tatsächliche Leitfähigkeit

$$\lambda = \lambda_{\text{H}_2\text{CO}_3}^{\circ} \cdot \sqrt{k_1 \cdot [\text{CO}_2]} \cdot (1 \mp \xi) + [\text{Ion}^{\pm}] \cdot [\pm \lambda_{\text{HCO}_3^-}^{\circ} + \lambda_{\text{Ion}}^{\circ}]$$

Die erwartete Leitfähigkeit wäre die durch die CO_2 -Konzentration und die Restleitfähigkeit:

$$\lambda' \approx \lambda_{\text{H}_2\text{CO}_3}^\circ \cdot \sqrt{k_1 \cdot [\text{CO}_2]} + [\text{Ion}^\pm] \cdot (\lambda_{\text{Ion}}^\circ + \lambda_{\text{H}^+}^\circ)$$

Die Differenz berechnet sich dann zu

$$\Delta\lambda = \lambda - \lambda' = - [\text{Ka}^+] \cdot \left(\lambda_{\text{H}_2\text{O}}^\circ - \frac{1}{2} \lambda_{\text{H}_2\text{CO}_3}^\circ \right)$$

bzw.

$$= - [\text{An}^-] \cdot \frac{1}{2} \lambda_{\text{H}_2\text{CO}_3}^\circ$$

In beiden Fällen würde man zu geringe CO_2 -Konzentrationen messen. Als relative Fehler ergeben sich schließlich, wenn man Ionenkonzentrationen in Leitfähigkeiten umrechnet mit

$$\lambda_R \approx [\text{Ka}^+] \cdot (\lambda_{\text{OH}^-}^\circ + \lambda_{\text{Ka}^+}^\circ) \quad \text{bzw.} \quad [\text{An}^-] \cdot (\lambda_{\text{H}^+}^\circ + \lambda_{\text{An}^-}^\circ)$$

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda_{\text{CO}_2}} \approx - \frac{\lambda_R}{\lambda_{\text{CO}_2}} \cdot \frac{\lambda_{\text{H}_2\text{O}}^\circ - \frac{1}{2} \lambda_{\text{H}_2\text{CO}_3}^\circ}{\lambda_{\text{OH}^-}^\circ + \lambda_{\text{Ka}^+}^\circ} \approx - \frac{3}{2} \frac{\lambda_R}{\lambda_{\text{CO}_2}} \quad \begin{array}{l} \text{basische} \\ \text{Verunreinigung} \end{array}$$

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda_{\text{CO}_2}} \approx - \frac{\lambda_R}{\lambda_{\text{CO}_2}} \cdot \frac{\frac{1}{2} \lambda_{\text{H}_2\text{CO}_3}^\circ}{\lambda_{\text{H}^+}^\circ + \lambda_{\text{An}^-}^\circ} \approx - \frac{1}{2} \frac{\lambda_R}{\lambda_{\text{CO}_2}} \quad \text{saure}$$

Der Fehler ist bei basischen Verunreinigungen etwa 3 mal größer.

Auffallend ist, daß man kleinere Fehler erhält, wenn man die Restleitfähigkeiten nicht abzieht. Sie sind dann

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda_{\text{CO}_2}} = \pm \frac{1}{2} \frac{\lambda_R}{\lambda_{\text{CO}_2}}$$

Da man über den Charakter der Verschmutzung nichts weiß, bzw. dieser durch Lösen von Metallionen eher basischer Natur ist, erscheint es besser, die Restleitfähigkeit durch die Verschmutzung nicht abzuziehen. Da die Verschmutzung typischerweise bei 20°C Wassertemperatur das doppelte der Eigenleitfähigkeit beträgt ($0.1 \times 10^{-6} \text{ } \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$) hat man dann bis zu $5 \times 10^{-6} \text{ } \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (1% Sättigung) mit Sicherheit einen Fehler von kleiner als 2%.

3.2.2.3 Auswertung der Gasaustauschmessungen; Bestimmung der Transfargeschwindigkeit aus der CO₂-Wasserkonzentration

Die Auswertung der Gasaustauschmessungen zur Bestimmung der Transfargeschwindigkeit wird durch drei Umstände erschwert:

- Die Leitfähigkeit ist stark temperaturabhängig. Driften bis zu 2 grad sind während einer Messung möglich und täuschen Konzentrationsänderungen vor (siehe Tabelle 3.11).
- Die Transfargeschwindigkeiten können sich mit der CO₂-Konzentration ändern. Bei sehr kleinen CO₂-Konzentrationen und Gasaustauschraten erhöht die chemische Reaktivität durch die HCO₃⁻-Ionen den Gasaustausch.
- Bei Evasionsmessungen mit hohen Gasaustauschraten verringert die ansteigende CO₂-Luftkonzentration die Einstellrate im Wasser und führt zu den komplexen Gleichungen (3.10).

Alle drei Gründe verbieten den direkten Fit der Einstellkurven mit einer e-Funktion.

Eine direkte Anwendung der Formel (3.11) bietet aber die Erfassung aller drei Effekte:

$$W = h \cdot \frac{\dot{c}_w}{c_w} \cdot \frac{1}{1 - \frac{\alpha c_g}{c_w}}$$

Die Methode ist folgende: Die Leitfähigkeitskurve wird stückweise mit einer Parabel gefittet. Daraus ergeben sich dann c_w und \dot{c}_w . Der Korrekturterm $(1 - \frac{\alpha c_g}{c_w})^{-1}$ wird berechnet. Bei den Invasionsmessungen ist αc_g als Gleichgewichtswert am Ende der Messung bekannt. Die CO₂-Konzentration ergibt sich aus der Leitfähigkeit nach Formel (3.17') zu

$$c_w = \frac{\lambda^2}{\lambda^2 \cdot k_1} = \frac{\lambda^2}{k^2(T_w)} \quad T_w = \text{Wassertemperatur}$$

Für die Transfargeschwindigkeit ergibt sich

$$(3.18) \quad W = 2 \cdot h \cdot \frac{\frac{\dot{\lambda}}{\lambda} - \frac{1}{k} \frac{\partial k(T_w)}{\partial T_w} \cdot \dot{T}_w}{1 - \frac{\alpha(T_w) \cdot c_g}{c_w}}$$

Der zweite Term korrigiert die Temperaturdrift. Die Korrekturen betragen bei Driften bis zu 2 grad pro Einstellzeit maximal 5%.

Der stückweise Parabelfit liefert die Transfergeschwindigkeit als Funktion der CO_2 -Konzentration. Er darf auf einen Zeitbereich von $t = \pm 0.2 \times \tau$ ausgedehnt werden, ohne daß der Fehler der Annäherung der e-Funktion durch eine Parabel 1‰ überschreitet.

Ein weiterer Vorteil der Methode ist, daß sie - per definitionem - momentane Transfergeschwindigkeiten liefert. Ein Fit mit einer e-Funktion über ein Zeitintervall Δt liefert immer nur eine mittlere Transfergeschwindigkeit in diesem Zeitabschnitt

$$\bar{w} = \int_0^{\Delta t} w(t) dt$$

Für den Korrekturterm $\frac{\alpha c_g}{c_w}$ der nach den Formeln (3.10) bzw. den Formeln in der Tabelle 3.4 berechnet wird, sind daher die mittleren Einstellraten $\lambda_w(1 + \lambda_i')$ einzusetzen, die sich aus der Folge der zuvor bestimmten Transfergeschwindigkeiten ergibt.

$$\bar{\lambda} = \sum_{i=1}^N \lambda_i = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^N w_i$$

3.2.3 Messung der Abhängigkeit des Stofftransports von der Schmidtzahl (Diffusionskonstanten)

3.2.3.1 Temperaturabhängigkeit des Gasaustausches

Das gegenläufige Temperaturverhalten von dynamischer Zähigkeit und Diffusionskonstanten im Wasser führt zu einer hohen Temperaturabhängigkeit der Schmidtzahl im Wasser. Im Temperaturbereich von $0^\circ - 40^\circ\text{C}$ ändert sie sich für gelöste Gase um etwa einen Faktor 8; für Wärme um einen Faktor 3 (siehe Abb. 2.8 und Tabelle 3.14). Den Exponenten in der Schmidtzahl kann man mit

$$w = \beta^{-1} \cdot u_* \cdot Sc^{-n}$$

bei gleicher Impulstransfergeschwindigkeit $w_m = \beta^{-1} \times u_*$ bestimmen nach

$$(3.19) \quad n = \frac{\ln \frac{w_1}{w_2}}{\ln \frac{Sc_2}{Sc_1}}$$

Problematisch an dieser Methode ist die gleichzeitige Änderung von γ und D . Mit γ kann sich der Einfluß der Wellen auf den Gasaustausch ändern, ebenso wie der Einfluß der Zentrifugalkräfte in der Grenzschicht, der mit fallender Temperatur und damit dickeren Grenzschichten wächst. Letzteren Effekt kann man kompensieren, indem man den Vergleich der Transfargeschwindigkeiten nicht bei gleichem u_* , sondern wie in der Formel getan, bei gleicher Transfargeschwindigkeit für den Impuls durchführt. Zur Bestimmung der Transfargeschwindigkeit für den Impuls ist aber die Kenntnis der Oberflächengeschwindigkeit notwendig.

$$(3.20) \quad w = \frac{j}{\Delta c} = \frac{u_*^2}{u_s - u_b} \quad \begin{array}{l} u_s, u_b \text{ Oberflächen-} \\ \text{bzw. Bulkgeschwindigkeit} \end{array}$$

$$(3.21) \quad \beta = \frac{u_s - u_b}{u_*}$$

Bei einer Wasseroberfläche mit Wellen kann man bei gleichzeitiger Messung der Wellen und des Temperaturverhaltens des Gasaustausches den Einfluß der Zähigkeit auf die Wechselwirkung zwischen Wellen und grenzflächennaher Turbulenz bestimmen, wenn man aus anderen Messungen den Exponenten kennt (siehe folgende Betrachtung).

Fehlerbetrachtung

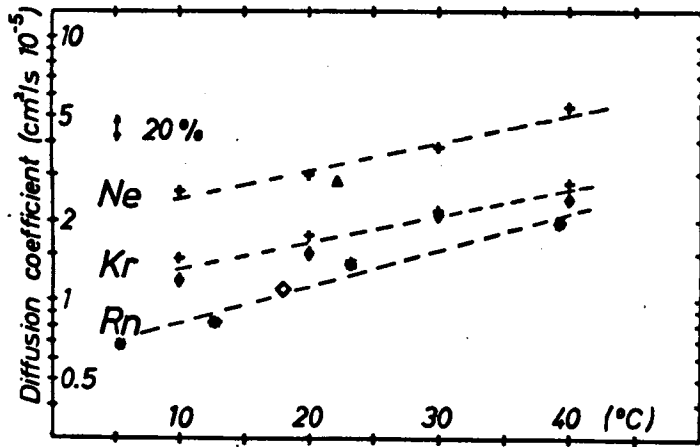
Für den Fehler des Exponenten ergibt sich mit den Abkürzungen für relative bzw. absolute Fehler:

$$q_w = \frac{w_1}{w_2} \quad q_{sc} = \frac{sc_2}{sc_1} \quad q_\beta = \frac{\beta_1^{-1} u_{*1}}{\beta_2^{-1} u_{*2}}$$

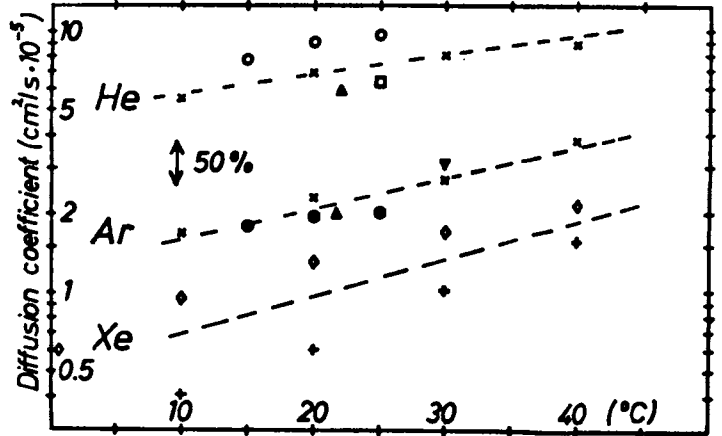
$$\begin{array}{ll} \sigma_w, \sigma_{sc}, \sigma_\beta & \text{absolute} \\ \tau_w, \tau_{sc}, \tau_\beta & \text{relative} \end{array} \quad \begin{array}{l} \text{Fehler der entsprechenden} \\ \text{Größen} \end{array}$$

$$(3.22) \quad \sigma_n = \frac{1}{\ln q_{sc}} \cdot \sqrt{\tau_w^2 + \tau_\beta^2 + n^2 \tau_{sc}^2}$$

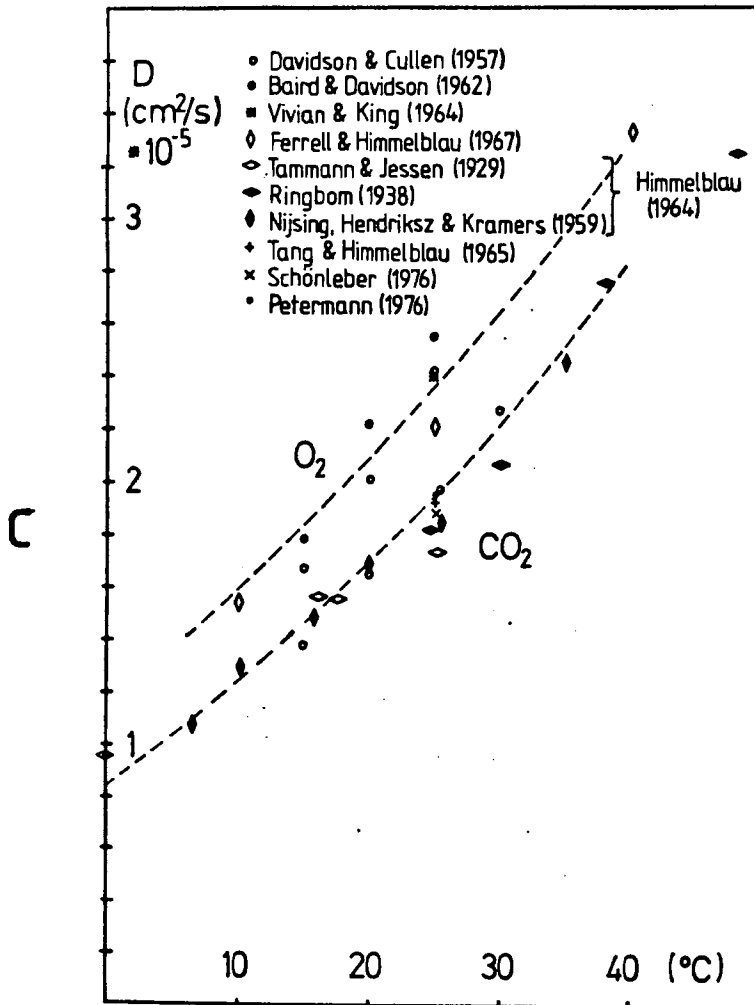
Abb. 3.12. Diffusionskonstanten in Wasser gelöster Gase
 a) und b) Edelgase (○ Biard 1962, × Wise 1966, △ Houghton 1962, □ Vivian 1964, ▼ Pfeiffer 1974, ◇, ◆ Unsworth ?, + Wise 1968, ◊ Rona 1917, * Hackbusch 1979)
 c) für O₂ und CO₂.



a



b



c

Je größer der Unterschied in den Schmidtzahlen ist, desto genauer läßt sich der Exponent bestimmen. Das Verhältnis der Gasaustauschraten dürfte auf etwa 3% genau bestimmbar sein, das des Impulstransportes auf 7%, während das Verhältnis der Schmidtzahlen auf 3% genau ist (die Temperaturabhängigkeit der Diffusionskonstanten von CO_2 ist genau bekannt, Abb. 3.12c). So bleibt für den Fehler des Exponenten:

$$\sigma_n \approx \frac{0.07}{\ln q_{sc}}$$

Bei Ausnutzung der vollen Temperaturspanne von $0^\circ - 40^\circ\text{C}$ kann man den Exponenten bei Gasaustauschmessungen auf etwa

$$\sigma_n \approx 0.04 \quad \text{CO}_2\text{-Gasaustausch}$$

$$\sigma_n \approx 0.07 \quad \text{Wärmetransport im Wasser}$$

ausreichend genau messen, um die Theorien zu unterscheiden.

Die beiden folgenden Methoden vermeiden die Unsicherheit bei gleichem Impulseintrag zu messen, indem simultan die Transfergeschwindigkeiten verschiedener Stoffe gemessen werden.

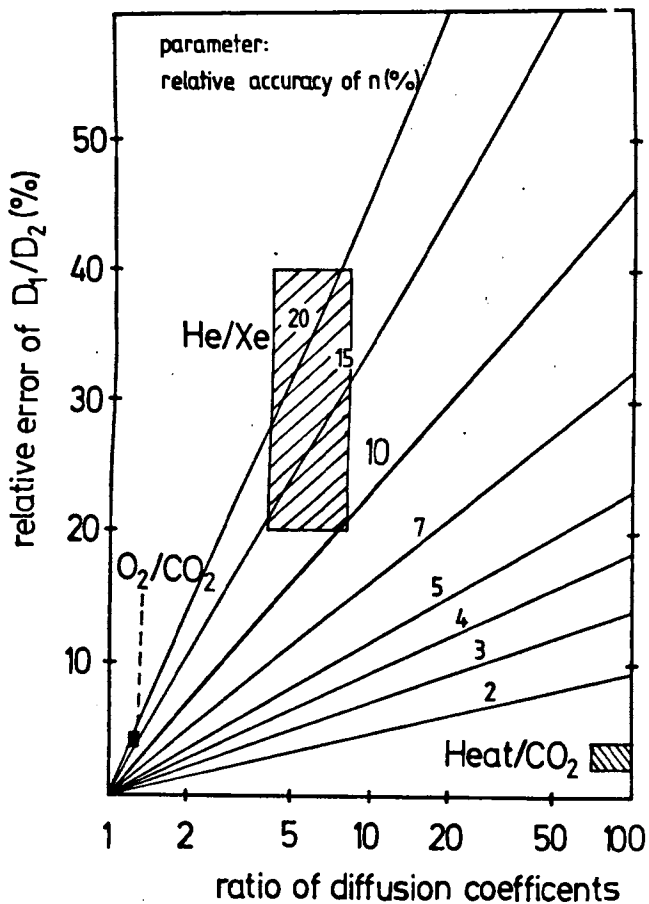
3.2.3.2 CO_2 -Isotopentrennung bei Evasionsmessungen

Mißt man bei gleichen Bedingungen (simultan) die Transfergeschwindigkeit verschiedener Gase (Stoffe), so reduziert sich die Bestimmungsformel (3.19) für n zu

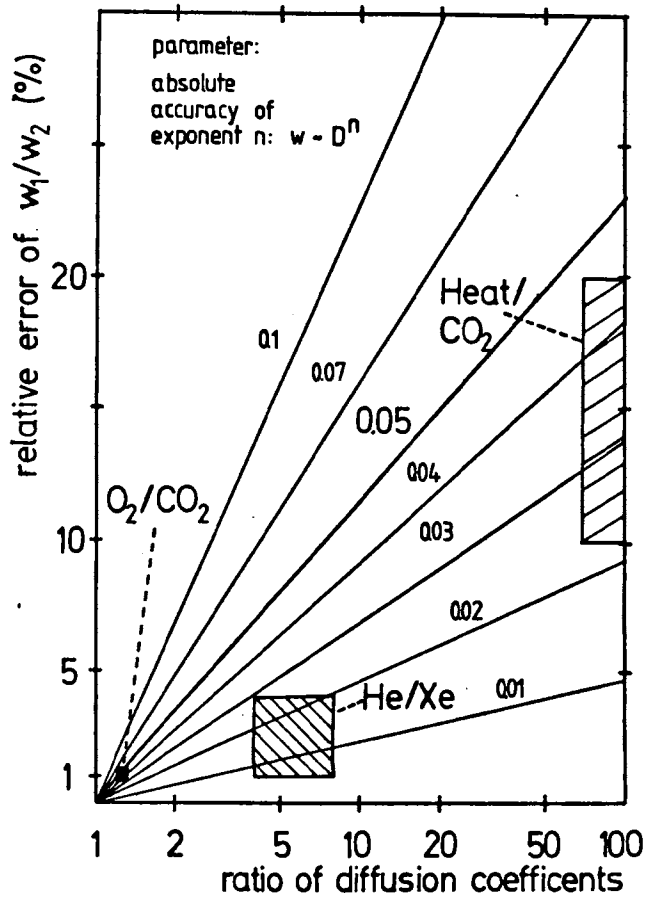
$$(3.23) \quad n = \frac{\ln \frac{w_1}{w_2}}{\ln \frac{D_1}{D_2}} \quad \begin{array}{l} \gamma = \text{konst} \\ u_* = \text{konst} \end{array}$$

Nun variieren die Diffusionskonstanten der verschiedenen Gase immerhin um einen Faktor 6. Berücksichtigt man aber die Unsicherheiten in den Diffusionskonstanten (siehe Abb. 3.12 a, b und

Abb. 3.13. Fehler bei der Bestimmung des Exponenten n der Schmidtzahlabhängigkeit bedingt durch die Ungenauigkeit des Verhältnisses der Diffusionskonstanten (a) und des Meßfehlers in den Transfergeschwindigkeiten (b). Aufgetragen ist der jeweilige Fehler gegen das Verhältnis der Diffusionskonstanten. In die Diagramme sind Parameterscharen für konstanten Fehler des Exponenten eingetragen und die erreichbaren Genauigkeiten mit einigen Meßpaaren.



a



b

c), so erreicht keines der Gaspaare ausreichende Genauigkeit, zur Bestimmung des Exponenten (siehe Abb. 3.13). Die Gase mit genauer bekannten Diffusionskonstanten weisen nur geringe Unterschiede auf, die hohen Diffusionskonstanten von He, H₂ und Ne sind nur sehr ungenau bekannt.

Daher wurden Messungen mit anderen Gasen (insbesondere Edelgasen) zurückgestellt, bis deren Diffusionskonstanten besser bekannt sind. Es sieht sogar eher so aus, daß man am Wind-Wasser-Kanal den Exponenten genügend gut kennt, um daraus rückschließend genauere Diffusionskonstanten zu bestimmen. Trotzdem ist es dringend, die Diffusionskonstanten (vor allem der Edelgase) unabhängig davon zu messen, zumal geeignete Methoden an unserem Institut zur Verfügung stehen (siehe Sinn 1978, Hackbusch 1979).

Nun bleibt noch die Isotopentrennung beim Gasaustausch zu untersuchen. Nach Messungen von Schönleber (1976) ist die Diffusionskonstante von ¹³CO₂ 0.9 ± 0.1‰ kleiner als die von ¹²CO₂. Bei einer Meßgenauigkeit von ± 0.03‰ erscheint der Effekt groß genug.

Der Unterschied in den Diffusionskonstanten führt zu geringfügig verschiedenen Transfargeschwindigkeiten, woraus eine Isotopentrennung folgt, die abhängig von dem Exponenten n in der Schmidtzahl ist:

$$\frac{W_{13}}{W_{12}} = \left(\frac{Sc_{12}}{Sc_{13}} \right)^n = \left(\frac{D_{13}}{D_{12}} \right)^n$$

Für den Trennfaktor ϵ_w ergibt sich

$$\epsilon_w = \frac{W_{13} - W_{12}}{W_{12}} = n \cdot \epsilon_D \quad \text{mit} \quad \epsilon_D = \frac{D_{13} - D_{12}}{D_{12}}$$

Der Exponent geht darin linear ein. Kennt man den Unterschied in den Transfargeschwindigkeiten, so ergibt sich n direkt als

$$n = \frac{\epsilon_w}{\epsilon_D}$$

Ein weiterer Trenneffekt beim Gasaustausch ist bedingt durch den Isotopenunterschied in der Löslichkeit α . Das schwere Molekül $^{13}\text{CO}_2$ ist etwas schlechter löslich als das leichtere. Dieser inverse Isotopeneffekt beträgt bei 20°C 1.1‰ (Vogel, Grootes und Mook, 1970), hat also die gleiche Größenordnung wie der Unterschied in den Diffusionskonstanten. Für den Gasstrom aus dem Wasser (reine Evasion) hat der Isotopenunterschied in der Löslichkeit keinen Einfluß, da mit $j = c_w \times w$ folgt

$$\frac{j_{13}}{j_{12}} = \frac{{}^{13}c_w}{{}^{12}c_w} \cdot (1 + n \cdot \epsilon_D)$$

Da die Transfargeschwindigkeit für das schwere Isotop kleiner ist, reichert es sich bei Evasion im Wasser mit der Zeit an.

Bei Invasion gibt es eine zusätzliche Isotopentrennung durch die Löslichkeit, da $j = \alpha c_g \times w$ und damit

$$\frac{j_{13}}{j_{12}} = \frac{{}^{13}c_g}{{}^{12}c_g} \cdot (1 + n \cdot \epsilon_D + \epsilon_\alpha) \quad \text{mit} \quad \epsilon_\alpha = \frac{{}^{13}\alpha - {}^{12}\alpha}{{}^{12}\alpha}$$

Invasionsmessungen eignen sich wenig zur Messung des Isotopenunterschieds in der Transfargeschwindigkeit, da nach anfänglicher Abreicherung von $n\epsilon_D + \epsilon_\alpha$ mit Erreichung des Gleichgewichtes die statische Trennung ϵ_α übrig bleibt. Der maximale Effekt beträgt daher gerade $n \times \epsilon_D$. Anders bei Evasionsmessungen. Dort reichert sich das schwerere Isotop im Wasser ständig an. Da sich bei der praktischen Durchführung der Evasionsexperimente die Luftkonzentration bei hohen Gasaustauschraten nicht vernachlässigen läßt, macht sich auch der Isotopeneffekt in der Löslichkeit bemerkbar. Am einfachsten läßt sich die Änderung der Isotopenzusammensetzung im Wasser nach der bewährten Formel (3.11) berechnen

$$(3.24) \quad \frac{\dot{c}_w}{c_w} = - \frac{w}{h} \cdot \left(1 - \alpha \cdot \frac{c_g}{c_w}\right)$$

Das Isotopenverhältnis wird in der δ -Notation angegeben:

$$\delta = \frac{({}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C})_{\text{Probe}} - ({}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C})_{\text{Standard}}}{({}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C})_{\text{Standard}}}$$

Die zeitliche Änderung des δ -Wertes ergibt sich nach Differentiation zu

$$(3.25) \quad \dot{\delta}_w = (1 + \delta_w) \cdot \left(\frac{13 \dot{c}_w}{13 c_w} - \frac{12 \dot{c}_w}{12 c_w} \right) \approx \left(\frac{13 \dot{c}_w}{13 c_w} - \frac{12 \dot{c}_w}{12 c_w} \right)$$

da die Abweichung von Standard δ_w höchstens im ‰-Bereich liegt. Der Unterschied in der relativen zeitlichen Änderung von $^{13}\text{CO}_2$ und $^{12}\text{CO}_2$ -Konzentration im Wasser folgt aus der Taylorentwicklung nach den isotopenabhängigen Größen w , α und c_g/c_w . Die Berücksichtigung der Terme 1. Ordnung ist ausreichend, da die Unterschiede zwischen den Isotopen sehr gering sind:

$$\frac{13 \dot{c}_w}{13 c_w} = \frac{12 \dot{c}_w}{12 c_w} + \frac{\partial}{\partial w} \left(\frac{\dot{c}_w}{c_w} \right) (w_{13} - w_{12}) + \frac{\partial}{\partial \alpha} \left(\frac{\dot{c}_w}{c_w} \right) (\alpha_{13} - \alpha_{12}) + \frac{\partial}{\partial c_g/c_w} \left(\frac{\dot{c}_w}{c_w} \right) \cdot \left(\frac{13 c_g}{13 c_w} - \frac{12 c_g}{12 c_w} \right)$$

Die Ausführung der Rechnung und Einsetzen in (3.25) ergibt

$$\dot{\delta}_w = \frac{w}{h} \cdot \left[\left(1 - \frac{\alpha c_g}{c_w} \right) \cdot n \epsilon_0 + \frac{\alpha c_g}{c_w} \cdot (\epsilon_\alpha + (\delta_g - \delta_w)) \right]$$

oder mit (3.24)

$$(3.26) \quad \frac{\dot{\delta}_w \cdot h}{w} = \frac{\Delta \delta \cdot \tau_g}{\Delta t} = \underbrace{-n \epsilon_0 \cdot \left(1 - \frac{\alpha c_g}{c_w} \right)}_{\text{kinematische Trennung}} + \underbrace{(\epsilon_\alpha + \delta_g - \delta_w) \cdot \frac{\alpha c_g}{c_w}}_{\text{Einstellung des Isotopengleichgewichts}}$$

Ist die Gaskonzentration Null, so steigt der $^{13}\text{CO}_2$ -Gehalt im Wasser linear an ($\epsilon_0 < 0$) und zwar um $n \cdot \epsilon_0$ pro Einstellzeit. Bei Messung über 3 Einstellzeiten (Entgasen auf 5% der Anfangskonzentration) erreicht man eine Anreicherung zwischen 1.35 und 1.80‰ ($n = 1/2$ bis $2/3$). Mangelndes Wegspülen des CO_2 in der Luft bei hohen Gasaustauschraten macht sich bei der Isotopentrennung gleich zweifach bemerkbar. Einmal verlangsamt sich die Entgasung allgemein (siehe dazu 3.2.2.1), zusätzlich verringert sich die Isotopentrennung, weil ein Teil der abgereicherten Luftkonzentration (um etwa $n \epsilon_0$) ins Wasser zurücktransportiert wird und dabei wegen der Löslichkeitsunterschiede weiter abgereichert wird. Deswegen hat der zweite Term größere Auswirkung

als der erste. Bei nur 3% Gaskonzentration vermindert er die Anreicherung um 14% ($n = 1/2$ angenommen). Genau wie für die üblichen Gasaustauschexperimente läßt sich aber die Luftkonzentration genügend genau berechnen, um diesen Effekt zu korrigieren.

Der relative Fehler für den Exponenten n ist im Wesentlichen durch den Fehler des Isotopeneffektes in der Diffusionskonstanten gegeben $r_n = r \delta_D = 10\%$. Die Meßgenauigkeit des Massenspektrometers, $\sigma \approx 0.03\%$ führt bei Messungen über 3 Einstellzeiten nur zu einem Fehler in n

$$\text{mit } n = \frac{\Delta t}{\tau} \cdot \frac{\Delta \delta_w}{\epsilon_0}$$

$$\text{von } \sigma_n = \sigma_{\Delta \delta_w} = \sqrt{2} \cdot \frac{\sigma_{\delta_w}}{\Delta \delta_w} \approx 3\%$$

Damit ist die Messung der Isotopentrennung beim CO_2 -Gasaustausch zurzeit die genaueste Möglichkeit zur Bestimmung der Schmidtzahlabhängigkeit des Gasaustausches mit einem Gaspaar. Mit 10% maximalem Fehler in der Differenz der Diffusionskonstanten (siehe Schönleber 1976) läßt sich die 1/2 bzw. 2/3 Abhängigkeit mit Sicherheit unterscheiden.

3.2.3.3 Messung des Wärmetransportes in Wasser

Durch die Verdunstung von Wasser wird an der Grenzfläche ständig Wärme entzogen, die aus der Tiefe nachtransportiert werden muß und zu einer Oberflächentemperaturerniedrigung führt. Der latente Wärmestrom j_l und der (kleinere) fühlbare Wärmestrom j_f halten der Wärmenachfuhr aus dem Wasser j_w die Waage.

$$(3.27) \quad j_l = - \lambda \cdot w_v^a \cdot c_e \cdot (1-h) = - \lambda \cdot \frac{\dot{V}}{F} \cdot c_e \cdot h$$

$$(3.28) \quad j_f = w_w^a \cdot g_a \cdot c_{pa} \cdot (T_a - T_s)$$

$$(3.29) \quad j_w = - w_w^w \cdot g_w \cdot c_w \cdot (T_s - T_w)$$

w_v^a , w_w^a , w_w^w Transfargeschwindigkeiten für Wasserdampf, Wärme in der Atmosphäre bzw. Wärme im Wasser

T_a, T_s, T_w	Temperaturen von Atmosphäre, Oberfläche bzw. Wasser
ρ_a, ρ_w	Dichten der Atmosphäre bzw. des Wassers
c_{pa}, c_w	spezifische Wärme der Atmosphäre bzw. des Wassers
$c_e(T_s)$	Wasserdampfsättigungskonzentration
h	relative Feuchte
$\lambda(T_s)$	Verdampfungswärme

Da der latente Wärmestrom eine Wärmesenke direkt an der Grenzfläche ist und in der Luft in Form von Wasserdampf transportiert wird, erhält man, obwohl der Hauptwiderstand für Wärme in der Luft sitzt, meßbare Effekte in der Oberflächentemperaturerniedrigung, die eine Bestimmung der Transfergeschwindigkeit für Wärme in Wasser ermöglicht (Typischer Bereich der Oberflächentemperaturerniedrigung 1 - 0.02 grd).

Durch Ein- und Ausschalten des latenten Wärmestroms beim Ein- und Ausschalten des trockenen N_2 -Stroms durch die Kammer kann man den kleinen Effekt des fühlbaren Wärmestroms noch herauskorrigieren:

$$\text{Mit Gasdurchsatz: } j_1 + j_f - w_w^w \times \rho_w \times c_w \times (T_{s1} - T_{w1}) = 0$$

$$\text{Ohne Gasdurchsatz: } j_f - w_w^w \times \rho_w \times c_w \times (T_{s2} - T_{w2}) = 0$$

Die Transfergeschwindigkeit für Wärme ergibt sich dann zu

$$(3.30) \quad w_w^w = w_v^a \cdot \frac{\lambda \cdot c_e \cdot (1-h)}{\rho \cdot c \cdot \Delta T}$$

wobei $\Delta T = (T_{s2} - T_{s1}) - (T_{w2} - T_{w1})$ die effektive Oberflächentemperaturerniedrigung ist. Die Verdunstungsraten sind von Weißer (1980) gemessen worden.

Bei dieser Methode die Schmidtzahlabhängigkeit des Stoff-

Tabelle 3.14 Schmidtzahlen für Wärme und einige in Wasser gelöste Gase im Temperaturbereich von 0°C bis 40°C

Temperatur (°C)	Schmidtzahlen						
	Wärme	He	O ₂	CO ₂	Kr	Xe	Rn
0	13.5	510	1450	1860	2000	3000	3150
10	9.5		850	1010	1100	1400	1600
20	7.0	140	470	595	670	770	870
30	5.4			360	380	470	500
40	4.4	65	200	240	270	305	300

Die Schmidtzahlen für He, Kr und Xe sind wegen den Unsicherheiten für die Diffusionskonstanten mit hohen Fehler behaftet (20 - 50%) Die Schmidtzahlen für CO₂ und O₂ dürften auf 3% genau sein, die für Radon auf etwa 10%.

transports zu messen hängt die ganze Genauigkeit an der Bestimmung der Transfergeschwindigkeit für Wärme, da sowohl die Schmidtzahlen für CO_2 und Wärme als auch die Gasaustauschrate genauer bekannt sind. Wie man aus Abb. 3.13b sieht, braucht wegen des hohen Unterschiedes in den Schmidtzahlen (\sim Faktor 100) die Meßgenauigkeit nur 20% betragen, um die Theorien unterscheiden zu können ($\sigma_n = 0.05$; Schmidtzahlen: Tabelle 3.14)

Die Oberflächentemperatur wird mit einem Infrarotthermometer gemessen (KT - 16T von Heimann). Es mißt die von der Wasseroberfläche ausgesandte Infrarotstrahlung im Wellenlängenbereich von 6 - 14 μm . Diese Strahlung wird sehr stark vom Wasser absorbiert, der Absorptionskoeffizient beträgt etwa $10^5 \cdot \text{m}^{-1}$ (Coantic, 1978). Somit "sieht" das IR-Thermometer die Temperatur einer 10 μm dicken Wasserschicht an der Oberfläche. Damit gibt es selbst bei den höchsten vorkommenden Temperaturgradienten von

$$j_w = w \cdot \Delta T = D_H \cdot \frac{\partial T}{\partial z / z=0}$$

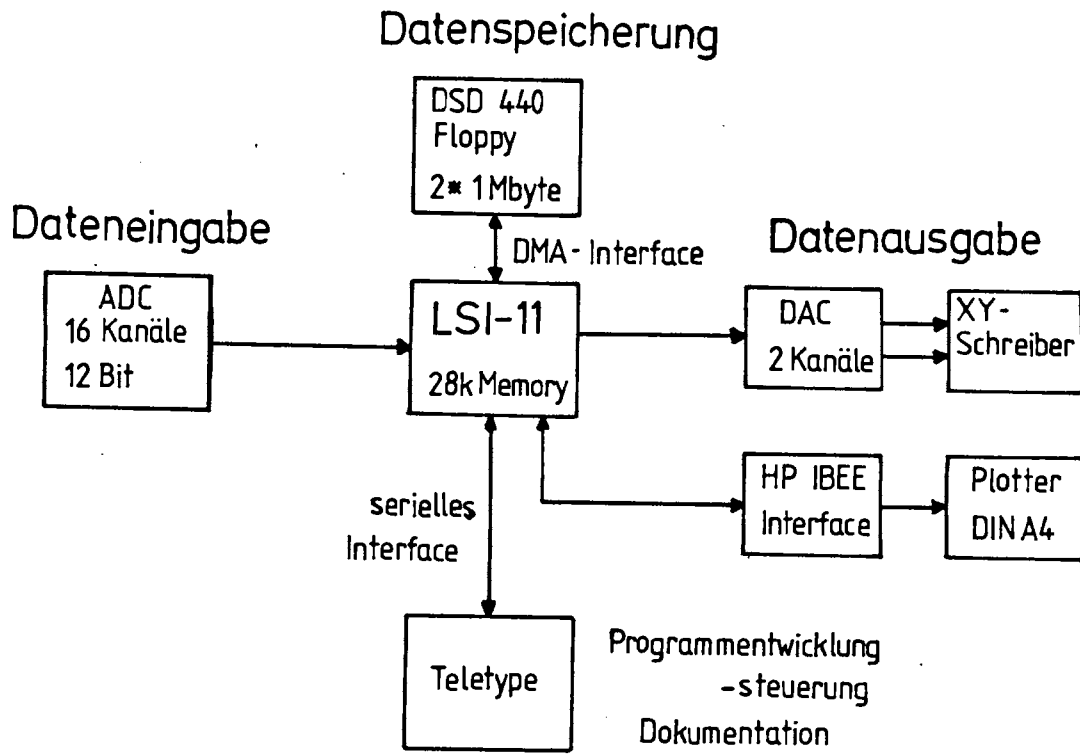
bzw. mit $j_w \approx j_1$

$$\frac{\partial T}{\partial z} \approx \frac{\lambda \cdot \dot{V} / F \cdot c_e \cdot h}{\rho_w \cdot D_H \cdot c_w} < 10 \frac{\text{grad}}{\text{cm}}$$

die Oberflächentemperatur auf maximal 0.005 grad falsch an.

Das Rauschen des Gerätes ($< 1\text{Hz}$) liegt bei ± 0.2 grad. Bei 30 sec. Mittelung reduziert es sich auf $\sim \pm 0.025$ grad, bei 5 Min. auf $\sim \pm 0.01$ grad. Die Temperaturmessung wird durch das Flügelrad hindurch gemacht und sieht damit zu 10% neben der Wasseroberfläche auch das Flügelrad. Alle Oberflächentemperaturerniedrigungen wurden daher um 10% erhöht. Diese Korrektur bleibt problematisch. Der Strahlungsempfänger enthält einen Schwingspiegel, der mit 10 Hz zwischen Quelle und Referenz (= Umgebungstemperatur) umschaltet. Die Umschaltfrequenz kann in Resonanz mit der Flügeldrehzahl (0 - 35 Hz) kommen, so daß der Fühler zu 0 bis 20% das Flügelrad sehen kann. Der Fehler der Wärmetransfergeschwindigkeiten beträgt somit mindestens 10%, bei kleinen Oberflächentemperaturerniedrigungen steigt er selbst bei Mittelung über 5-maliges "Ein- und Ausschalten" des latenten Temperaturstroms auf etwa 20%.

Abb. 3.15. Schematische Darstellung des für die Messungen eingesetzten Prozeßrechners einschließlich der angeschlossenen Peripherie.



3.3 Meßwerterfassung; Eichmessungen; Fehlerbetrachtungen

Bei Messung der Wellen erfordert wegen der nötigen schnellen Dateneinleseraten (bis zu 1 kHz) den Einsatz eines Prozeßrechners (siehe dazu Tschiersch, 1980). Auch für die Durchführung der anderen Versuche wurde daher der Rechner eingesetzt. Das ermöglichte die direkte Umsetzung der eingelesenen Daten in die entsprechenden physikalischen Einheiten – besonders vorteilhaft bei nichtlinearen Kennlinien – und die sofortige Auswertung der Versuche. Der Aufwand des Rechnereinsatzes machte sich in der kompletten Erfassung aller Parameter und der erheblichen Zeitersparnis bei der Auswertung bezahlt. Die umfangreichen Korrekturen, wie z.B. bei den Gasaustauschmessungen nötig (Kapitel 3.2.2.3), lassen sich mit dem Rechner schnell erledigen.

Die Einzelheiten des eingesetzten Rechners zeigt Abb. 3.15. Zur Meßwertaufnahme dient ein 16 kanaliges, 12 Bit-ADC, die Belegung der Kanäle mit den Meßgrößen zeigt Abb. 3.16.

Einigen Aufwand erfordert die Umsetzung aller Meßgrößen in eine elektrische Spannung. In der folgenden Tabelle 3.17 sind die Umsetzungsmethoden dargestellt. Für die Windgeschwindigkeit (Flügelraddrehzahl), den Gasdurchsatz, alle Temperaturfühler, den Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) und das Wassergeschwindigkeitsanemometer wurden eine eigene Elektronik entwickelt. Für die anderen Meßgrößen wurde hochfrequentes Rauschen durch ein RC-Glied ($\tau = 0.2$ msec.) direkt vor dem ADC-Eingang unterdrückt. Bei jedem Einleseaufruf werden alle 16 Kanäle 8 mal hintereinander eingelesen und die Spannung zur Mittelung aufaddiert. Das Einlesen dauert etwa 4 msec. und filtert damit alle Frequenzen über 250 Hz weg. Diese Mittelung verbessert die Auflösung der sich nicht schnell verändernden Meßgrößen. Der Wellenparameter (ADC-Kanäle 1 - 3) werden in einem speziellen Programm nur einmal eingelesen.

Die Eichkurven für die einzelnen Meßgrößen wurden ebenfalls mit dem Rechner aufgenommen. Das Meßwertepaar besteht aus der eingelesenen Bit-Zahl und der entsprechenden Meßgröße(n). Die Eichkurven wurden mehrmals aufgenommen, um die Reproduzierbarkeit zu testen. Die daraus resultierenden Genauigkeiten sind ebenfalls

Tabelle 3.16 Belegung der 16 ADC Kanäle
 Eingangsspannungsbereich 0 - 5V
 12 Bit Auflösung $\hat{=}$ 1.25 mV

Nr.	Meßgröße	Bereich
1	x-Koordinate	Erfassung der Neigung der Wellen.
2	y-Koordinate	Neigungsbereich ± 1.2 (näheres
3	Intensität	Tschiersch 1980)
4	Wind (Flügel- radgeschwin- digkeit)	0 - 20 m/sec
5	Gasdurchsatz	0 - 150 l/min
6	Leitfähigkeit	0 - 100 mV $\hat{=}$ $0-15 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ oder $0-50 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$
7	Wassertemperatur	} 0 - 40°C
8	Lufttemperatur	
9	Psychrometer 1	
10	Psychrometer 2	
11	Wassergeschwin- digkeit (Anemometer)	nicht lineare Kennlinie (siehe Ilmberger 1980).
12	Luftgeschwindig- keit (Anemometer)	nicht lineare Kennlinie
13	Infrarotthermometer	- 20 bis + 60°C
14	WLD (Wasserdampf- konzentration)	variabel, nicht lineare Kennlinie (Weißer 1980)
15	Position für Pro- filmessungen	0 - 10 cm

in Tabelle 3.17 zusammengefaßt. Die kurzfristige Reproduzierbarkeit (konstante Raumtemperatur) ist teilweise um eine Größenordnung besser, insbesondere bei den Pt-100 Temperaturfühlern.

Die erreichten Genauigkeiten sind zum größten Teil besser, als dies vorher bei den Messungen im "Handbetrieb" möglich war. Leicht variierender oder driftender Wind, Wasser- und Lufttemperaturen waren ohne Rechnereinsatz ein ständiges Problem bei der Auswertung. Die ständige Messung aller wesentlicher Parameter und die damit möglichen Simultanmessungen von Wärmetransfer, Verdunstungsrate, Schubspannungsgeschwindigkeit u_* und Gasaustausch erwies sich als sehr wesentlich, da die auftretenden Wellen stark von den organischen Verschmutzungen (Filmbildung) abhingen (vergleiche 3.2.1).

3.4 Durchführung der Messungen mit der LSI-11, Struktur des Rechnerprogramms

An das Programm, mit dem die Messungen durchgeführt werden, sind folgende Anforderungen gestellt: Es muß zu genau festgelegten Zeitabständen die Daten am ADC einlesen können. Die Daten müssen umgerechnet werden, Messungen gestartet, Daten ausgedruckt, Parameter während einer Messung geändert werden und schließlich die Daten einer Messung abgespeichert und ausgewertet werden. Diese komplexe Aufgabenstellung, die die Erfüllung mehrerer Anforderungen nebeneinander erfordert ist nur in einem Background/Foreground-Betrieb möglich. Als geeignet hat sich folgende Programmstruktur erwiesen (Abb. 3.18).

Alle 0.2 sec werden die Daten, wie schon beschrieben, vom ADC eingelesen und zur weiteren Mittelung addiert. Dieses Einleseprogramm ruft sich selbst ständig nach 0.2 sec mit Hilfe der Rechneruhr (50 Hz Tics) auf und unterbricht dabei alle im Foreground laufenden Programme. Durch diese Priorität wird gewährleistet, daß zur richtigen Zeit die Daten eingelesen werden. Das Einleseprogramm dauert etwa 6 msec und benötigt damit 3% der zur Verfügung stehenden Zeit bis zum nächsten Aufruf. Nachdem die vorgegebene Zeitspanne für einen Meßpunkt vorüber ist, werden die Daten - ebenfalls im Background - in einem weiteren Programm in die aktuellen physikalischen Meßgrößen umgerechnet. Dieses um-

Tabelle 3.17. Meßwerterfassung

Meßgröße	Umsetzung in elektrisches Signal	Genauigkeit
Wind (Flügelradgeschwindigkeit)	Lichtschanke, Frequenz - Spannungswandler	± 0.03 m/sec
Gasdurchsatz	Gasuhr mit Stroposkopscheibe und Reflexabtaster; Frequenz - Spannungs - Umsetzung	± 0.5 l/min (Umsetzung)
Temperatur ADC-Kanäle 7 - 10	Pt-100 Fühler in Brückenschaltung	± 0.03 grad (siehe Weißer 1980)
Wassergeschwindigkeit	Pt-100 Fühler in CTA-Schaltung mit Temperaturkompensation	(siehe Ilmberger 1980)
Wasserdampfkonzentration	WLD-System	(siehe Weißer 1980)

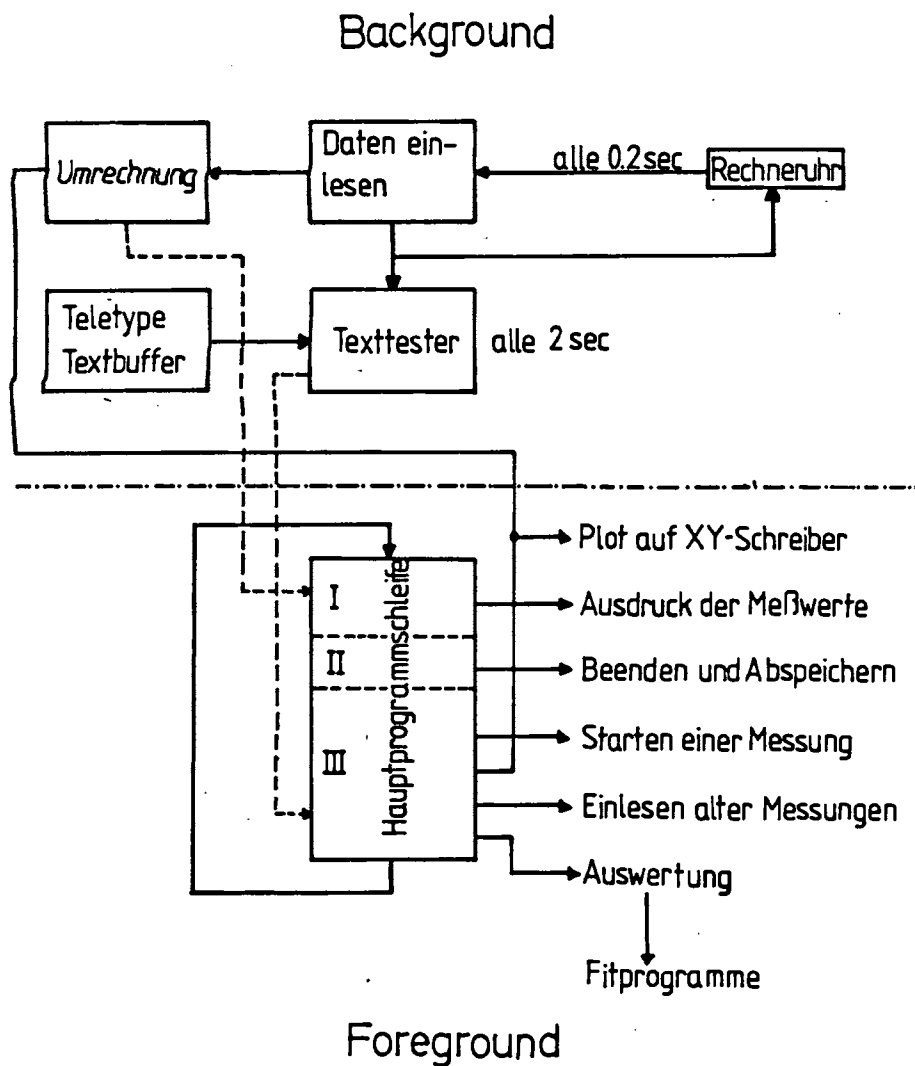
fangreiche Rechnerprogramm begrenzt die Einleserate auf 0.2 sec, was aber vollkommen ausreicht, um selbst bei stark verrauschten oder schwankenden Größen wie der Oberflächentemperatur, zu genauen Mittelwerten zu kommen (siehe z.B. Kapitel 3.2.3.3).

Das Texttestprogramm ist ähnlich aufgebaut: Es wird jedes 10. Mal von dem Einleseprogramm aufgerufen und prüft, ob ein Text von der Teletype eingegeben worden ist, analysiert ihn und setzt entsprechende Parameter, die den Aufruf eines Programms steuern und kann gleichzeitig bis zu drei Parameter an das aufzurufende Programm übergeben. Wenn das Programm nichts im Background zu tun hat oder zusätzlich ein anderes Programm abarbeitet, läuft es ständig die Hauptprogrammsschleife ab. Diese ist in 3 Prioritätsebenen eingeteilt. Die ersten beiden dienen Anforderungen, die von anderen Programmen kommen, z.B. der Ausdruck der eingelesenen Daten, oder das Beenden einer Messung, wenn die vorgegebene Anzahl von Meßwerten erreicht ist. Erst wenn diese Anforderungen erfüllt sind, kann das von der Teletype eingegebene Programm ausgeführt werden, wie z.B. die Änderung des zeitlichen Abstandes der Meßpunkte, etc.

Gleichgültig welche Messung durchgeführt wird, es werden immer alle eingeschalteten Meßgrößen erfaßt und in die gleiche Datenmatrix abgespeichert. Das vermindert den Programmieraufwand erheblich. Die verschiedenen Messungen unterscheiden sich nicht und können einheitlich behandelt werden. Zur Unterscheidung wurde ein Schlüssel für den Filenamen entworfen, mit dem Meßbedingungen und der Typ der Messung charakterisiert werden. Auf diese Weise lassen sich die Files mit den Meßdaten auch bequem mit dem LSI-Monitor hantieren.

Auch die Auswerteprogramme sind weitgehend vereinheitlicht. Es werden allgemein geschriebene Fit-Programme benutzt, die sehr flexibel hantierbar sind. Es können gewichtete und ungewichtete Meßgrößen gefittet werden. Die Funktion kann in den zu bestimmenden Parametern linear oder nichtlinear sein (Iterationsprogramm), die Meßwertpaare können vor dem Fit zur Linearisierung der Fitfunktion transformiert werden. Diese Flexibilität ist wegen der Vielzahl von benötigten Fitfunktionen nötig,

Abb. 3.18. Struktur des Programms zur Durchführung und Auswertung der Versuche. Nähere Erläuterung im Text.



Mit dem Programm sind eine Reihe weiterer Möglichkeiten verwirklicht. Beliebige Meßgrößen können sowohl während der Messung wie auch danach auf den XY-Schreiber geplottet werden. (siehe Abb. 3.18).

Das Beispiel eines Meßwertausdrucks zeigt Abb. 3.19. Zusätzlich zu den eingelesenen Daten werden die relativen Feuchten berechnet und abgespeichert.

Besonders erwähnt werden muß das Programm zum Einlesen von Zeitserien für Wellenspektren. Da in diesem Fall das Einlesen in exakten Zeitabschnitten erfolgen muß und das Programm nicht unterbrochen werden darf, wird für die Zeit alles andere (auch die Backgroundprogramme) unterbrochen. Auf einen Triggerimpuls werden die ersten 3 ADC-Kanäle eingelesen und daraus die X und Y-Neigung berechnet, dann wartet das Programm auf den nächsten Triggerimpuls. Um die nötige Geschwindigkeit zu erreichen, mußte das Programm vollständig in Assembler geschrieben werden. Einleseraten bis 1 kHz sind möglich. Bis zu $2^{12} = 4096$ X und Y-Werte kann mit dem 28 k-Memory der LSI-11 eingelesen und transformiert werden. Gerade bei der Fouriertransformation stößt man deutlich an die Kapazitätsgrenzen der LSI-11. Selbst mit der 1 M-byte Double-Density Floppy bekommt man nur 30 Zeitserien auf eine Diskette. Wesentlich hinderlicher ist aber, daß nur Zeitserien mit maximal 4096 Werten eingelesen und transformiert werden können.

Die Transformation und weitere Auswertung der Zeitserien geschieht in einem speziellen Programm (siehe Tschiersch 1980).

Abb. 3.19 Beispiel eines Meßwertausdrucks für eine Evasionsmessung. Die während der Messung eingegebenen Befehle sind unterstrichen.

D.50.1

MESSUNG GEAD11 GESTARTET!

	ZEIT	WIND M/E	LEITF.GASD. US L/MIN	WASSER GRD C	LUFT GRD C	PSY.1 GRD C	PSY.2 GRD C	BULKVEL. CM/S	WINDV. M/S	IR GRD C	WLD TORR	WELLEN			REL.FEUCHTEN(%)			
												NEIG.X	NEIG.Y	OV %	PSY.1	PSY.2	WLD	
1	15:31:42	8.19	86.52	59.6	22.513	23.652	18.110	15.555	25.63	30.45	0:04	0.00	0.368	0.237	8.7	62.61	45.29	0.00
2	15:32:12	8.59	82.32	59.5	22.448	23.732	21.520	19.771	48.04	31.51	0:13	0.00	0.356	0.230	8.2	89.05	75.29	0.00
3	15:32:42	8.60	78.42	59.5	22.414	23.747	22.334	21.254	48.11	31.51	0:15	0.00	0.359	0.240	8.5	96.02	87.14	0.00
4	15:33:12	8.59	74.67	59.5	22.413	23.734	22.422	21.643	51.09	31.61	0:14	0.00	0.360	0.241	8.5	96.81	90.37	0.00

V.1

WELLENZEITSERIE GEAD11 UM 15:33:37 EINGELESEN
WARNUNG: 22

5	15:34: 6	8.59	69.30	59.6	22.350	23.681	22.417	21.739	49.36	31.55	0:15	0.00	0.365	0.242	8.7	97.27	91.63	0.00
6	15:34:36	8.60	65.15	59.9	22.336	23.670	22.349	21.742	48.83	31.54	0:16	0.00	0.345	0.240	8.1	96.80	91.76	0.00

R.20

EINLESEERATE: 20: 0 SEC 100 *ABFRAGERATE

7	15:35: 6	8.59	62.17	59.6	22.335	23.670	22.343	21.738	50.32	31.58	0:15	0.00	0.358	0.233	8.3	96.76	91.73	0.00
8	15:35:31	8.57	59.71	59.6	22.296	23.670	22.333	21.738	49.49	31.56	0:15	0.00	0.353	0.228	8.0	96.90	91.95	0.00
9	15:35:51	8.57	57.90	60.2	22.262	23.670	22.270	21.738	47.99	31.51	0:19	0.00	0.361	0.228	8.4	96.56	92.14	0.00
10	15:36:11	8.56	56.12	59.6	22.258	23.670	22.266	21.737	48.47	31.53	0:19	0.00	0.361	0.232	8.3	96.54	92.16	0.00
11	15:36:31	8.57	54.41	59.6	22.258	23.670	22.266	21.737	48.69	31.53	0:17	0.00	0.359	0.239	8.4	96.54	92.16	0.00
12	15:36:51	8.57	52.76	59.6	22.258	23.670	22.265	21.737	48.29	31.52	0:15	0.00	0.360	0.240	8.5	96.54	92.16	0.00
13	15:37:11	8.58	51.18	59.6	22.258	23.670	22.255	21.737	48.11	31.51	0:12	0.00	0.354	0.244	8.4	96.46	92.16	0.00
14	15:37:31	8.59	49.65	59.5	22.257	23.670	22.215	21.737	48.54	31.53	0:13	0.00	0.355	0.242	8.4	96.11	92.16	0.00
15	15:37:51	8.59	48.16	59.4	22.257	23.670	22.190	21.729	48.88	31.54	0:13	0.00	0.356	0.235	8.3	95.90	92.09	0.00
16	15:38:11	8.58	46.69	59.6	22.226	23.670	22.188	21.699	49.13	31.55	0:15	0.00	0.351	0.237	8.2	96.07	92.02	0.00
17	15:38:31	8.59	45.26	60.1	22.184	23.663	22.188	21.670	49.74	31.56	0:19	0.00	0.359	0.236	8.4	96.33	92.03	0.00
18	15:38:51	8.59	43.89	59.5	22.180	23.666	22.188	21.660	49.85	31.57	0:17	0.00	0.355	0.228	8.1	96.34	91.96	0.00
19	15:39:11	8.59	42.56	59.6	22.180	23.643	22.188	21.660	49.24	31.55	0:17	0.00	0.359	0.241	8.5	96.40	92.02	0.00

V.2

WELLENZEITSERIE GEAD11 UM 15:39:34 EINGELESEN
WARNUNG: 15

20	15:39:56	8.58	40.69	59.6	22.180	23.626	22.188	21.660	49.10	31.54	0:14	0.00	0.358	0.237	8.4	96.44	92.05	0.00
21	15:40:16	8.57	38.59	59.6	22.180	23.607	22.186	21.660	48.74	31.53	0:12	0.00	0.350	0.236	8.1	96.47	92.10	0.00
22	15:40:36	8.57	37.42	59.5	22.180	23.599	22.153	21.659	49.09	31.54	0:12	0.00	0.350	0.234	8.1	96.21	92.12	0.00
23	15:40:56	8.57	36.30	59.6	22.176	23.593	22.118	21.659	49.62	31.56	0:13	0.00	0.364	0.234	8.5	95.95	92.15	0.00
24	15:41:16	8.57	35.20	59.9	22.145	23.593	22.111	21.659	48.26	31.52	0:17	0.00	0.349	0.229	7.9	96.07	92.33	0.00
25	15:41:36	8.57	34.18	59.8	22.109	23.593	22.111	21.659	47.57	31.50	0:19	0.00	0.345	0.230	7.8	96.28	92.53	0.00
26	15:41:56	8.57	33.15	59.6	22.102	23.593	22.110	21.658	48.15	31.52	0:18	0.00	0.358	0.227	8.2	96.31	92.55	0.00
27	15:42:16	8.59	32.15	59.6	22.102	23.593	22.110	21.645	49.26	31.55	0:18	0.00	0.357	0.233	8.3	96.32	92.45	0.00
28	15:42:36	8.59	31.17	59.6	22.102	23.592	22.110	21.617	48.38	31.52	0:17	0.00	0.341	0.226	7.7	96.32	92.22	0.00
29	15:42:56	8.59	30.26	59.5	22.102	23.592	22.110	21.588	48.84	31.54	0:14	0.00	0.352	0.234	8.2	96.32	91.98	0.00
30	15:43:16	8.59	29.35	59.6	22.102	23.592	22.110	21.583	49.01	31.54	0:13	0.00	0.349	0.230	8.0	96.32	91.93	0.00
31	15:43:36	8.59	28.49	59.5	22.102	23.592	22.110	21.582	48.74	31.54	0:15	0.00	0.357	0.233	8.3	96.32	91.92	0.00
32	15:43:56	8.59	27.65	59.6	22.102	23.592	22.110	21.582	48.45	31.52	0:13	0.00	0.352	0.230	8.1	96.32	91.92	0.00
33	15:44:16	8.59	26.82	59.5	22.102	23.592	22.110	21.582	48.55	31.53	0:12	0.00	0.353	0.228	8.1	96.32	91.93	0.00
34	15:44:36	8.59	26.02	59.4	22.100	23.592	22.110	21.582	48.72	31.53	0:13	0.00	0.358	0.241	8.5	96.32	91.93	0.00
35	15:44:56	8.59	25.26	59.6	22.084	23.592	22.110	21.582	48.02	31.51	0:13	0.00	0.347	0.234	8.0	96.42	92.02	0.00
36	15:45:16	8.59	24.50	59.5	22.046	23.592	22.109	21.582	48.63	31.53	0:15	0.00	0.352	0.230	8.1	96.64	92.24	0.00
37	15:45:36	8.59	23.79	59.5	22.026	23.592	22.093	21.582	47.98	31.51	0:19	0.00	0.350	0.234	8.1	96.61	92.35	0.00
38	15:45:56	8.60	23.11	59.6	22.024	23.592	22.069	21.582	48.09	31.51	0:19	0.00	0.356	0.231	8.2	96.42	92.36	0.00
39	15:46:16	8.57	22.43	59.5	22.024	23.592	22.056	21.582	48.18	31.51	0:18	0.00	0.352	0.234	8.1	96.31	92.36	0.00
40	15:46:36	8.59	21.77	59.5	22.024	23.592	22.043	21.582	46.02	31.44	0:18	0.00	0.356	0.234	8.3	96.20	92.36	0.00
41	15:46:56	8.58	21.15	59.6	22.024	23.592	22.034	21.575	47.14	31.48	0:18	0.00	0.348	0.219	7.7	96.12	92.30	0.00
42	15:47:16	8.61	20.54	59.5	22.024	23.592	22.034	21.557	47.69	31.50	0:16	0.00	0.358	0.225	8.2	96.11	92.15	0.00
43	15:47:36	8.60	19.93	59.6	22.024	23.592	22.033	21.541	47.90	31.51	0:16	0.00	0.358	0.226	8.2	96.11	92.02	0.00
44	15:47:56	8.62	19.34	59.5	22.024	23.592	22.033	21.534	47.93	31.51	0:15	0.00	0.343	0.230	7.8	96.11	91.96	0.00
45	15:48:16	8.60	18.78	59.5	22.024	23.592	22.033	21.521	48.10	31.51	0:16	0.00	0.349	0.227	7.9	96.11	91.85	0.00
46	15:48:36	8.60	18.22	59.5	22.023	23.592	22.033	21.509	48.17	31.52	0:12	0.00	0.349	0.223	7.9	96.11	91.75	0.00
47	15:48:56	8.59	17.68	59.5	22.017	23.592	22.033	21.504	48.09	31.51	0:13	0.00	0.346	0.228	7.9	96.15	91.75	0.00
48	15:49:16	8.61	17.16	60.1	21.994	23.592	22.033	21.504	47.15	31.48	0:13	0.00	0.347	0.228	7.9	96.28	91.88	0.00
49	15:49:36	8.60	16.67	59.6	21.969	23.592	22.033	21.504	47.19	31.48	0:18	0.00	0.350	0.223	7.9	96.43	92.02	0.00
50	15:49:56	8.60	16.17	59.5	21.950	23.592	22.033	21.504	46.94	31.47	0:19	0.00	0.345	0.234	7.9	96.54	92.12	0.00

MESSUNG BEENDET! ABSPEICHERN?

M

MITTELWERTBILDUNG UEBER DIE MESSWERTE 1 BIS 50

15:40:49	8.58	38.82	59.6	22.157	23.626	22.060	21.643	48.03	31.50	0:15	0.00	0.354	0.233	8.2	95.54	90.68	0.00
0:18:13	0.01	2.68	0.0	0.019	0.006	0.083	0.127	0.47	0.02	0.00	0.00	0.001	0.001	0.0	0.69	0.99	0.00

DRIFT UND BEREN FEHLER

0.07	-64.52	-0.1	-0.463	-0.140	0.290	0.867	1.30	0.08	0.02	0.00	-0.011	-0.011	-0.6	5.09	9.22	0.00
0.03	2.23	0.1	0.016	0.011	0.293	0.434	1.68	0.08	0.01	0.00	0.002	0.002	0.1	2.34	3.27	0.00

4. Diskussion der ersten Resultate

4.1 Zusammenfassung der durchgeführten Messungen

Die meisten Messungen wurden bei Zimmertemperatur (18 - 24°C) durchgeführt, einige wenige zusätzlich bei 4°C und 35°C. Wegen des nicht immer reproduzierbaren Wellenbildes (Tabelle 3.2) wurde versucht alle wesentlichen Parameter simultan zu messen. Die Verdunstungsrate ergab sich aus der relativen Feuchte und dem Gasdurchsatz (Weißer 1980), die Schubspannungsgeschwindigkeit konnte aus der ständig mitgemessenen Wassergeschwindigkeit in Kanalmitte bestimmt werden (Ilmberger 1980). Ebenso wurden die mittleren Neigungen und die Oberflächenvergrößerung berechnet (Tschiersch 1980). Jederzeit war die Aufnahme einer Zeitserie für ein Neigungsspektrum möglich. An eine Gasaustauschmessung wurde in der Regel eine Bestimmung des Wärmetransports im Wasser (Oberflächentemperaturerniedrigung) angeschlossen.

In Abb. 4.1 - 4.3 sind die gemessenen Transfargeschwindigkeiten für CO₂-Gasaustausch, Wärmetransfer im Wasser und Verdunstung zusammengefaßt. Bei gleicher Windgeschwindigkeit ergaben sich entsprechend der aufgetretenen Wellen unterschiedliche Austauschraten. Wie schon in Kapitel 3.1 erwähnt, hängen die auftretenden Wellen stark von der organischen Verschmutzung und damit der Filmbildung ab. Die 3 charakteristischen Wellenformen bei kleineren Windgeschwindigkeiten (bis 8 m/sec: glatt, Solitonen, d.h. umlaufende Wellenpakete; ein Teil der Wasseroberfläche bleibt glatt und Wellen, die die ganze Oberfläche bedecken) sind in den Abbildungen gekennzeichnet (Siehe auch Tabelle 3.2). Die Auswirkung von Oberflächenfilmen sieht man auch bei über 8 m/sec, wo die Wasseroberfläche immer ganz mit Wellen überzogen ist. Sind bis zu 8 m/sec keine Wellen aufgetreten, so ergeben sich über 8 m/sec deutlich geringe Gasaustauschraten (gestrichelte Linie in Abb. 4.1).

Teilt man die Wasserrinne durch einen Strand, so ergeben sich ab etwa 2,5 m/sec immer Wellen und entsprechend reproduzierbare Austauschraten. Das ist verständlich, da in diesem Fall Oberflächenfilme unter Windeinwirkung zum Strand driften. Bemerkenswert ist, daß in diesem Fall die Gasaustauschraten bis zu 40% größer sind als bei ungeteilter Wasserrinne (Abb. 4.1). Leider konnte mit eingebautem Strand keine Schubspannungsgeschwindigkeit gemessen werden.

Abb. 4.1 CO₂-Gasaustauschrate bei 18 - 22°C als Funktion der Windgeschwindigkeit (Flügelradgeschwindigkeit). Die unterschiedlichen Bedingungen sind in der Zeichnung angegeben. (siehe dazu auch Text)

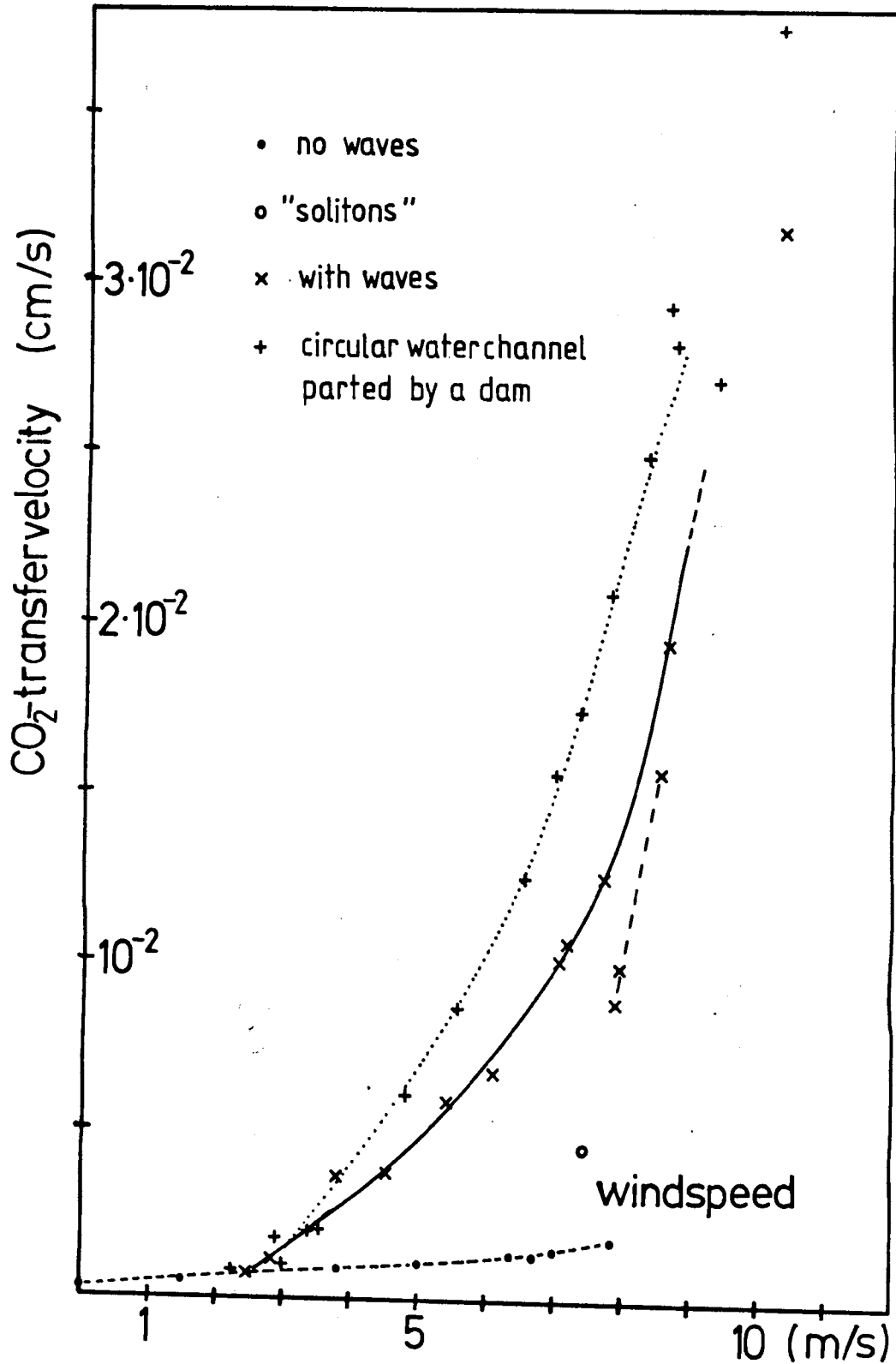


Abb. 4.2 Transfergeschwindigkeit für Wärme in Wasser bei 18 - 24°C als Funktion der Windgeschwindigkeit.

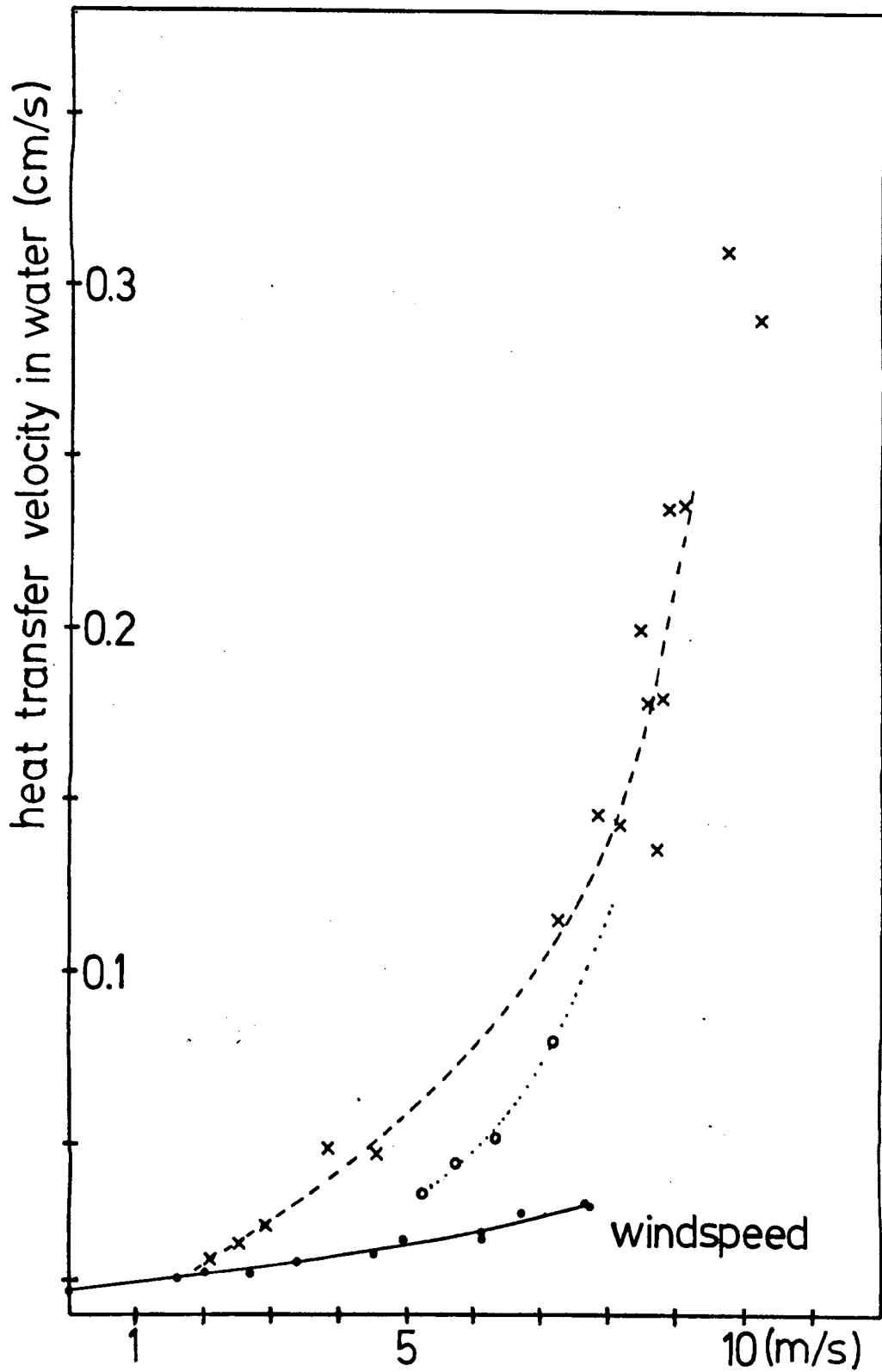
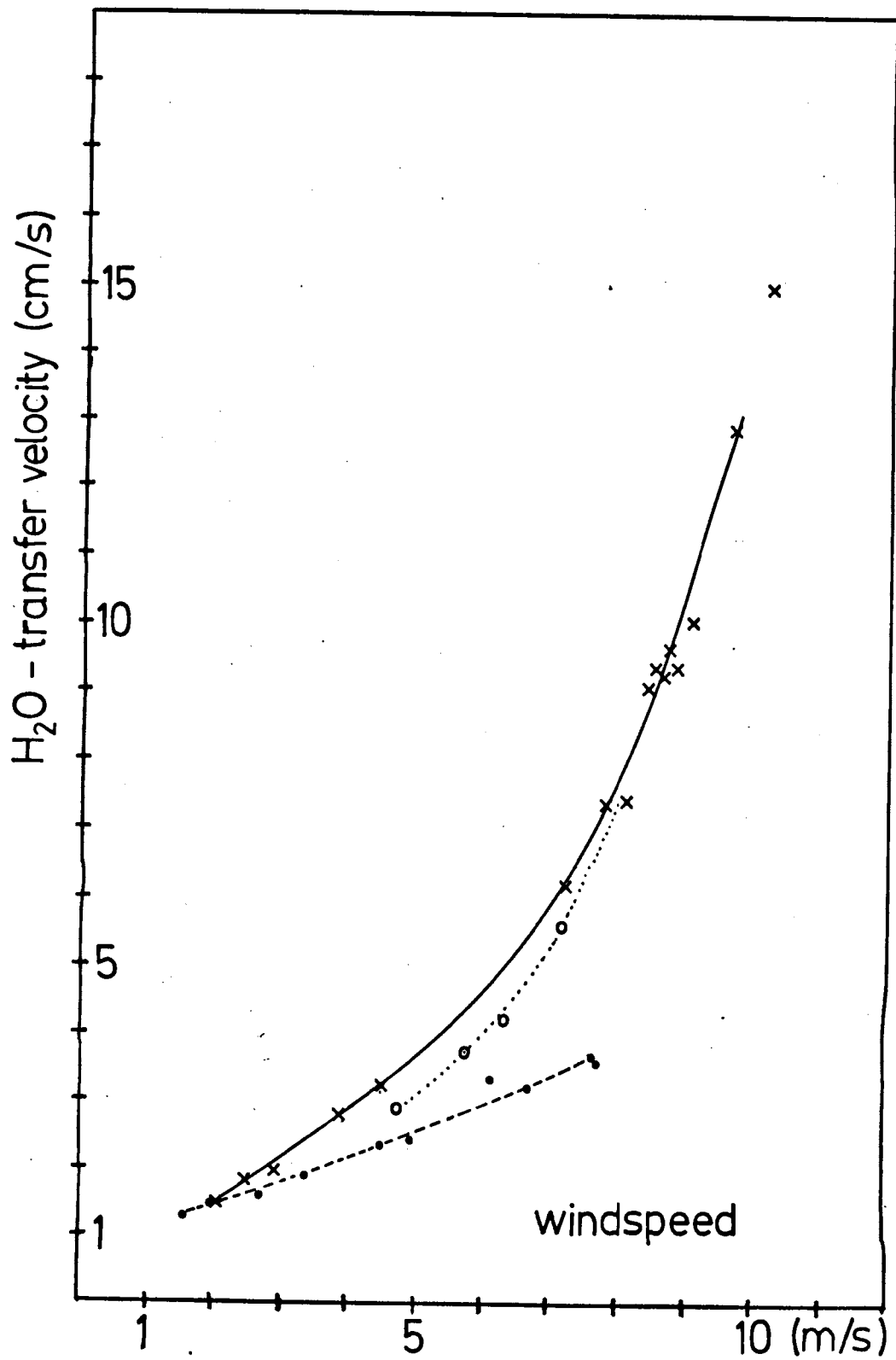


Abb. 4.3 Verdunstungsrate als Funktion der Windgeschwindigkeit (Flügelradgeschwindigkeit).



Im glatten Fall (keine Wellen auf der Wasseroberfläche) ergeben sich nur geringe Werte, die in etwa linear mit der Windgeschwindigkeit ansteigen. Die Wärmetransfergeschwindigkeit ist etwa einen Faktor 20 größer als die für CO_2 . Die Transfergeschwindigkeit für Wasserdampf bezieht sich trotz der kleinen Schmidtzahl ($Sc = 0.54$) nur auf die viskose Grenzschicht. Aus Profilmessungen der Wasserdampfkonzentration (Weißer 1980) sieht man, daß der Transferwiderstand oberhalb der Grenzschicht bis zur Meßhöhe dagegen zu vernachlässigen ist. Auffallend bei allen drei Austauschprozessen ist, daß sie bei Windstille nicht auf Null zurückgehen. Dann geschieht der Austausch durch Konvektion infolge

Typische Werte in unserem Kanal sind (50 l/min N_2 -Durchsatz)

Gasaustauschrate:	$0.25 \times 10^{-3} \text{ cm/sec}$ (20°C),
	$0.50 \times 10^{-3} \text{ cm/sec}$ (36°C)
Wärmetransfer im Wasser:	$6.6 \times 10^{-3} \text{ cm/sec}$ (20°C),
	$9.2 \times 10^{-3} \text{ cm/sec}$ (36°C)
Verdunstungsrate:	0.2 cm/sec (Vogt 1976)

Die ab etwa 7 m/sec Wind steil ansteigenden Austauschraten für alle 3 Größen resultieren aus der steil ansteigenden Schubspannungsgeschwindigkeit. Dieser steile Anstieg ist ein spezieller Effekt des ringförmigen Systems und tritt in linearen Kanälen nicht auf.

4.2 Abhängigkeit der Transfergeschwindigkeit von der Schubspannungsgeschwindigkeit u_*

In den nun folgenden Abb. 4.4 - 4.7, w gegen u_{*w} , lassen sich die gemessenen Werte mit der Theorie vergleichen. In den doppelt-logarithmischen Darstellungen sind das Deacon'sche Modell und das τ -Modell (gestrichelte Linie) eingezeichnet. Erst bei hohen Schmidtzahlen, also für den Gasaustausch, unterscheiden sich die beiden Modelle wesentlich.

Die gemessenen Gasaustauschraten (Abb. 4.4) im glatten Fall bestätigen das Deacon'sche Modell mit der aus Kontinuitätsüberlegungen resultierenden $Sc^{2/3}$ -Abhängigkeit. Zu kleineren u_* -Werten hin allerdings sieht man eine anwachsende Erhöhung der Austauschraten bedingt durch den zunehmenden Einfluß der Zentrifugalkräfte (Kapitel 3.2.1). Der Effekt zeigt sich bei allen Austauschgrößen.

Abb. 4.4 CO_2 -Gasaustauschrate bei 18 - 22°C ($Sc = 600$) als Funktion der Schubspannungsgeschwindigkeit im Wasser in doppeltlogarithmischer Darstellung. Die unterschiedlichen Bedingungen sind wie in Abb. 4.1 - 4.3 aufgeschlüsselt. Eingezeichnet sind auch die theoretischen Werte für eine glatte Wasseroberfläche nach Deacon (durchgezogene Linie) und dem τ -Modell (gestrichelte Linie).

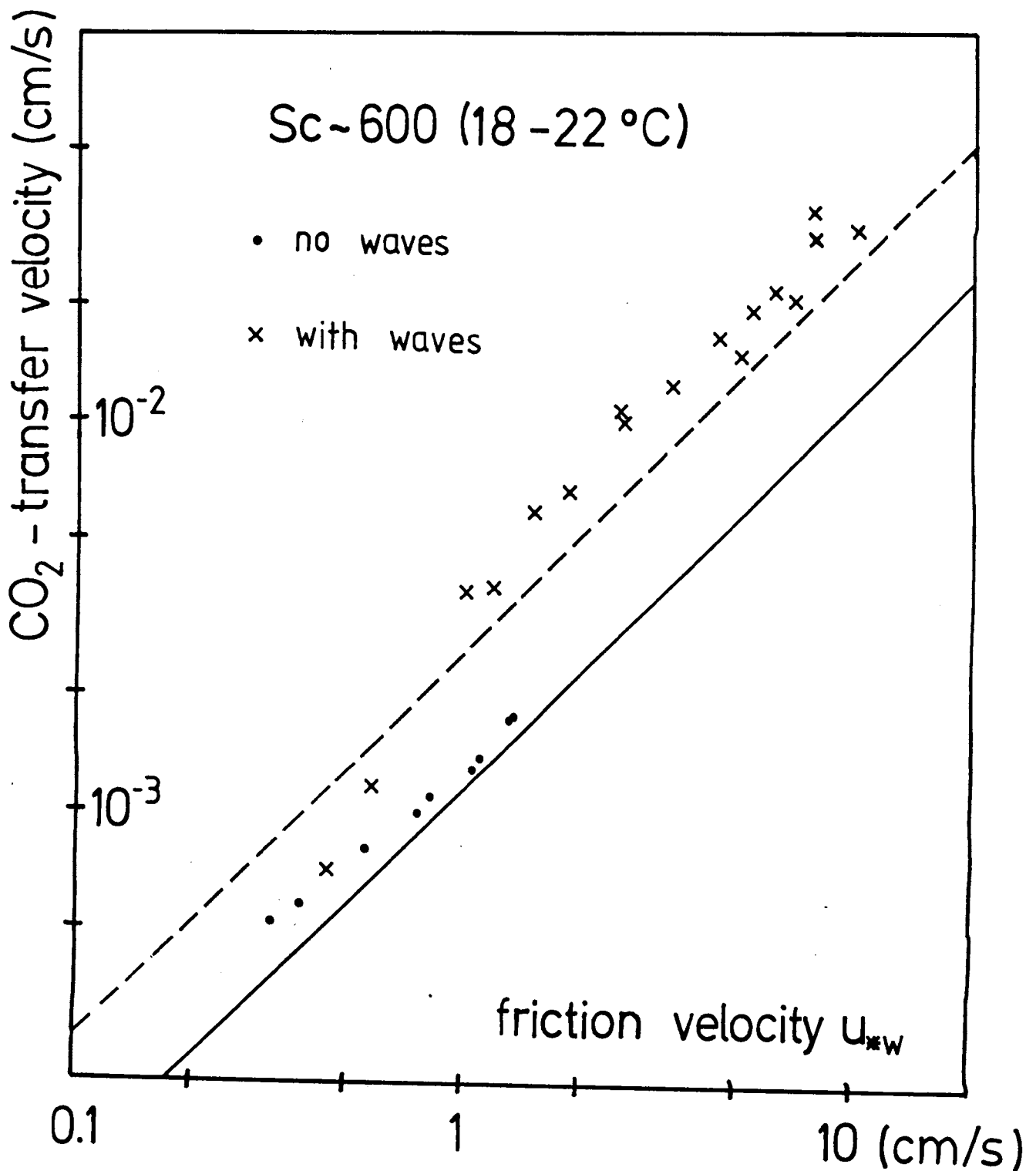


Abb. 4.5 Transfervgeschwindigkeit für Wärme in Wasser bei 18 - 24°C
($Sc = 7$) als Funktion der Schubspannungsgeschwindigkeit
im Wasser, sonst wie Abb. 4.4

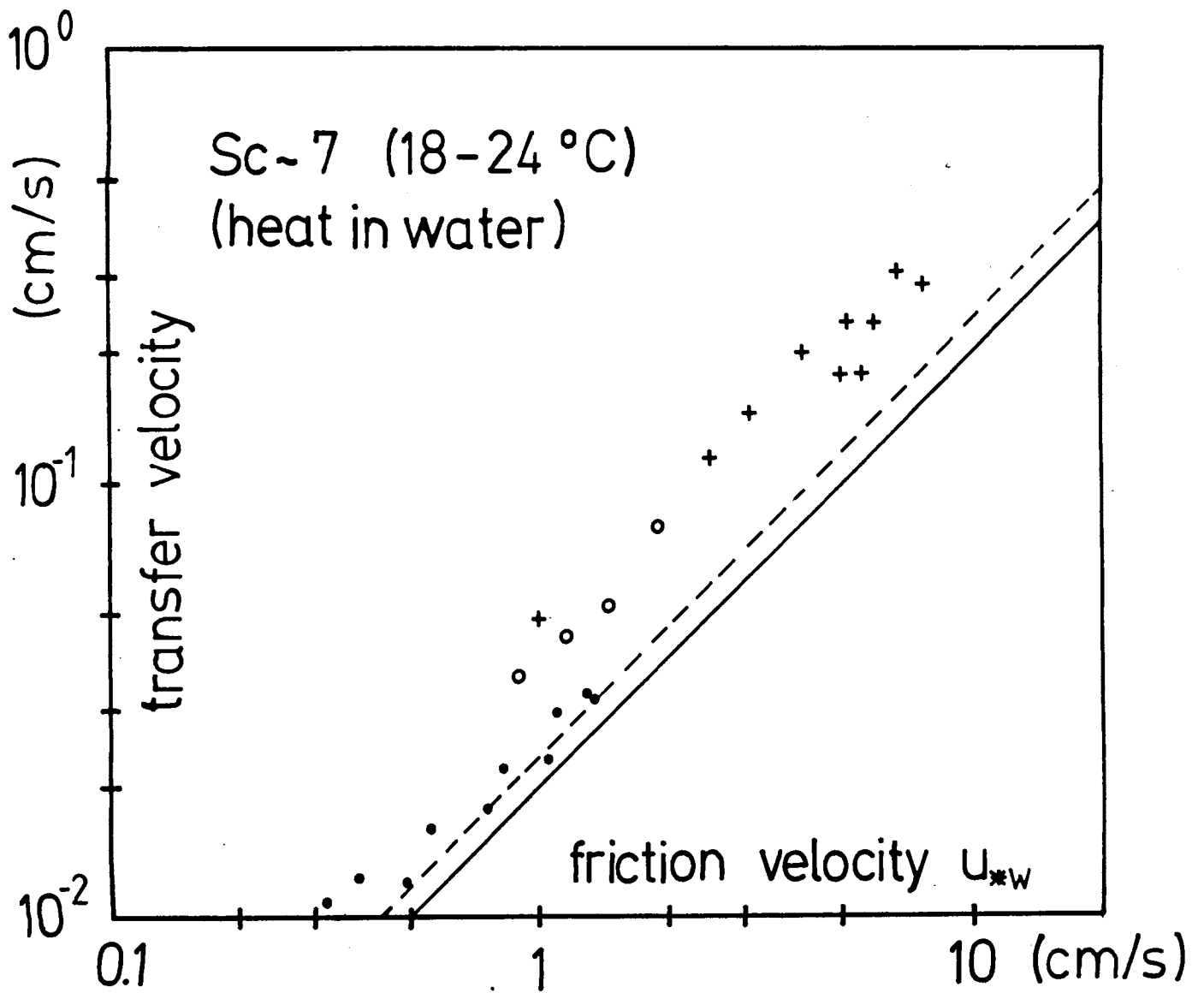
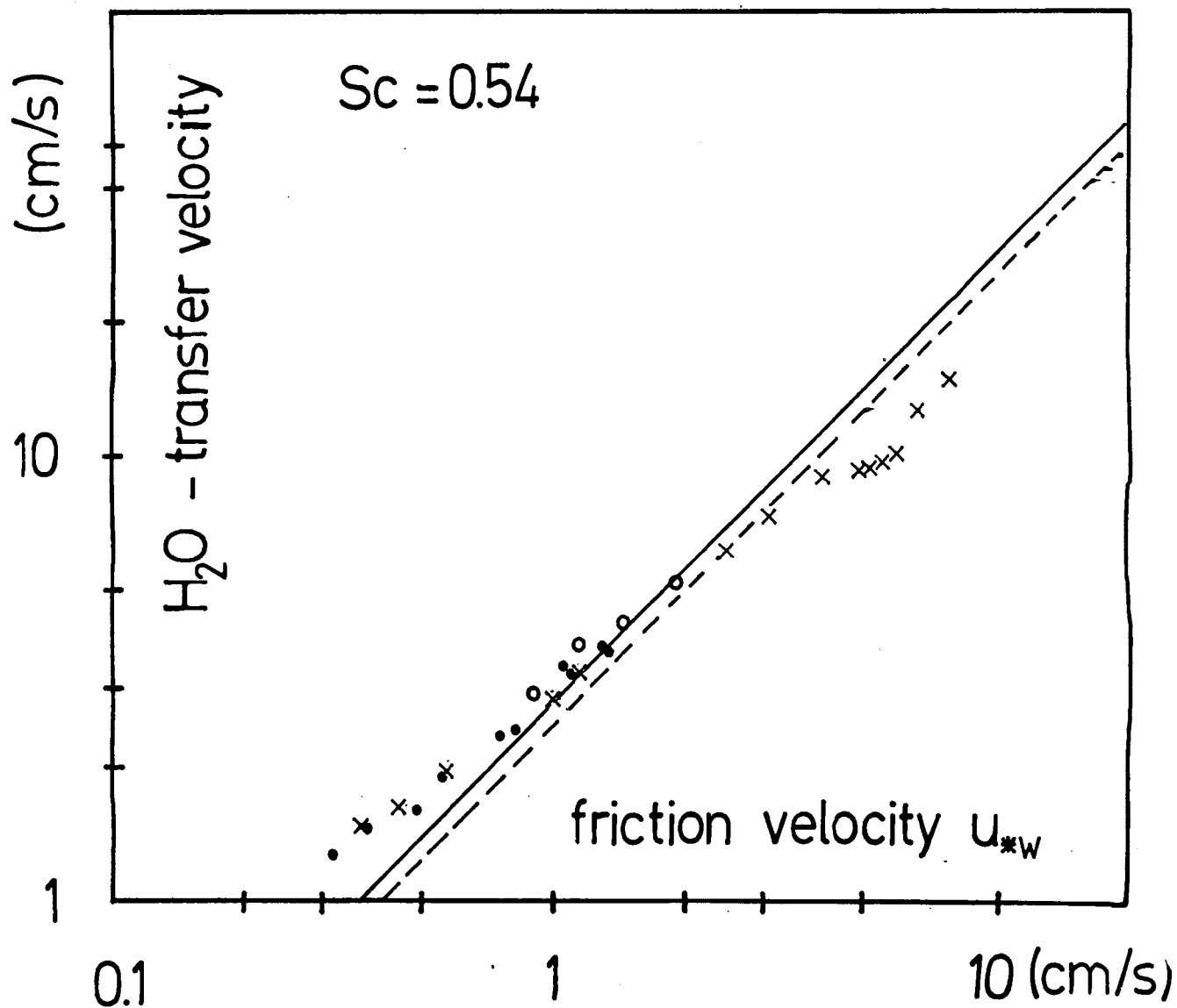


Abb. 4.6 Verdunstungsrate ($Sc = 0.54$) als Funktion der Schubspannungsgeschwindigkeit im Wasser; sonst wie Abb.4.4.



Die gemessenen Erhöhungen bei kleiner Schubspannungsgeschwindigkeit ($u_* \approx 0.4$ cm/sec) sind für alle 3 Transfargeschwindigkeiten etwa gleich ($\sim 30 - 50\%$) und bestätigen damit die Abschätzungen über den Einfluß der Zentrifugalkräfte aus Kapitel 3.2.1. Leider liegen noch keine Messungen der Oberflächengeschwindigkeiten vor, um auch die Erhöhung der Impulstransfargeschwindigkeit bestimmen zu können (Kapitel 3.2.3.1).

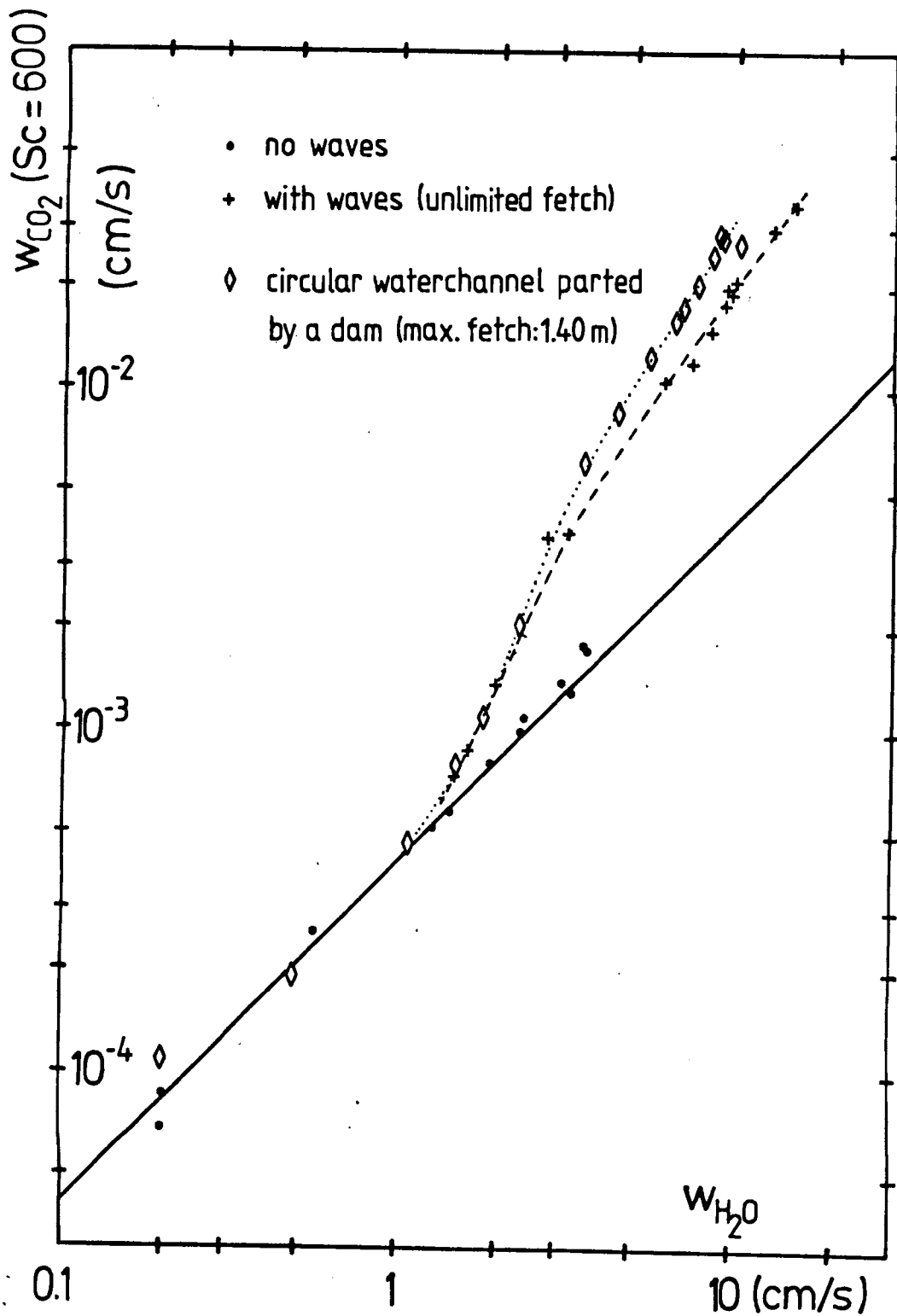
Sobald Wellen auftreten, erhöhen sich die wasserseitig kontrollierten Austauschraten (Gasaustausch und Oberflächentemperaturerniedrigung; Abb. 4.4 und 4.5) auch relativ zu u_* . Nach einem Übergangsbereich, der beim Gasaustausch besonders gut zu sehen ist, stellt sich in etwa eine konstante Überhöhung ein. Für den Gasaustausch beträgt sie etwa einen Faktor 3, für den Wärmetransport nur etwa einen Faktor 2.

Ganz anders sind die Verhältnisse luftseitig für die Verdunstungsrate (Abb. 4.6). Sie liegt bei hohen Schubspannungsgeschwindigkeiten und damit rauher Wasseroberfläche um bis zu 50% unter den theoretischen Werten für die glatte Wasseroberfläche.

Die Erniedrigung ist geringer, als sie in linearen Wind-Wasser-Kanälen gefunden wird. Dort ergeben sich bis zu einem Faktor 2 - 3 geringe Transfargeschwindigkeiten gegenüber der glatten Wasseroberfläche (Liu, Katsaros, Businger 1979). Offensichtlich gleichen im ringförmigen Wind-Wasser-Kanal die Sekundärströmungen in der Grenzschicht die Erniedrigung zum Teil aus.

Die gute Korrelation zwischen Verdunstungsrate und Schubspannungsgeschwindigkeit - unabhängig von den speziellen Bedingungen - ermöglicht auch ohne die Messung der Schubspannungsgeschwindigkeit einen direkten Vergleich der Gasaustauschraten bei begrenztem und unbegrenztem Fetch. Abb. 4.7 zeigt die Gasaustauschrate als Funktion der Verdunstungsrate. Die ausgezeichnete Übereinstimmung der gemessenen Werte mit der Deacon'schen Theorie auch bei kleinen Werten illustriert noch einmal, wie ähnlich der Einfluß der Zentrifugalkräfte in beiden Grenzschichten ist. Die Erhöhung der Gasaustauschrate durch Wellen sind in dieser Darstellung natürlich größer. Für den begrenzten Fetch, d.h. sich aufbauendes Wellenfeld sind sie bis zu 50% größer. Der generelle

Abb. 4.7 Transfergeschwindigkeit für CO_2 als Funktion der Verdunstungsrate für stationäres Wellenfeld bei unendlichem Fetch und sich aufbauendes Wellenfeld (ringförmige Wasserrinne geteilt durch einen Strand) bei begrenztem Fetch. Theoretische Beziehung für glatte Wasseroberfläche wurde nach Deacon berechnet (Formel 2.58).



Verlauf der Gasaustauschrate ist aber ansonsten für sich aufbauendes und stationäres Wellenfeld gleich.

4.3 Schmidtzahlabhängigkeit des wasserseitigen Stoffaustausches

Die Bestimmung der Abhängigkeit des Austausch von der Schmidtzahl wurde durch direkten Vergleich des Wärme- und Gastransfers unter gleichen Bedingungen berechnet (Kapitel 3.2.3.3). Die berechneten Exponenten zeigen Abb. 4.8 und 4.9 als Funktion von u_* bzw. der mittleren quadratischen Neigung.

Im glatten Fall erhält man Exponenten zwischen 0.66 und 0.72. Die $2/3$ -Abhängigkeit ist damit gut bestätigt. Für freie Konvektion bei Windstille steigt der Exponent sogar leicht an ($n = 0.73$), so kann es gut sein, daß für diesen Fall sogar eine $3/4$ -Abhängigkeit gilt, die allerdings wegen des Meßfehlers (± 0.03) noch nicht signifikant bewiesen ist.

Mit zunehmendem Einfluß der Wellen nimmt der Exponent stetig auf 0.5 ab. Dabei sind die Streuungen in Abb. 4.8 in der Auftragung gegen u_* wegen der verschiedenen möglichen Wellenformationen größer. In Abb. 4.9 sind auch einige Messungen für 35°C eingetragen. Es fällt auf, daß bei kleinerer Schmidtzahl für den Gasaustausch ($Sc = 300$) bei dieser Temperatur der Umschlag des Exponenten nach 0.5 schon bei etwas kleineren Neigungen einsetzt.

Der Versuch, über die Temperaturabhängigkeit des Gasaustausches die Schmidtzahlabhängigkeit zu bestimmen (Kapitel 3.2.3.1), ist bis jetzt gescheitert. Die Temperaturabhängigkeit des Einflusses der Zentrifugalkräfte, konnte wegen fehlender Oberflächengeschwindigkeitsmessungen noch nicht korrigiert werden (siehe auch Jähne und Münnich 1979).

Sehr auffallend ist die Tatsache, daß unter dem Einfluß der Wellen die Temperaturabhängigkeit des Gasaustausches offensichtlich wesentlich geringer ist (Siehe vorläufige Daten in Jähne, Münnich und Siegenthaler 1979). Nach den Messungen von Tschiersch (1980) kann man davon ausgehen, daß das Wellenspektrum in unserem Wind-Wasser-Kanal temperaturabhängig ist. Eine Abschätzung ist

Abb. 4.8 Exponent der Schmidtzahlabhängigkeit, bestimmt durch Vergleich von Wärmetransfer und Gasaustausch als Funktion der Schubspannungsgeschwindigkeit.

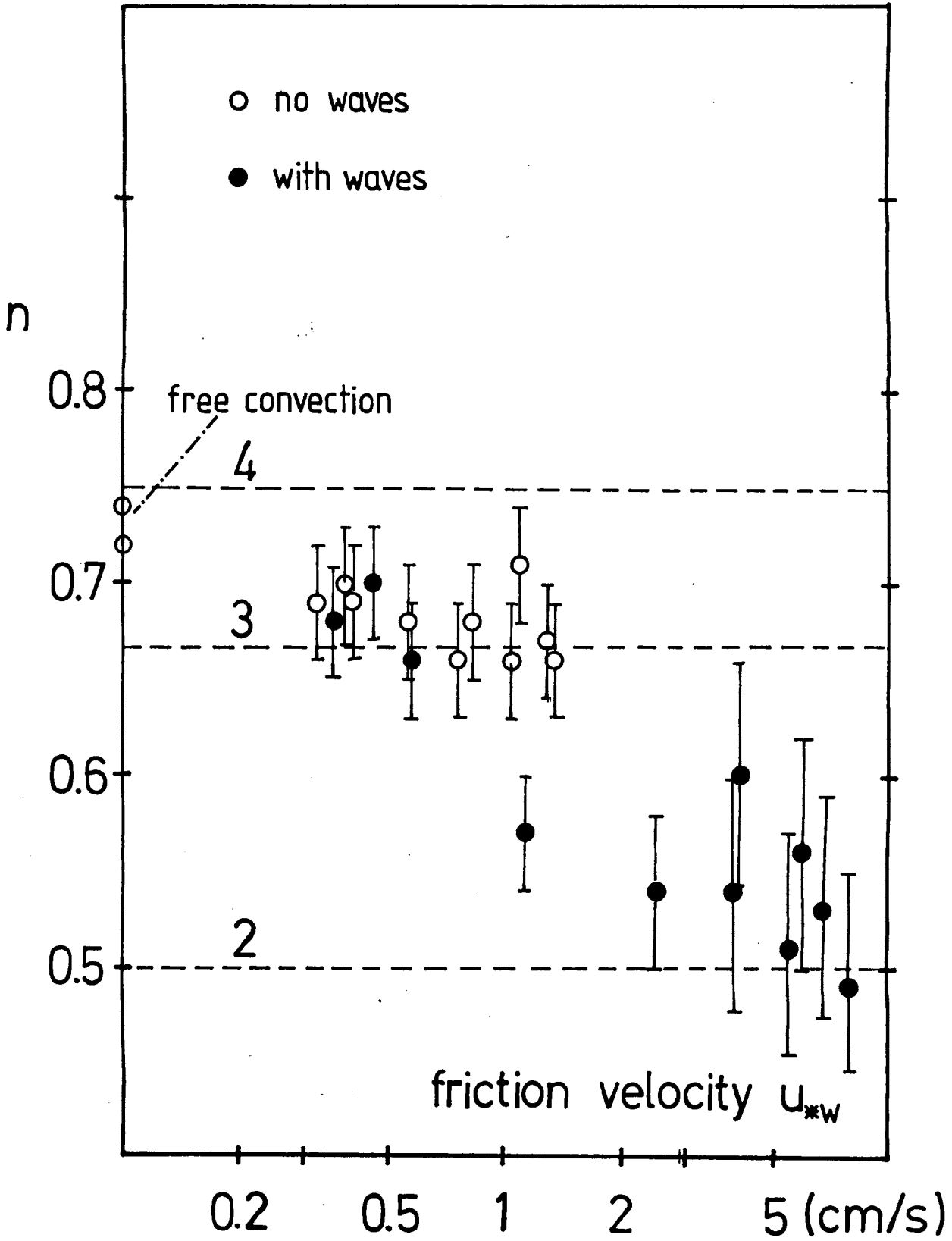


Abb. 4.9 Exponent der Schmidtzahlabhängigkeit als Funktion der mittleren quadratischen Neigung

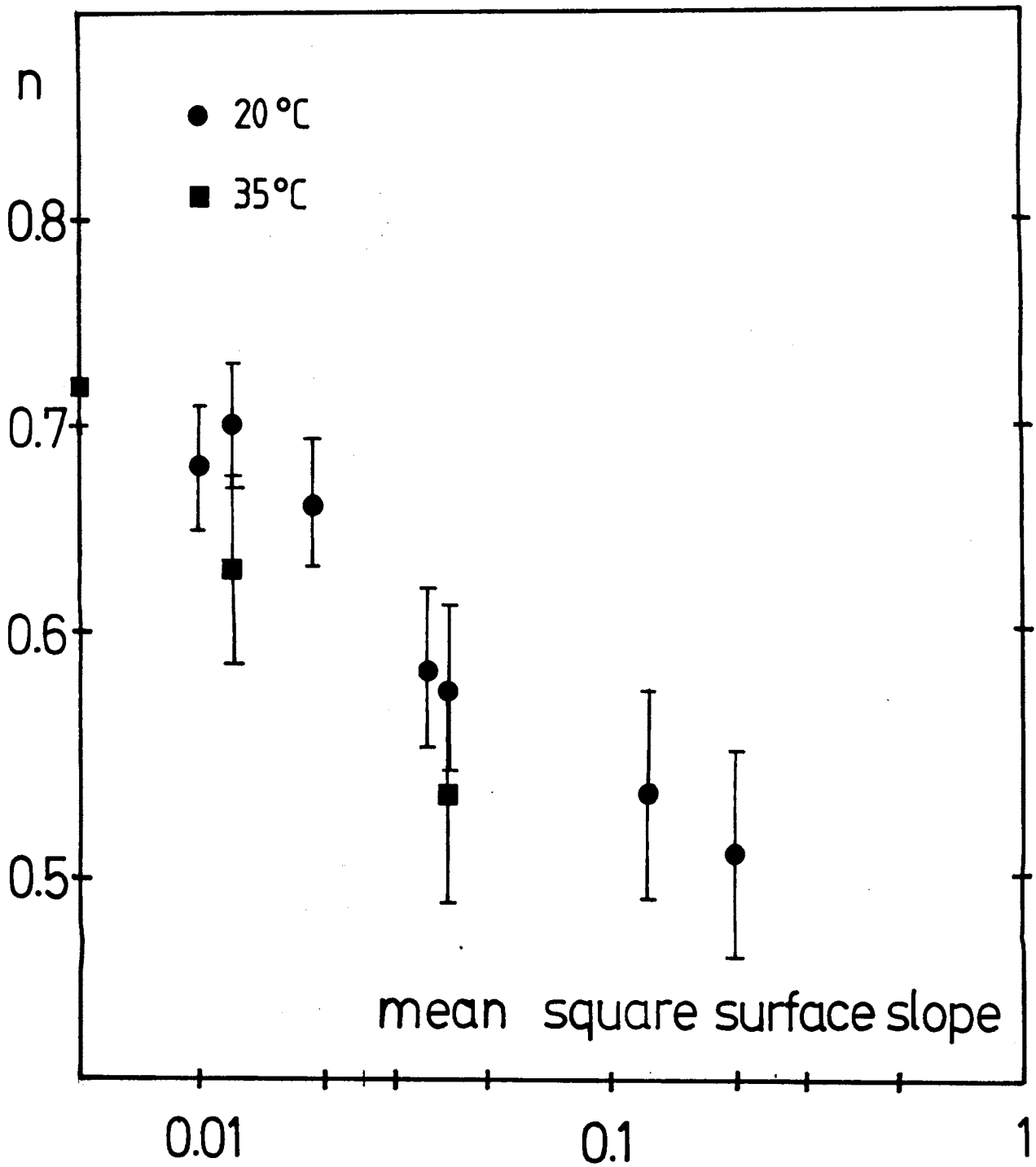
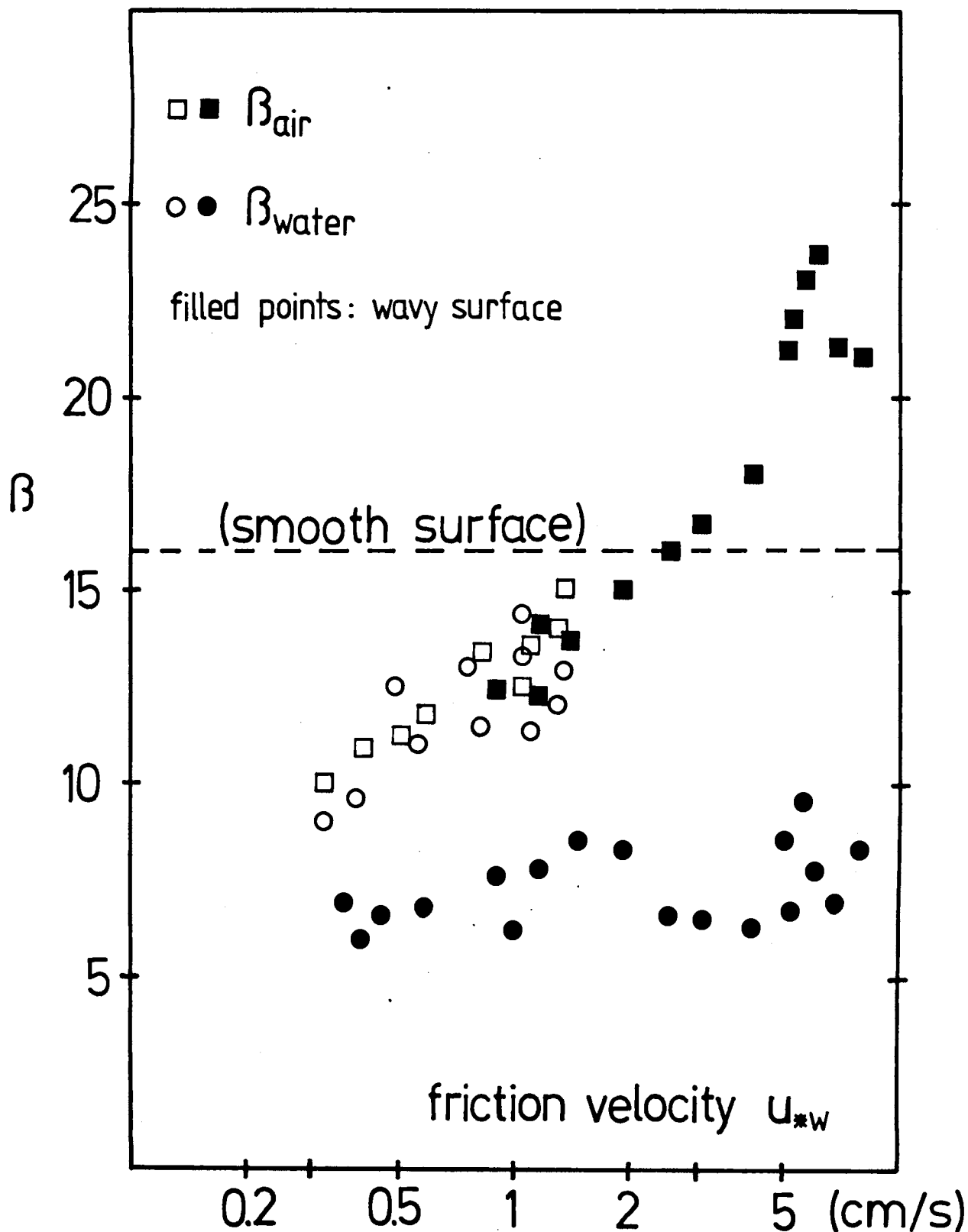


Abb. 4.10 Dimensionsloser Impulstransferwiderstand (Konstante in der Gleichung für dimensionslosen Transferwiderstand) für die luftseitige und wasserseitige viskose Grenzschicht. Eingezeichnet sind die Meßwerte für den ringförmigen Kanal und der theoretische Wert für eine glatte Wasseroberfläche.



aber trotzdem noch nicht möglich, da das Wellenbild - das wegen des gelegentlichen Auftretens von Oberflächenfilmen nicht immer reproduzierbar ist - bei den früheren Messungen noch nicht mitgemessen werden konnte.

4.4 Diskussion des Einflusses der Wellen

Die Wellen auf der Wasseroberfläche greifen gravierend in den Stoffaustausch durch die wasserseitige Grenzschicht ein. Sie bewirken neben einer allgemeinen Erhöhung des Austausches auch die Änderung der Schmidtzahlabhängigkeit des Gasaustausches von $Sc^{2/3}$ auf etwa $Sc^{1/2}$. Der Austausch für Stoffe mit hoher Schmidtzahl erhöht sich dadurch zusätzlich.

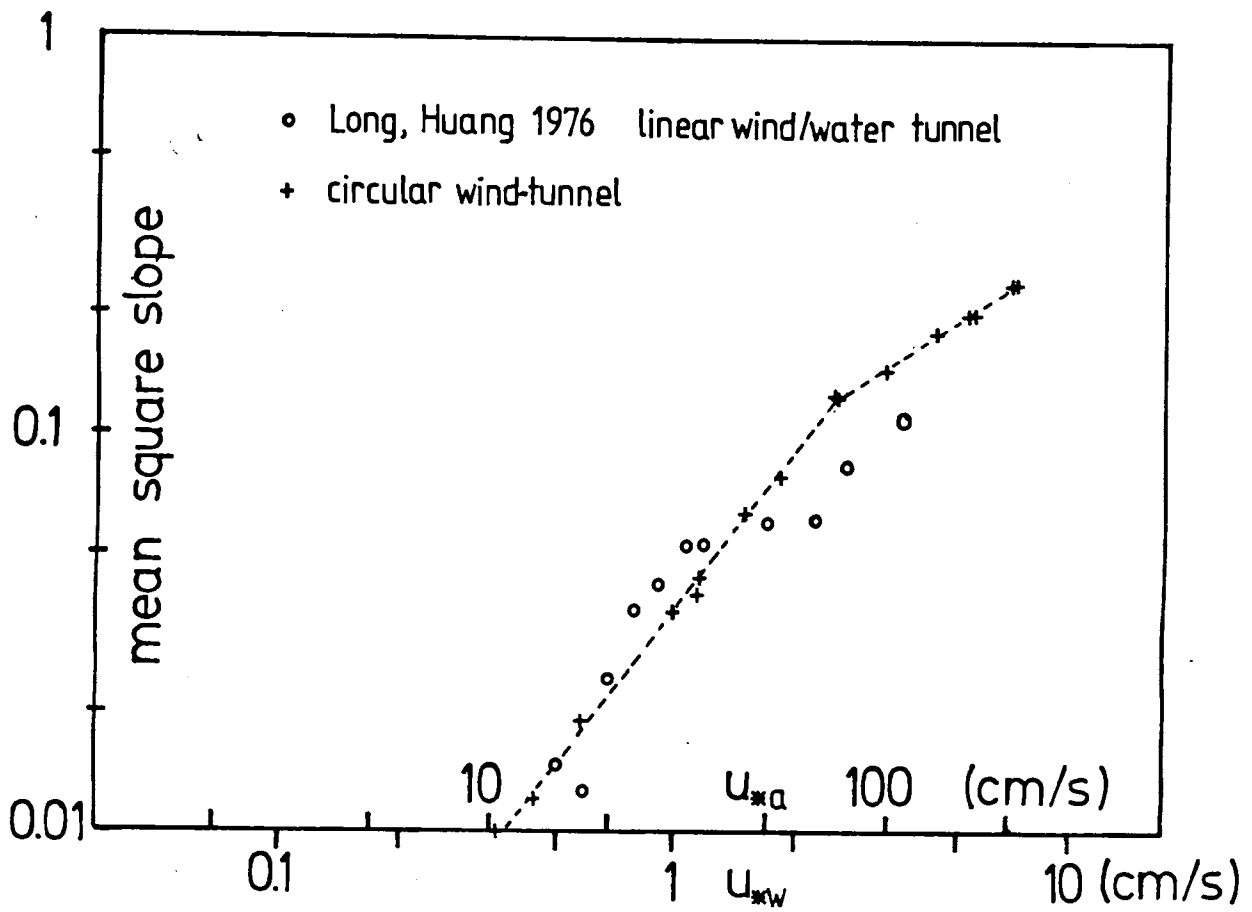
Weiterhin fällt die starke Assymetrie des Effektes auf. Die Austauschprozesse in der luftseitigen Grenzschicht werden zumindest für hohe Rauigkeiten erniedrigt (siehe auch Liu, Katsaros, Businger 1979), während sich in der wasserseitigen Grenzschicht die starke Erhöhung zeigt. Zur Illustration ist in Abb. 4.10 dazu die universelle Konstante β der Transfergleichung (= dimensionsloser Impulstransferwiderstand) für Luft und Wasser dargestellt, berechnet aus der Verdunstungsrate bzw. des Wärmetransfers mit

$$\beta = \frac{\tau}{Sc^{0.61}} = \frac{u_* w}{W \cdot Sc^{0.61}} \quad \text{nach (2.58a)}$$

Im wellenfreien Fall ist β für die luftseitige und wasserseitige Grenzschicht gleich. Wegen des schon diskutierten Einflusses der Zentrifugalkräfte erreicht β erst für höhere u_* -Werte den theoretischen Wert für eine glatte Wasseroberfläche. Die Erhöhung der wasserseitigen Austauschrate (Erniedrigung von β) gegenüber dem glatten Fall mit dem Auftreten von Kapillarwellen um bis zu einem Faktor 2 läßt sich nicht durch Grenzschichtdickenvariation erklären (Kapitel 2.6.3). Die maximale mittlere quadratische Neigung von 0.24 (Abb. 4.11) würde nur eine 50% Erhöhung ergeben (Gleichung 2.60). Aber schon bei $u_* \sim 2$ cm/sec mit einer Neigung von nur 0.1 hat man die doppelte Austauschrate unter dem Einfluß von Wellen.

Unerklärt bleibt auch die Änderung der Schmidtzahlabhängigkeit des Transports durch die Wellen mit diesem Modell. Sie deutet an,

Abb. 4.11 Mittlere quadratische Neigung der Wellen (bei sauberstem Wasser) als Funktion der Schubspannungsgeschwindigkeit. Zum Vergleich sind Werte aus einem linearen Wind-Wasser-Kanal eingezeichnet.



daß sich unter dem Einfluß der Wellen ein ganz neuer turbulenter Transportmechanismus einstellt. Von der Luftseite aus gesehen wirken die Wellen wegen der gegenüber den Luftgeschwindigkeiten geringen Wassergeschwindigkeiten im wesentlichen als feste Wand, wenn sie auch unter Windeinfluß entstehen und sich diesem anpassen. Die Fluktuationen in der Grenzschicht sind noch wesentlich größer als die Wellenbewegung und zudem ist ihre Lebensdauer $\tau = \beta^2 \frac{y}{u_*^2}$ zu gering, als daß die Wellenbewegung wirksam werden könnte (Kapitel 2.6.3). Diese Gedanken bestätigen auch die Messungen von Möller und Schuhmann (1970), die auch über einer Wasseroberfläche mit Wellen bei der Aerosoldeposition die $Sc^{2/3}$ -Abhängigkeit bestätigt finden. Somit dürfte der Ansatz, die Wellen im Wasser lediglich als Rauigkeiten zu betrachten, wie man dies auf der Luftseite mit Erfolg tun kann (Liu, Katsaros, Businger 1979) noch nicht das Wesentliche des Einflusses der Wellen auf den wasserseitigen Transport erfassen. Kondo (1976) hat diesen Ansatz versucht, ihm lagen aber nur die Gasaustauschdaten von Kanwisher (1963) zur Überprüfung seiner Annahmen vor.

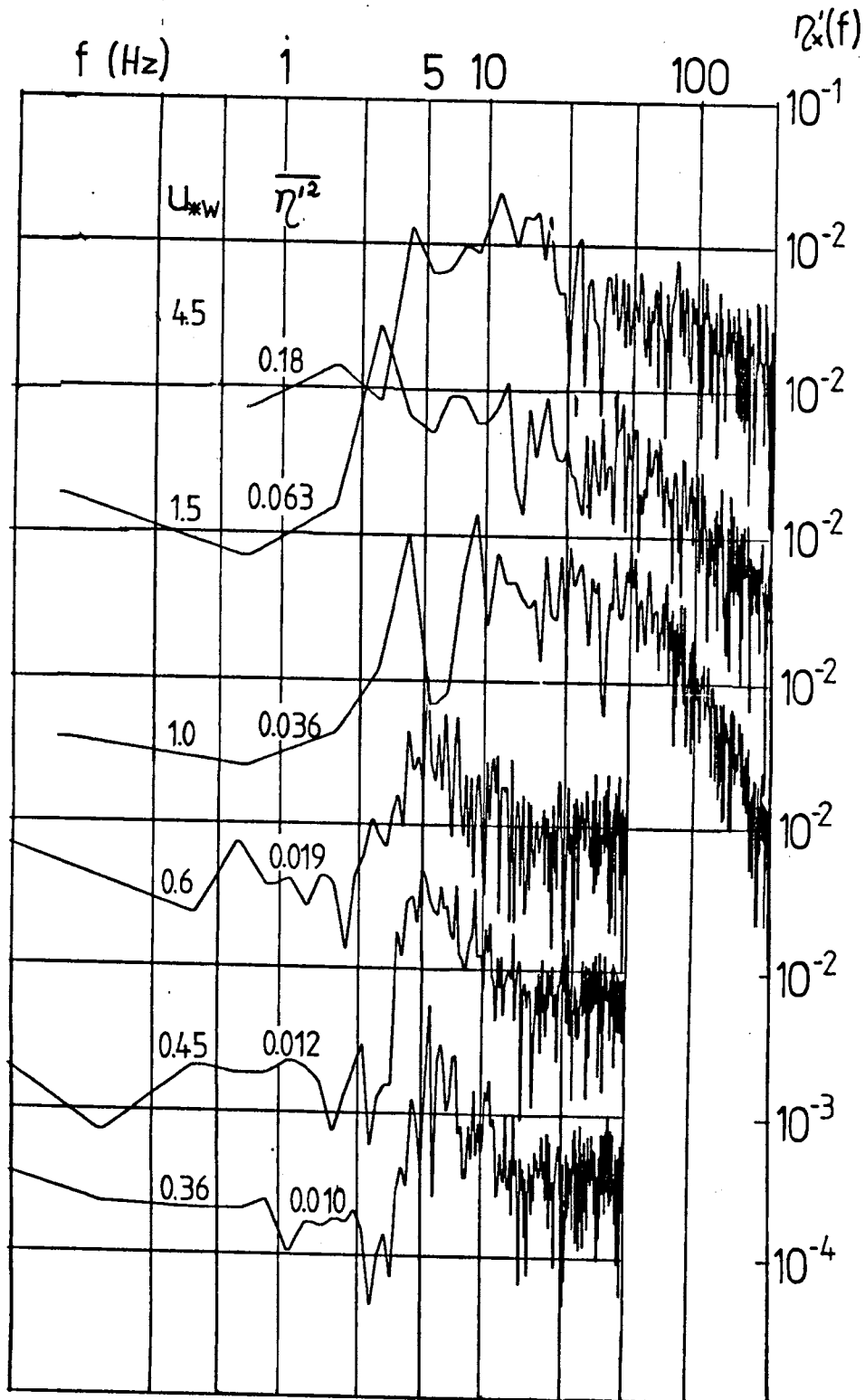
4.5 Vergleich mit anderen Laborexperimenten

Abb. 4.13. zeigt in einer doppeltlogarithmischen Darstellung die Gasaustauschraten verschiedener Autoren, korrigiert mit der $Sc^{1/2}$ -Abhängigkeit auf $Sc = 600$ (CO_2 bei $20^\circ C$), als Funktion von u_* . Die Messungen von Liss (1979) (O_2) und Merlivat (1979) (Ar) wurden beide am kleinen Wind-Wasser-Kanal des IMST durchgeführt. Die Wassertiefe beträgt 0.3 m, die Wasserrinne ist 8 m lang und 0.6 m breit. Etwas größer ist der Kanal des SFB Meeresforschung Hamburg (Broecker, Petermann, Siems): 18 m lang, 0.5 m tief, 1 m breit.

Diese Messungen wurden ebenfalls mit CO_2 durchgeführt. Die frühen Messungen von Liss (1973) wurden an einem kleinen Kanal durchgeführt (4,5 m lang, 0.3 m breit, Wassertiefe 0.1 m).

Es ist erstaunlich, wie ähnlich die Resultate an den verschiedenen Kanälen sind. Alle bis auf Liss (1973) zeigen mit dem Aufkommen von Kapillarwellen bei $u_* \sim 10$ cm/sec ein starkes Ansteigen des Gasaustausches mit u_*^2 bis u_*^3 . Bei einer Schubspannungsgeschwindigkeit von etwa 30 cm/sec wird offensichtlich eine Sätti-

Abb. 4.12 Neigungsspektren in doppeltlogarithmischer Auftragung für verschiedene Schubspannungsgeschwindigkeiten. Die zugehörigen mittleren quadratischen Neigungen sind ebenfalls vermerkt. Die Aufnahmezeiten betragen 500 bzw. 100 Hz. Zur näheren Interpretation der Spektren siehe Tschiersch (1980).



gung erreicht; der Gasaustausch steigt nicht viel steiler als mit u_{*a} an. In den beiden großen Kanälen wird eine Überhöhung um bis zu einem Faktor 10 über den glatten Fall gefunden. Das ist etwa ein Faktor 2,3 mehr als in unserem ringförmigen Wind-Wasser-Kanal. Leider gibt es keine Neigungsspektren oder mittlere Neigungen für die beiden linearen Kanäle um diese Diskrepanz eventuell damit erklären zu können.

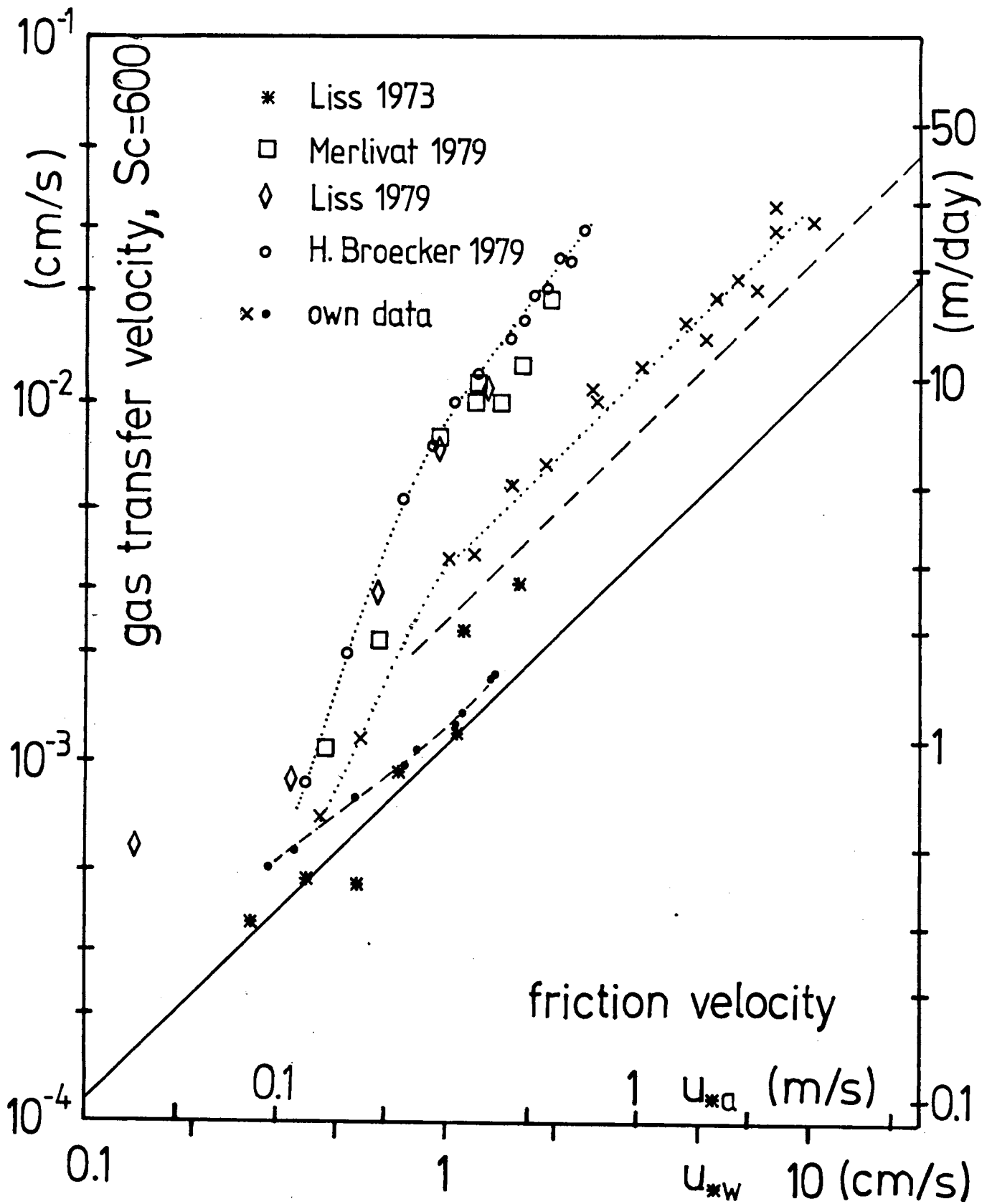
Der Unterschied der Raten ist aber nicht so groß, wie es aus Abb. 4.13 erscheint. Die Gasaustauschraten bei begrenztem Fetch in unserem Kanal (Abb. 4.7) liegen um 50% über denen mit stationärem Wellenfeld bei unendlichem Fetch. Damit liegen die Gasaustauschraten, die an den großen Windkanälen gemessen wurden nur noch 50% höher als die in unserem Kanal bei ähnlichen Bedingungen.

4.6 Ausblick

Die Ähnlichkeit der Gasaustauschraten, gemessen in den verschiedensten Wind-Wasser-Kanälen, ist sehr ermutigend und unterstreicht die Chance, in absehbarer Zeit ^{eine} vollständige Parametrisierung des Gasaustausches zu gewinnen, die sich auch auf die Ozeane anwenden läßt. Mit den jetzigen Daten läßt sich schon folgendes sagen. Ab einer Schubspannungsgeschwindigkeit u_{*a} von 10 cm macht sich der Einfluß der Kapillarwellen bemerkbar und die Gasaustauschraten steigt mit u_{*a}^2 bis u_{*a}^3 an bis zu $u_{*a} = 30$ cm (~ 8 m/sec Wind in 10 m Höhe bei neutraler Schichtung). In diesem Bereich ändert sich die Schmidtzahlabhängigkeit des Gasaustausches auf $r \sim Sc^{1/2}$. Bei höherem Wind steigt der Gasaustausch etwa nur noch proportional mit u_{*a} an. Zusätzliche Erhöhungen durch Bläschen sind noch nicht berücksichtigt. Nach Kapitel 2.7 kann man davon ausgehen, daß man in jedem Fall das Zusammenwirken von turbulentem Transport und chemischer Reaktion mit genügender Genauigkeit mit dem τ -Modell berechnen kann.

Eine ganze Reihe von Fragen sind noch offen: Ein Teil der Erhöhung des Gasaustausches erklärt sich durch die Änderung der Schmidtzahlabhängigkeit (\sim Faktor 2). Sie sollte wegen ihrer Wichtigkeit dringend mit anderen Methoden überprüft werden (Kapitel 3.2.3), denn sie deutet an, daß sich durch die Wellen eine völlig andere Struktur der oberflächennahen Turbulenz eingestellt hat.

Abb. 4.13 Vergleich der neueren Laborexperimente zum Gasaustausch. Die Gasaustauschraten wurden mit Hilfe der $Sc^{1/2}$ -Abhängigkeit auf $Sc = 600$ (CO_2 bei $20^\circ C$) korrigiert.



Die Kontinuitätsbetrachtungen, die eine $2/3$ -Abhängigkeit fordern; müssen nicht im Widerspruch stehen mit der gefundenen $1/2$ -Abhängigkeit, denn die $2/3$ -Abhängigkeit kann sich nur zu höheren Schmidtzahlen verschoben haben, indem die vertikale Turbulenz schon näher an der Oberfläche linear ansteigt.

Zwei Effekte könnten die Erhöhung der Turbulenz an der Grenzfläche erklären. Zum einen könnte den Wellen gelingen einen Teil der viel größeren Oberflächenparallelen Turbulenz in vertikale "umzulenken". Während eine stationäre Welle wegen der geschlossenen Kreisbahnen selbst nicht transportieren kann, tun dies aber gedämpfte oder anwachsende Wellen. Wegen der starken nichtlinearen Wechselwirkung der Wellen untereinander und der statistischen Natur des Wellenfeldes hat man eine ständige Variation auch in dem quasi-stationären Wellenfeld bei unendlichem Fetch, die Transport bewirken könnte.

Letztere Idee wird stark unterstützt durch die gefundene Fetch-abhängigkeit des Gasaustausches. In dem sich aufbauenden Wellenfeld sich trotz etwa gleicher mittlerer Neigung (Tschiersch 1980) bis zu 50% höhere Gasaustauschraten gefunden worden. Die einfach zu messende mittlere quadratische Neigung als Maß für die Nichtlinearität der Wellen könnte sich dann gut zur Parametrisierung eignen. Denn auch für alle denkbaren Einflüsse der Wellen auf die Austauschprozesse können nur hochfrequente Wellen wirksam sein (nach den Abschätzungen von Kapitel 2.6.3).

Die Neigungsspektren zeigen (Abb 4.12), daß die Neigung zum größten Teil in diesem hochfrequenten Teil des Spektrums liegen, woraus die Nützlichkeit der mittleren Neigung resultiert.

Mit dem im Bau befindlichen großen ringförmigen Wind-Wasser-Kanal wird bald ein System mit geringerem Einfluß der Zentrifugalkräfte zur Verfügung stehen, der insbesondere vergleichendes Studium des Gasaustausches in sich aufbauendem Wellenfeld mit größerem Fetch ($\sim 11\text{m}$, eingebauter Strand) und stationärem Wellenfeld ermöglicht.

LITERATURVERZEICHNIS

- BAIRD, M.H.I., J.F. DAVIDSON 1962. Annular jets II; gas absorption. Chem. Eng. Science 17, 473 - 480
- BOLIN, B. 1960. On the exchange of carbon dioxide between atmosphere and the sea. Tellus 12, 274 - 281
- BRDECKER, W.S. and T.H. PENG 1974. Gas exchange rates between air and sea. Tellus 26, 22
- BROECKER, H.C., J. PETERMANN and W. SIEMS. 1979. The influence of wind on CO₂-exchange in a wind-wave tunnel, including the effects of monolayers. J. Marine Res. 36, 595 - 610
- BRUTSAERT, W. 1965. A model for evaporation as a molecular diffusion process into a turbulent atmosphere. J. Geoph. Res. 70, 5017 - 5024
- COANTIC, M. 1966. Contribution a l'étude de la structure de la turbulence dans une conduite de section circulaire. Thesis Université d'Aix-Marseille
- COANTIC, M. 1978. Coupled energy transfer and transformation mechanisms across the ocean-atmosphere interface. IMST contribution n 130 Laboratoire Associé au C.N.R.S., unpublished
- CRAIG, H. 1957. The natural distribution of radiocarbon and the exchange time of carbon dioxide between atmosphere and sea. Tellus 9, 1 - 17
- DANCKWERTS, P.V. 1970. Gas - Liquid Reactions. Mc Graw-Hill, New York 1970.
- DAVIDSON, J.F. and E.J. CULLEN. 1957. The determination of diffusion coefficients for sparingly soluble gases in liquids. Trans. Inst. Chem. Engrs. 35, 51
- DEACON, E.L. 1977. Gas transfer to and across an air - water interface. Tellus 29, 363 - 374
- DOWNING, A.L. and G.A. TRUESDALE. 1955. Some factors affecting the rate of solution of oxygen in water. J. appl. Chem. 5, 570 - 581
- DREISIGACKER, E. 1978. Vielboxmodell des Nordatlantik zur Simulation von Spurenstoffverteilungen. Dissertation, Institut für Umweltphysik
- DUDA, J.L. and J.S. VRENTAS. 1968. Laminar Liquid Jet Diffusion Studies. A. I. Ch. E. J. 14, 286
- EMERSON, S. 1974. Radium-226 and Radon-222 as limnological tracers: The carbon dioxide gas exchange rate. Thesis Columbia University, Lamont
- FERRELL, R.T. and D.M. HIMMELBLAU. 1967. Diffusion coefficients of nitrogen and oxygen in water. J. of Chem. and Eng. Data 12, 111
- FLOTHMANN, D., E. LOHSE, K.O. MÜNNICH. 1979. Gasexchange in a circular Wind/water tunnel. Naturwissenschaften 66, 49 - 50
- HACKBUSCH, J. 1979. Eine Methode zur Bestimmung der Diffusions-, Löslichkeits- und Permeabilitätskonstanten von Radon 222 in Wasser und Meerwasser. Staatsexamensarbeit, Institut für Umweltphysik

- HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS. 1974. CRC Press Cleveland
55.th Edition
- HASSE, L. and P. LISS. 1980. Gas exchange across the air-sea interface. Submitted to Tellus
- HILL, R.H. 1972. Laboratory measurements of heat transfer and thermal structure near an air-water interface. J. phys. Ocean. 2, 190 - 198
- HIMMELBLAU, D.M. 1964. Diffusion of dissolved gases in liquids. Chem. Rev. 64, 527
- HOOVER, T.E. and D.C. BERKSHIRE. 1969. Effects of hydration on carbon dioxide exchange across an air-water interface. J. Geoph. Res. 74, 456
- HOUGHTON, G., P.D. RITCHIE, J.A. THOMSON. 1962. The rate of solution of small stationary bubbles and the diffusion coefficients of gases in liquids. Chem. Eng. Science 17, 221 - 227
- HÜHNERFUß, H., P. LANGE, J. TEICHERT, H. VOLLMERS. 1976. A wind wave tunnel for the investigation of artificial slick wave damping and drift. Meerestechnik 1, 23
- ILMBERGER, J. 1980. Impulsübertrag und Strömungsverhältnisse in einem ringförmigen Wind-Wasser Kanal. Diplomarbeit, Institut für Umweltphysik, in Vorbereitung
- JÄHNE, B., K.O. MÜNNICH, U. SIEGENTHALER. 1979. Measurements of gas-exchange and momentum transfer in a circular wind-water tunnel. Tellus 31, 321 - 329
- JÄHNE, B., K.O. MÜNNICH. 1979. Momentum induced gas exchange through a smooth water surface; models and experimental results from linear and circular wind-water tunnels. Symposium on "Capillary waves and gas exchange". Trier 2.-6. July 1979; to be published by DFG Sonderforschungsbereich Meeresforschung Hamburg
- JÄHNE, B. and U. SIEGENTHALER. 1979. The influence of surface tension on gas exchange; measurements of gas exchange with alcohol/water mixtures in a circular wind-water tunnel. Symposium on "Capillary waves and gas exchange". Trier 2.-6. July 1979; to be published by DFG Sonderforschungsbereich Meeresforschung Hamburg
- KANWISHER, J. 1963. On the exchange of gases between the atmosphere and the sea. Deep-Sea Res. 10, 195 - 207
- KERN, D.M. 1960. The hydration of carbon dioxide. J. Chem. Education 37, 14 - 23
- KONDO, J. 1976. Parametrization of turbulent transport in the top meters of the ocean. J. phys. Ocean. 6, 712 - 720
- KROMER, B. 1979. Gasaustausch zwischen Atmosphäre und Ocean - Feldmessungen mit der Radonmethode. Dissertation, Institut für Umweltphysik
- KROMER, B. and W. ROETHER. 1979. Wind dependence of gas exchange determined in field experiments with the radon method. Symposium "Capillary waves and gas exchange"; Trier 2.-6. July 1979; to be published by DFG Sonderforschungsbereich Meeresforschung Hamburg
- LISS, P.S. 1973. Processes of gas exchange across an air-water interface. Deep-Sea Res. 20, 221 - 238
- LISS, P.S. and P.G. SLATER. 1974. Flux of gases across the air-sea interface. Nature 247, 181 - 184
- LISS, P.S. 1979. Symposium on "Capillary waves and gas exchange"; Trier 2.-6. July 1979; to be published by DFG Sonderforschungsbereich Meeresforschung Hamburg

- LIU, W.T., K.B. KATSAROS, J.A. BUSINGER. 1979. Bulk parametrization of air-sea exchanges of heat and water-vapor including the molecular constraints at the interface. *J. of atm. Sci.* 36, 1722 - 1735
- LOHSE, E. 1977. Bestimmung der Evasionsgeschwindigkeit von CO₂ aus Wasser. Staatsexamensarbeit, Institut für Umweltphysik²
- LONG, S.R. and E. HUANG. 1976. On the variation and growth of wave-slope spectra in the capillary-gravity range with increasing wind. *J. Fluid Mech.* 77, 209 - 228
- McINTYRE, F. 1971. Enhancement of gas transfer by interfacial ripples. *The Phys. of Fluids* 14, 1596 - 1604
- MERLIVAT, L. 1979. Study of gas exchange in a wind tunnel. Symposium on "Capillary waves and gas exchange"; Trier 2. - 6. July 1979; to be published by DFG Sonderforschungsbereich Meeresforschung Hamburg
- MÖLLER, U. and G. SCHUHMANN. 1970. Mechanisms of transport from the atmosphere to the earth's surface. *J. of Geoph. Res.* 75, 3013 - 3019
- MONIN, A.S., and A.M. Yaglom. 1973. *Statistical Fluid Mechanics*, Vol. 1. The MIT Press, Cambridge, 2. edition
- MÜNNICH, K.O. and J.C. VOGEL. 1959. Variation in ¹⁴C-content during the last years. International C14 - Symposium, Groningen; unpublished paper
- MÜNNICH, K.O. and W. ROETHER. 1967. Transfer of bomb-¹⁴C and Tritium from the atmosphere to the ocean. Internal mixing of the ocean on the basis of Tritium and ¹⁴C profiles. In: *Radioactive Dating and Methods of Low-Level Counting*. Proceeding of IAEA - ICSU Symposium. Int. Atomic Agency Vienna, 92
- MÜNNICH, K.O. and D. FLOTHMANN. 1975. Gas exchange in relation to other air-sea interaction phenomena. SCOR Workshop on "Air/sea Interaction Phenomena" Miami 8 - 12 Dec. 1975 (background Papers, prepared for the Ocean Sciences Board Natl. Res. Council, Wash. D.C. 1977)
- MÜNNICH, K.O. et al. 1977. Gas exchange and evaporation studies in a circular wind tunnel, continuous radon-222 measurements at sea, and tritium/helium-3 measurements in a lake. NATO Symposium on Turbulent Fluxes through the Sea Surface, Wave Dynamics and Prediction, Marseille, 12. - 16. Sep. 1977 (Favre, A., Hasselmann, K., Eds.) Plenum Press, New York 1977
- MÜNNICH, K.O. 1979. Report on gas exchange and evaporation studies. Extended Synopsis, In: *Isotopes in lake studies*, IAEA, Vienna 1979
- PENG, T.H., W.S. BROECKER, G.G. MATHIEU, Y.H. LIU, A.E. BAINBRIDGE. 1979. Radon Evasion Rates in the Atlantic and Pacific oceans as determined during the GEOSECS program. *J. Geoph. Res.* 84, 2471 - 2486
- PETERMANN, J. 1976. Der Einfluß der Oberflächenspannung wässriger Systeme auf die Kinetik der Gasadsorption. Dissertation, Universität Hamburg.

- PFEIFFER, W.F. and I.M. KRIEGER. 1974. Bubble solution method for diffusion coefficient measurements. An experimental evaluation. J. phys. Chem. 78, 2510 - 2521
- PRANDTL, L. 1925. Z. angew. Math. Mech. 5, 136 - 139
- QUINN, J.A. and N.C. OTTO. 1971. Carbon dioxide exchange at the air-sea interface. J. Geoph. Res. 76, 1539
- REVELLE, R. and H.E. SUESS. 1956. Carbon dioxide exchange between atmosphere and ocean and the question of an increase of atmospheric CO₂ during the past decades. Tellus 9, 18 - 27
- RONA. 1917. Zeits. phys. Chemie, Stöchiometrie und Verwandtschaftslehre 92, 213
- ROETHER, W. and B. KROMER. 1978. Field determination of air-sea gas exchange by continuous measurements of Radon-222. Pageoph. 116, 476 - 485
- ROETHER, W. and B. KROMER. 1979. The capability of the Radon method for deducing a parametrization of air-sea gas exchange. Symposium "Capillary waves and gas exchange"; Trier 2. - 6. July 1979; to be published by DFG Sonderforschungsbereich Meeresforschung Hamburg
- SCHÖNLEBER, G. 1976. Messung der Isotopentrennung bei der Diffusion von ¹³C₂ und ¹²C₂ in Wasser. Diplomarbeit, Institut für Umweltphysik
- SHEDLOVSKY, T. and D.A. McINNES. 1935. The first ionization constant of carbonic acid. J. Am. Ch. Soc. 57, 1705
- SIEGENTHALER, U. and K.D. MÜNNICH. 1979. ¹³C - fractionation during CO₂-transfer from air to sea. La Jolla workshop on CO₂ modelling, March 1979; to be published
- SINN, D. 1978. Diffusionskonstante, Löslichkeit und Permeabilität von Radon in handelsüblichen Kunststoffen. Staatsexamensarbeit, Institut für Umweltphysik.
- STUIVER, M. 1979. Thermocline water mixing and the uptake of fossil fuel CO₂ in the oceans. Submitted to J. Geophys. Res.
- SUGIURA, Y., E.R. IBERT, D.W. HOOD. 1963. Mass transfer of carbon dioxide across sea surfaces. J. mar. Res. 21, 11 - 24
- TANG, Y.P. and D.M. HIMMELBLAU. 1965. Effect of solute concentration on the diffusivity of carbon dioxide in water. Chem. Eng. Sci. 20, 7 - 14
- TSCHIERSCHE, J. and B. JÄHNE. 1979. Gas exchange through a Rough water surface in a circular windtunnel; wave characteristics under limited and unlimited fetch. Preliminary results. Symposium on "Capillary waves and gas exchange"; Trier 2. - 6. July 1979; to be published by DFG Sonderforschungsbereich Meeresforschung Hamburg
- TSCHIERSCHE, J. 1980. Messung von Wellen mit optischen Methoden. Diplomarbeit, Institut für Umweltphysik, in Vorbereitung
- UNSWORTH, J. and F.C. GILLESPIE. ?. Diffusion coefficients of Xenon and Krypton in water from 0°C to 80°C and in biological tissues at 37°C. ?

- VIVIAN, J.E. and C.J. KING. 1964. Diffusivities of slightly soluble gases in water. A. I. Ch. E. J. 10, 220
- VOGEL, J.C., P.M. GROOTES, W.G. MOOK. 1970. Isotopic fractionation between gaseous and dissolved carbon dioxide. Z. Physik 230, 225 - 238
- VOGT, H.J. 1976. Isotopentrennung bei der Verdunstung von Wasser. Staatsexamensarbeit, Institut für Umweltphysik
- WEISS, W. 1977. Bestimmung des Gasaustausches durch Anwendung kombinierter Tritium/He-3 Messungen. Institut für Umweltphysik, unveröffentlicht
- WEISS, W., W.J. Jenkins, K.H. FISCHER. 1979. Field determination of gas exchange with the Tritium/Helium-3 method. Symposium "Capillary waves and gas exchange"; Trier 2.- 6. July 1979; to be published by DFG Sonderforschungsbereich Meeresforschung Hamburg
- WEIBER, F. 1980. Verdunstungsmessungen in einem ringförmigen Wind-Wasser Kanal mit Hilfe von Psychrometern und einem WLD-System. Staatsexamensarbeit, in Vorbereitung
- WISE, D.L. and G. HOUGHTON. 1966. The diffusion coefficients of ten slightly soluble gases in water at 10 - 60° C. Chem. Eng. Sci. 21, 999
- WISE, D.L. and G. HOUGHTON. 1968. Diffusion coefficients of Ne, Kr, Xe, CO, NO in water at 10 to 60° C. Chem. Eng. Sci. 23, 1211 - 1216
- WITTING, J. 1971. Effects of plane progressive irrotational waves on thermal boundary layers. J. Fluid Mech. 50, 321 - 334