

This is the preprint of the contribution published as:

Schwenk, C., Negele, S., Balagizi, C.M., Aeschbach, W., **Bohrer, B.** (2023):
Warum fehlen Edelgase im Tiefenwasser des Kivusees? Eine quantitative Analyse von
Temperatureffekten im Gegensatz zu Ausgasung
KW Korrespondenz Wasserwirtschaft **16** (4), 230 - 235

The publisher's version is available at:

<https://doi.org/10.3243/kwe2023.04.001>

Warum fehlen Edelgase im Tiefenwasser des Kivusees?

- Eine quantitative Analyse von Temperatureffekten im Gegensatz zu Ausgasung -

Cornelis Schwenk^{*1,2,6}, Sophie Negele², Charles M. Balagizi^{3,4,5}, Werner Aeschbach², and Bertram Boehrer¹

¹Helmholtz-Centre for Environmental Research – UFZ, Magdeburg - Germany

²Institute of Environmental Physics, Heidelberg University, Heidelberg - Germany

³Geochemistry and Environmental Department, Goma Volcano Observatory, Goma - DR Congo

⁴Department of Chemistry, Institut Supérieur Pédagogique de Bukavu, Bukavu - DR Congo

⁵Istituto Nazionale di Geofisica e Vulcanologia, Sezione di Palermo, Palermo – Italy

⁶Institute for Atmospheric Physics, Johannes Gutenberg University Mainz, Germany

Zusammenfassung

Der Kivusee am Fuße des Nyiragongo-Vulkans in Zentralafrika speichert in seinem Tiefenwasser eine gigantische Menge an Methan. Es gibt Befürchtungen, dass spontanes Ausgasen das Leben der ca. 2 Millionen Bewohner des Umlandes gefährdet, da sie an der resultierenden Gaswolke ersticken würden. Die derzeit anlaufende Ausbeutung der Lagerstätte im industriellen Maßstab stört die Schichtung des Sees, was diese Befürchtungen verstärkt. Aus diesen Gründen wird intensiv am See geforscht. Um seine Dynamiken bestmöglich zu verstehen, wurde das Wasser auf verschiedene Spurenstoffe, insbesondere Edelgase, untersucht. Diese bieten sich als ideale geochemische Tracer für eine Vielzahl an aquatischen Prozessen in der Umwelt an und werden häufig zur Bestimmung der Umgebungstemperaturen beim letzten vollständigen Kontakt zur Atmosphäre (Äquilibration) verwendet. Kürzlich veröffentlichte Messungen von Edelgaskonzentrationen im Tiefenwasser des Kivusees zeigen überraschenderweise, dass das Tiefenwasser im Vergleich zum Lösungsgleichgewicht zur Atmosphäre stark an Edelgasen untersättigt ist. Es besteht die Befürchtung, dass der fehlende Anteil durch eine limnische Eruption aus dem See entfernt wurde. Wäre dies der Fall, würden sich solche Ereignisse möglicherweise alle paar hundert Jahre wiederholen. In diesem Artikel wird untersucht, in wieweit hohe Bildungstemperaturen von Grundwasser die niedrigen Edelgaskonzentrationen verursachen können. Wir nutzen hierzu vor Kurzem veröffentlichte Daten zur Löslichkeit von Edelgasen bei höheren Temperaturen und verwenden verschiedene Ansätze der Edelgasthermometrie. Die Edelgaskonzentrationen zeigen, dass die Daten am besten mit der Annahme übereinstimmen, dass das Tiefenwasser aus Grundwasser stammt, das bei Temperaturen von etwa 65°C gebildet wurde. Somit ist keine Form der Entgasung erforderlich, um die beobachtete Edelgasverarmung zu erklären. Dies ist das erste Mal, dass Edelgasthermometrie an einem See durchgeführt wurde und derart hohe Äquilibrationstemperaturen für Grundwasser gefunden wurden.

Stichwörter: Kivusee; Edelgasthermometrie; Grundwasserbildung; hohe Temperaturen; Vulkanismus.

Abstract: Why are noble gases missing from the deep waters of Lake Kivu? A quantitative analysis of temperature effects in contrast to outgassing

Lake Kivu at the foot of the Nyiragongo volcano in Central Africa stores a gigantic amount of methane in its deep waters, which cannot only be used for power production, but could also lead to a deadly limnic eruption due to the high gas pressure. In this case the ca. 2 million inhabitants of the region would be in risk of suffocation. For this reason, intensive research has been conducted on the lake. In order to best understand its dynamics, scientists have analysed the water for various geochemical tracers. Noble gases are ideal geochemical tracers for various processes in the environment and are often used to determine the ambient temperatures during the last intensive contact with the atmosphere (equilibration). Recently published measurements of noble gas concentrations in the deep waters of Lake Kivu show surprisingly low concentrations of noble gases when compared to equilibrium with the atmosphere. There is a concern that this depletion was caused by a former eruption. If this is the case, then such events could occur every few hundred years. We hypothesise that unusually high groundwater temperatures can explain the noble gas profile in Lake Kivu. We use recently published data on the solubility of noble gases at higher temperatures and apply different approaches of noble

*Corresponding Author: Cornelis Schwenk, c.schwenk@uni-mainz.de

gas thermometry. The noble gas concentrations show that the data is most consistent with the assumption that the deep water originates from groundwater formed at temperatures of about 65°C. Thus, no form of degassing is required to explain the observed noble gas depletion: the deep water currently contained in Lake Kivu has most likely never experienced a large-scale degassing event. This is the first time that noble gas thermometry has been performed on a lake and under the consideration of such high temperatures.

Keywords: Lake Kivu; Noble gas thermometry; Groundwater formation; High temperatures; Volcanism.

1 Einleitung - der Kivusee und seine fehlende Edelgase

Der Kivusee ist ein großer See (mit einer maximalen Tiefe von 485m und einer Fläche von 2385km²), der auf einer Höhe von 1460m im tektonischen und vulkanischen Grabenbruch Ostafrikas liegt ([5, 20]). Hohe Vulkane, z. B. der Nyiragongo, versperren den Weg nach Norden, so dass der Abfluss aus dem Kivusee nach Süden als Rusizi-Fluss in den Tanganjikasee fließt (Abbildung 1). Zusätzlich zum Oberflächenabfluss und zum direkten Niederschlag auf die Wasseroberfläche erfolgt Zufluss an der Oberfläche durch kleine Flüsse rund um den Kivusee. Etwa 45% des Wasserzuflusses wird in Form von Grundwasser in den See eingetragen und wurde hauptsächlich im Norden dokumentiert, wo das Virunga-Lavafeld die Geologie dominiert ([21, 20]). In diesem Gebiet gibt es keine oberflächlichen Abflüsse von Niederschlagswasser und es wurden auf der Grundlage stabiler Isotope aus Niederschlägen, Flüssen und Quellen drei Hauptgrundwasserneubildungszonen identifiziert: die Neubildungszone in niedrigeren Lagen zwischen 1800 und 2150m ü.NN, eine Zwischenzone zwischen 2180 und 2500m ü.NN und die dritte Zone in höheren Lagen zwischen 2620 und 3220m ü.NN ([2]). Im See sind zwei Tiefenhorizonte für den Zustrom von Grundwasser in das Tiefenwasser bekannt: warmer subaquatischer Grundwasserausstrom (SGA) (mit höherer Dichte aufgrund des erhöhten Salzgehalts und des hohen Gehalts an Kohlendioxid), der zwischen maximaler Tiefe und 450m einströmt, und ein starker Eintrag von kühlem und frischem SGA in etwa 260m Tiefe ([20]). Dies führt zu einem Temperaturprofil, das von 23°C in der oberen Schicht auf 26°C in der unteren Schicht ansteigt (siehe Abbildung 2), während die elektrische Leitfähigkeit von etwa 2mS/cm auf 5mS/cm ansteigt. Der Überschuss an Grundwasser führt zu einem langsamen vertikalen Auftrieb von Wassermassen. Man geht davon aus, dass das Wasser in den tiefsten Schichten aus hydrothermalen Quellen stammt, während die oberen Schichten aus einer Mischung aus vulkanischem und frischerem Grundwasser bestehen ([20, 6]). Es wird angenommen, dass die erhöhte Temperatur der unteren SGAs aus einem tiefen Magmareservoir unterhalb des Kivusees stammt.

Der See ist meromiktisch, d.h. das Wasser des Sees wird nur während der kühlen und windigen Jahreszeit bis in eine begrenzte Tiefe umgewälzt, so dass das Wasser unterhalb von etwa 80m Tiefe ständig geschichtet ist. Die Schichten unterhalb von 80m sind völlig ohne Sauerstoff (Abb. 2). Der See enthält große Mengen an gelöstem Kohlendioxid und Methan ([28, 5, 8]). Durch die Analyse von Kohlenstoffisotopen und die Durchführung von organisch-geochemischen Untersuchungen an Sedimenten wurde festgestellt, dass der größte Teil des CO₂ geologischen Ursprungs ist und durch sublakustrine Quellen und hydrothermale Systeme in den See eingetragen wird ([12, 23, 28]). Die Analysen zeigen außerdem, dass das CH₄ hauptsächlich durch die bakterielle Reduktion von magmatischem CO₂ und zu einem geringeren Teil durch die Fermentation von organischem Material in den Sedimenten entsteht ([19, 28]). Das Methanvorkommen ist von großem wirtschaftlichem Wert und wird zur Energiegewinnung genutzt ([8, 22, 6]). Es wird aber auch befürchtet, dass der enorme Druck gelöster Gase das Potenzial hat, eine limnische Eruption auszulösen ([10]), wie es 1986 am Nyos- und 1984 am Monoun-See in Kamerun geschah, und somit eine Bedrohung für die über 2 Millionen Einwohner der Region darstellt ([16, 26, 15, 17, 9]). Die jüngsten Ausbrüche des Nyiragongo-Vulkans im Januar 2002 und im Mai 2021 haben die Welt an die prekäre Situation erinnert: Magma, das mit dem tiefen Wasser des Kivusees in Berührung kommt, könnte zu einer lokalen Erwärmung und zur Bildung von Blasen führen, die im schlimmsten Fall eine großflächige Eruption verursachen. Darüber hinaus könnten starke Erdbeben und große Erdrutsche externe Faktoren sein, die zu einem limnischen Ausbruch des Kivusees führen ([3]).

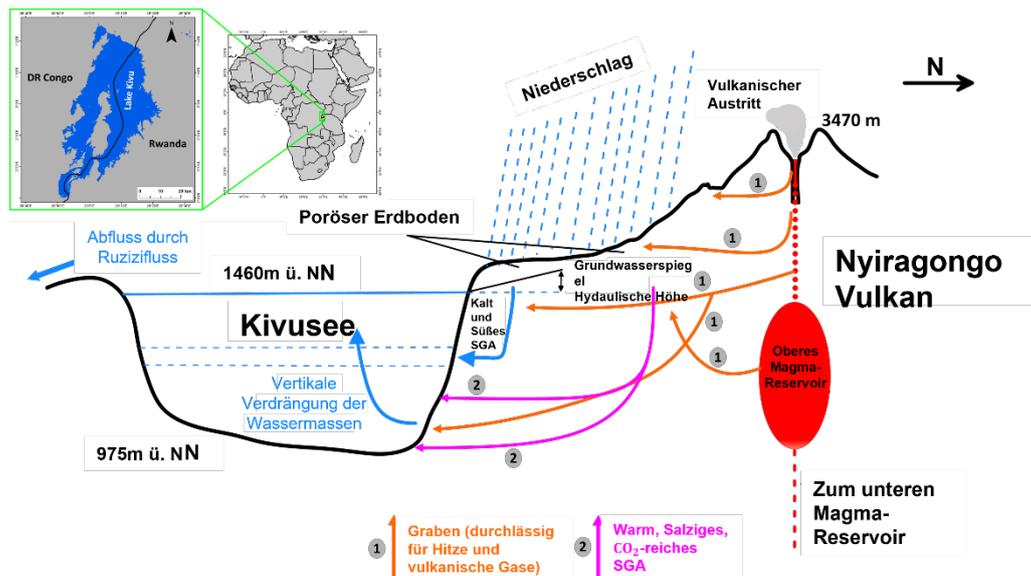


Abb. 1 Skizze (nicht maßstabsgetreu) der Lage und der hydrologischen Situation des Kivusees innerhalb des ostafrikanischen Grabenbruchs, nach Schwenk et al. (2022 b) ([25]) mit Veränderungen (SGA ist subaquatischer Grundwasseraustritt). Aus dem Nyiragongo-Magma-Reservoir könnten Wärme und vulkanische Gase durch durchlässige Risse injiziert werden (vorgeschlagen von Ross et al. (2015), Balagizi et al. (2016))([20, 4]) und möglicherweise das Grundwasser erwärmen, bevor es vollständig von der Atmosphäre abgeschottet ist, was ein Gleichgewicht bei hohen Temperaturen ermöglicht. Einige dieser Frakturen erstrecken sich unter dem Kivusee ([29, 30, 3]).

Um die Dynamik des Kivusees und die Gefahren einer limnischen Eruption bestmöglich zu verstehen, wurde das in ihm enthaltene Wasser auf Edelgase untersucht. Diese sind aufgrund ihrer chemischen und biologischen Inaktivität und ihrer äußerst homogenen Zusammensetzung in der Erdatmosphäre ideale geochemische Tracer und können zur Bestimmung der Umgebungstemperaturen beim letzten vollständigen Kontakt zur Atmosphäre (Äquilibration) verwendet werden. Das kommt daher, dass die in natürlichen Gewässern gelösten Gase aus der Atmosphäre übernommen werden und der Austausch zwischen Luft und Wasser stark temperaturabhängig ist. Mit diesem Ansatz, der so genannten Edelgasthermometrie, lassen sich Grundwasserneubildungstemperaturen rekonstruieren ([27, 7, 31]). Jüngste Messungen ([5]) haben ungewöhnlich niedrige Konzentrationen von Ne, Ar und Kr im Tiefenwasser des Kivusees im Vergleich zu luftgesättigtem Wasser ergeben. Auf den ersten Blick könnte man dies als ein Anzeichen für eine großflächige Ausgasung interpretieren, bei der entweichendes Methan und Kohlendioxid die Edelgase mitnehmen. Bei näherer Betrachtung zeigte sich, dass die stärkere Abreicherung schwerer Edelgase im Vergleich zu leichteren nicht allein durch Ausgasen erklärt werden kann (~70% für Ar und Kr im Vergleich zu ~45% für Ne). Bärenbold (2020 a) ([5]) kamen daher zu dem Schluss, dass das Grundwasser, das den See von unten speist, höchstwahrscheinlich bereits an Edelgasen verarmt war, als es in den See gelangte. Sie versuchten den Verlust von atmosphärischen Edelgasen im hydrothermalen Grundwasser auf den Austausch mit einer Gas- oder Dampf- oder sogar einer Ölphase zurückzuführen, jedoch ohne diese Prozesse quantitative modellieren zu können.

Die Edelgasthermometrie natürlicher Gewässer hat sich bislang auf (Gleichgewichts)Temperaturen unter 35°C konzentriert und alles höhere wurde kategorisch ausgeschlossen ([1]). Wir lassen hier jedoch höhere Temperaturen beim Äquilibrieren mit Luft zu und verwenden die Löslichkeiten von Schwenk et al. (2022 a) ([24]) für den entsprechenden Temperaturbereich. Wir schätzen die Gleichgewichtstemperaturen aus (1) den Sättigungskonzentrationen der einzelnen Edelgase und (2) nutzen die Kombination aller Edelgasdaten mittels der PANGA-Software ([14]), die eine Kleinste-Quadrate-Approximation zwischen Daten und Modellen anwendet, um eine optimierte Anpassung zu ermöglichen, die Verluste an Edelgasen über die Äquilibration bei hohen Temperaturen hinaus quantifiziert.

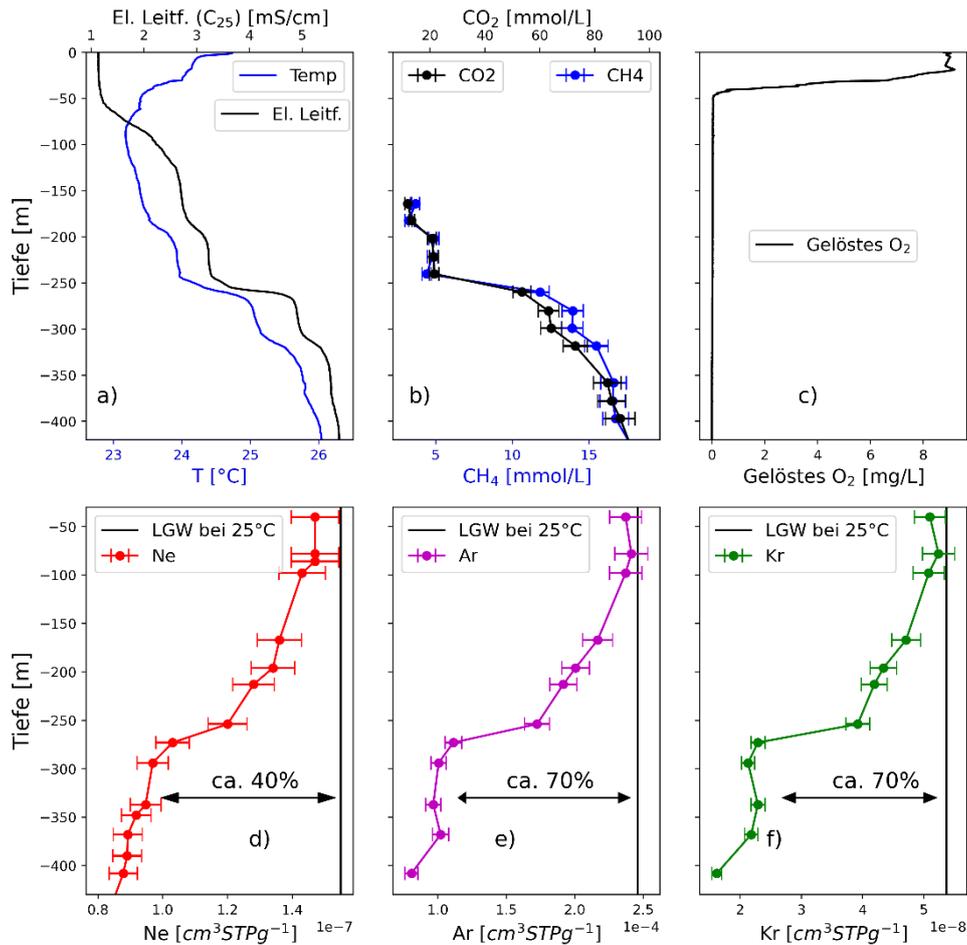


Abb. 2 Profile im Kivusee: a) Temperatur und die auf 25°C kompensierte elektrische Leitfähigkeit, b) gelöstes CH₄ und CO₂ und c) gelöster Sauerstoff, aus Boehrer et al. (2019) ([8]). d) - f) zeigen die Edelgaskonzentrationen und die schwarz-gestrichelten Linien zeigen die Konzentrationen, die man durch eine Äquilibriumierung bei 25°C und der Höhe des Kivusees erhalten würde; das sog. luftgesättigte Wasser (LGW), aus Bärenbold (2022 a) ([5]).

2 Methoden – Edelgasthermometrie

Der Partialdruck, den ein atmosphärisches Gas i auf eine Wasseroberfläche ausübt, wird mit seiner wasserseitigen Konzentration in der folgenden Form des Henry-Gesetzes in Beziehung gesetzt:

$$C_{W,i} = L_i \cdot p_i. \quad (1)$$

Dabei ist p_i der Partialdruck eines Gases i in der Atmosphäre, $C_{W,i}$ die Konzentration dieses Gases in Wasser und $L_i := 1/K_{i,H}$ seine Löslichkeit (die der Kehrwert des Henry-Koeffizienten $K_{i,H}$ ist) ([1]). Die Löslichkeit beschreibt, wieviel Gas bei einem bestimmten Partialdruck in der Wasserphase gelöst ist. Unter der Annahme, dass die Gleichgewichtsbildung bei einem Sättigungsdampfdruck von 100% stattfindet, wird die Gleichung 1 unter ausdrücklicher Angabe der Abhängigkeiten von der Temperatur T und der Höhe z umgeschrieben und ergibt:

$$C_i^{\text{eq}}(T, z) = L_i(T) \cdot (p_{\text{atm}}(z) - e_s(T)) \cdot x_i, \quad (2)$$

wobei $p_{\text{atm}}(z) = p_0 \exp(-z/8700)$ der gesamte atmosphärische Druck in der Höhe z ohne Berücksichtigung der Wettervariabilität und x_i der Anteil des Gases i in der Atmosphäre ist. $e_s(T)$ ist der Sättigungsdampfdruck

von Wasser bei der Temperatur T . Diese Konzentration, $C_i^{\text{eq}}(T, z)$ wird auch als Gleichgewichtskonzentration bezeichnet. Die Konzentration geht am Siedepunkt gegen Null, wo $e_s(T) = p_{\text{atm}}(z)$.

Nun geht man von den Bedingungen der Grundwasserbildung aus (einfache, vollständige Äquilibrierung nach Gleichung 2) und leitet die Temperaturen aus Messungen der Edelgaskonzentrationen ab. Wir betrachten zwei Ansätze: die Edelgas-Sättigungstemperaturen und die inverse Modellierung komplexerer Fälle mit der Software PANGA ([14]).

Die PANGA-Software berechnet die Temperaturen T^{PANGA} und deren Unsicherheiten durch typische Methoden der inversen Modellierung und gleichzeitiger Anpassung des Modells an mehrere Edelgaskonzentrationen ([14]).

Der Ansatz der Edelgas-Sättigungstemperaturen hingegen geht von einer einfachen, vollständigen Äquilibrierung während der Grundwasserbildung aus. Die Temperaturen $T_{\text{sat},i}$ werden daher durch numerische Invertierung von Gleichung 2 berechnet. Die Unsicherheiten werden durch die Min/Max-Auswertung der Temperaturen an der oberen und unteren Fehlergrenze der Konzentrationsmessungen bestimmt. In dieser Methode werden die jeweiligen Konzentrationen unabhängig voneinander betrachtet.

Die Abbildungen 3 a) - c) zeigen die Gleichgewichtskonzentrationen, die unter Verwendung der kürzlich von Schwenk et al. (2022 a) ([24]) bestimmten Löslichkeiten von 0 bis 80°C und einer Höhe von $z = 1460\text{m}$ (Höhe des Kivusees) für Ne (a), Ar (b) und Kr (c) ermittelt wurden. Wir stellen fest, dass der Verlauf in allen Fällen streng monoton ist, so dass eine eindeutige Auswahl von $T_{\text{sat},i}$ möglich ist.

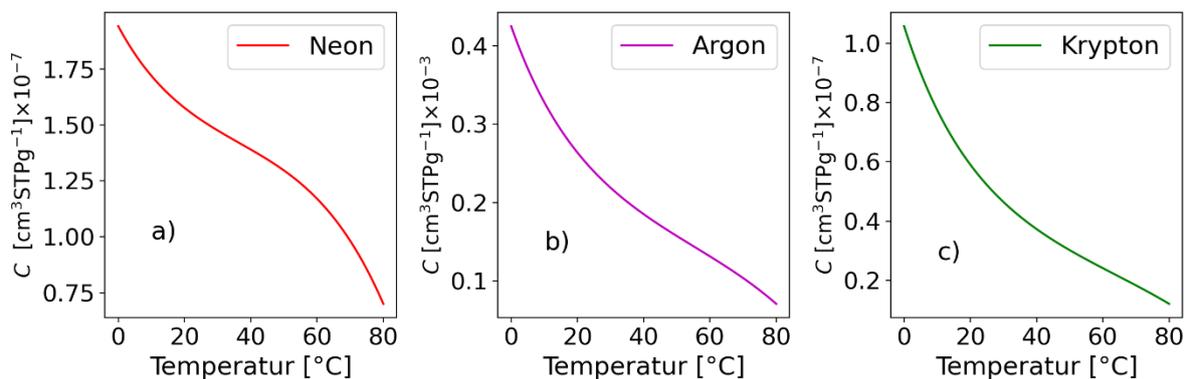


Abb. 3: Konzentrationen von Edelgasen in Wasser bei 100% Sättigung von 0 bis 80°C in einer Höhe von $z = 1460\text{m}$ (Höhe des Kivusees) für Ne (a), Ar (b) und Kr (c) (nach Schwenk et al. (2022 b) ([25]) mit Veränderungen).

3 Ergebnisse

Die Edelgas-Sättigungstemperaturen $T_{\text{sat},i}$ sind in Abbildung 4 für Ne (rot), Ar (violett) und Kr (grün) unter der Annahme einer Äquilibrierungshöhe von 1460m (Höhe der Oberfläche des Kivusees) für die obersten vier Messungen (von 0 bis -100m) und einer Äquilibrierungshöhe von 2500m (Höhe des Grundwasserbildungszone auf dem Nyiragongovulkan für die tieferen Schichten) für die restlichen Messungen dargestellt. Die gemessene in-situ-Temperatur ist ebenfalls abgebildet (blau). In den oberen 150m entsprechen die Edelgas-Sättigungstemperaturen der gemessenen in-situ-Temperatur. Dies ist zu erwarten, da sich die oberen Schichten jährlich mischen und somit mit der Atmosphäre im Gleichgewicht sind. Unterhalb von 260m, der Tiefe, in der die gemessenen Edelgaskonzentrationen drastisch abnehmen, finden sich Temperaturen von 60 bis 70°C. PANGA liefert Temperaturen von $\sim 25^{\circ}\text{C}$ für die oberen Schichten, $\sim (70 \pm 2)^{\circ}\text{C}$ für die unteren Schichten unter 260 m, und $\sim (70 \pm 2)^{\circ}\text{C}$ für die tiefste Messung.

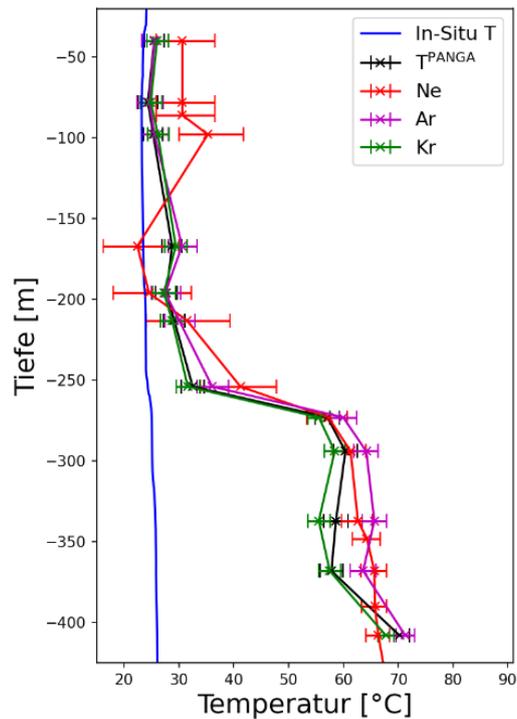


Abb. 4 Gemessene in-situ-Temperatur (blau), die Edelgas-Sättigungstemperaturen $T_{sat,i}$ für Ne (rot), Ar (violett) und Kr (grün) und die PANGA Temperaturen T^{PANGA} (schwarz), verändert aus Schwenk et al. (2022 b) ([24]).

4 Fazit

Dies ist die erste Studie, die Edelgasthermometrie bei hohen Temperaturen einsetzt und die erste, die sie auf See-Wasser anwendet, um die Äquilibrierungs-Temperaturen von Grundwasser, das in Seen einströmt, zu untersuchen. Wir haben die neuen Löslichkeitsfunktionen von Schwenk et al. (2022 a) ([24]) verwendet, um die Messungen von Bärenbold (2022 a) ([5]) im Kivusee zu analysieren, wo das Tiefenwasser durch Grundwasserzufluss dominiert wird. Die Ergebnisse zeigen, dass die beobachteten Edelgasdefizite vollständig durch Grundwasserneubildung bei hohen Temperaturen erklärt werden können. Für die oberen Schichten, d. h. so tief wie die saisonale Zirkulation reicht, lieferte unser Ansatz die erwarteten Temperaturen von 25°C. Wir haben herausgefunden, dass für eine Äquilibrierungshöhe von einigen hundert Metern über dem Oberflächenniveau des Kivusees Grundwasserbildungstemperaturen für die tiefen Schichten unter 260m von ungefähr 65°C und für die tiefste Messung eine Temperatur von ungefähr 70°C die beobachteten Edelgaskonzentrationen im Kivusee vollständig erklären können.

Unsere Ergebnisse stehen im Gegensatz zu früheren Untersuchungen ([18]), die zu dem Ergebnis kamen, dass hydrothermale Wässer bei atmosphärischen Temperaturen und Drücken im Gleichgewicht waren und erst später, in größerer Tiefe, erhitzt wurden. Wir stellen dieses allgemeine Verständnis der Bildung von hydrothermale Wasser nicht in Frage. Die Edelgaskonzentrationen deuten jedoch auf ein Gleichgewicht bei höheren Temperaturen im Gebiet des Kivusees hin, und dies könnte auch an anderen vulkanischen Standorten der Fall sein. Am wichtigsten für die lokale Bevölkerung ist jedoch, dass die fehlenden Edelgase im Kivusee durch Äquilibrierung bei höheren Temperaturen erklärt werden können und daher nicht auf katastrophale Ausgasungsereignisse hinweisen, die Edelgase aus der Wassersäule entfernen könnten ([11, 13]). Die Senkung des Gasdrucks im Tiefenwasser des Kivusees würde dennoch zur Sicherheit beitragen und muss mit der notwendigen Vorsicht fortgesetzt werden. Dieser Artikel basiert auf der Publikation Schwenk et al. (2022 b) ([25]), in dem sich zusätzliche oder ausführlichere Details finden lassen.

5 Ausblick

Unser Ansatz der Hochtemperatur-Edelgasthermometrie lässt sich auch auf andere Fälle anwenden, in denen die Grundwasserneubildung oder der atmosphärische Kontakt von hydrothermalen Wässern bei höheren Temperaturen stattfinden könnte. Unsere Ergebnisse könnten die Suche nach Hochtemperatur-Gleichgewichtsumgebungen in vulkanischen oder hydrothermalen Umgebungen fördern. Insbesondere die Suche nach hohen Grundwassertemperaturen in Oberflächennähe in Gebieten um den Nyiragongo-Vulkan könnte durch unsere Ergebnisse angeregt werden. Messungen von Edelgaskonzentrationen und Isotopenverhältnissen direkt im Grundwasser, das den See speist, wären sehr aufschlussreich, um unsere Hypothese zu testen und möglicherweise die Quantifizierung der Grundwassereintritte in den See zu verbessern.

6 Dank

Dieser Artikel wurde durch die Deutsche Gesellschaft für Limnologie (DGL) im Rahmen des Schwoerbel-Benndorf-Nachwuchspreises möglich.

Referenzen

- [1] W. Aeschbach-Hertig et al. "Interpretation of dissolved atmospheric noble gases in natural waters". In: *Water Resources Research* 35.9 (1999), pp. 2779-2792. doi: <https://doi.org/10.1029/1999WR900130>. eprint: <https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1029/1999WR900130>.
- [2] Charles M Balagizi et al. "Characterizing groundwater recharge sources using water stable isotopes in the North Basin of Lake Kivu, East Africa". en. In: *Chem. Geol.* 594.120778 (Apr. 2022), p. 120778.
- [3] Charles M Balagizi et al. "Natural hazards in Goma and the surrounding villages, East African Rift System". en. In: *Nat. Hazards (Dordr.)* 93.1 (2018), pp. 31-66.
- [4] Charles M Balagizi et al. "Soil temperature and CO₂ degassing, SO₂ fluxes and field observations before and after the February 29, 2016 new vent inside Nyiragongo crater". en. In: *Bull. Volcanol.* 78.9 (2016).
- [5] Fabian Bärenbold et al. "Missing atmospheric noble gases in a large, tropical lake: The case of Lake Kivu, East-Africa". In: *Chemical Geology* 532 (2020), p. 119374. doi: 10.1016/j.chemgeo.2019.119374.
- [6] Fabian Bärenbold et al. "No increasing risk of a limnic eruption at Lake Kivu: Intercomparison study reveals gas concentrations close to steady state". In: *PLoS One* 15.8 (2020), pp. 1-14. doi: 10.1371/journal.pone.0237836.
- [7] Beyerle et al. "Climate and groundwater recharge during the last glaciation in an icecovered region". In: *Science (New York, N.Y.)* 282.5389 (1998), pp. 731-734. doi: 10.1126/science.282.5389.731.
- [8] B. Boehrer et al. "Reliable reference for the methane concentrations in Lake Kivu at the beginning of industrial exploitation". In: *Hydrology and Earth System Sciences* 23 (2019), pp. 4707-4716.
- [9] Bertram Boehrer et al. "Carbon dioxide in Lake Nyos, Cameroon, estimated quantitatively from sound speed measurements". In: *Front. Earth Sci.* 9 (2021).
- [10] Bertram Boehrer et al. "Gas Pressure Dynamics in Small and Mid-Size Lakes". In: *Water* 13.13 (2021), p. 1824. doi: 10.3390/w13131824.
- [11] M. Brennwald, R. Kipfer, and D. Imboden. "Release of gas bubbles from lake sediment traced by noble gas isotopes in the sediment pore water". In: *Earth and Planetary Science Letters* 235.1-2 (2005), pp. 31-44. issn: 0012821X. doi: 10.1016/j.epsl.2005.03.004.
- [12] W G Deuser et al. "Methane in Lake Kivu: new data bearing on its origin". In: *Science* 181.4094 (1973), pp. 51-54.
- [13] C P Holzner et al. "Noble gas anomalies related to high-intensity methane gas seeps in the Black Sea". en. In: *Earth Planet. Sci. Lett.* 265.3-4 (Jan. 2008), pp. 396-409.
- [14] Michael Jung and Werner Aeschbach. "A new software tool for the analysis of noble gas data sets from (ground)water". In: *Environmental Modelling & Software* 103 (2018), pp. 120-130. doi: 10.1016/j.envsoft.2018.02.004.

- [15] George W. Kling et al. "Degassing of Lake Nyos". In: *Nature* 368.6470 (1994), pp. 405- 406. doi: 10.1038/368405a0.
- [16] Minoru Kusakabe. "Lakes Nyos and Monoun Gas Disasters (Cameroon)|Limnic Eruptions Caused by Excessive Accumulation of Magmatic CO₂ in Crater Lakes". In: *Geochemistry Monograph Series* 1.1 (2017), pp. 1-50. doi: 10.5047/gems.2017.00101.0001.
- [17] Andreas Lorke et al. "Response of Lake Kivu strati_cation to lava inow and climate warming". In: *Limnology and Oceanography* 49.3 (2004), pp. 778-783. issn: 00243590 doi: 10.4319/lo.2004.49.3.0778.
- [18] E. Mazor. "Paleotemperatures and other hydrological parameters deduced from gases dissolved in groundwaters, Jordan Rift Valley, Israel". In: *Geochim. Cosmochim. Acta* 36 (1972), pp. 1321-1336.
- [19] Natacha Pasche et al. "Methane sources and sinks in Lake Kivu". en. In: *J. Geophys. Res.* 116.G3 (2011).
- [20] Kelly Ann Ross et al. "Characterisation of the subaquatic groundwater discharge that maintains the permanent strati_cation within Lake Kivu; East Africa". In: *PloS one* 10.3 (2015), e0121217. doi: 10.1371/journal.pone.0121217.
- [21] M. Schmid et al. "How hazardous is the gas accumulation in Lake Kivu? Arguments for a risk assesment in light of the Nyiragongo volcano eruption of 2002". In: *Acta Vulcanologica* 14/15.1-2 (2002), pp. 115-122.
- [22] M. Schmid et al. "Intercalibration campaign for gas concentration measurements in Lake Kivu". In: 2019.
- [23] M Schoell, K Tietze, and S M Schoberth. "Origin of methane in Lake Kivu (East-Central Africa)". en. In: *Chem. Geol.* 71.1-3 (1988), pp. 257-265.
- [24] C. Schwenk et al. "Extending Noble Gas Solubilities in Water to higher Temperatures for Environmental Application." In: under review - ACS journal of chemical and engineering data (2022).
- [25] Cornelis Schwenk et al. "High temperature noble gas thermometry in Lake Kivu, East Africa". en. In: *Sci. Total Environ.* 837.155859 (Sept. 2022), p. 155859.
- [26] H. Sigurdsson et al. "Origin of the lethal gas burst from Lake Monoun, Cameroon". In: *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 31.1-2 (1987), pp. 1-16. issn: 03770273. doi: 10.1016/0377-0273(87)90002-3.
- [27] M. Stute et al. "Cooling of Tropical Brazil (5_C) during the Last Glacial Maximum". In: *Science* 269.5222 (1995), pp. 379-383. issn: 00368075, 10959203.
- [28] Klaus Tietze et al. "The genesis of the methane in Lake Kivu (Central Africa)". In: *Geologische Rundschau* 69.2 (1980), pp. 452-472. issn: 0016-7835. doi: 10.1007/BF02104549.
- [29] M Villeneuve. "La structure du Rift Africain dans la R_egion du Lac Kivu (Za_re oriental)". fr. In: *Bull. Volcanol.* 43.3 (1980), pp. 541-551.
- [30] C Wauthier et al. "Magma sources involved in the 2002 Nyiragongo eruption, as inferred from an InSAR analysis". en. In: *J. Geophys. Res.* 117.B5 (2012).
- [31] Weyhenmeyer et al. "Cool glacial temperatures and changes in moisture source recorded in Oman groundwaters". In: *Science (New York, N.Y.)* 287.5454 (2000), pp. 842-845. doi: 10.1126/science.287.5454.842.