

*Zur Erniedrigung
des atmosphärischen Kohlendioxidgehalts
durch den Weltozean
während der letzten Eiszeit*

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften im Fachbereich
Geowissenschaften
der Universität Hamburg

vorgelegt von

Christoph Heinze
aus Köln

Hamburg

1990

Als Dissertation angenommen vom Fachbereich Geowissenschaften der
Universität Hamburg

aufgrund der Gutachten von

Prof. Dr. K. Hasselmann

.....

und

Prof. Dr. H. Graßl

.....

Hamburg, den

27. Juni 1990

.....

Prof. Dr. M. Dunst

.....

(Sprecher des Fachbereichs Geowissenschaften)

Inhalt

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | Einführung | 10 |
| 1.1 | Ziel der Arbeit | 10 |
| 1.2 | CO ₂ und Klima | 12 |
| 2 | Der marine Kohlenstoffkreislauf | 17 |
| 2.1 | Zur Rolle des Ozeans im Kohlenstoffsystem | 17 |
| 2.2 | Die Prinzipien des marinen Kohlenstoffkreislaufs | 18 |
| 2.2.1 | Der anorganische Teil des marinen Kohlenstoffkreislaufs | 19 |
| 2.2.2 | Biologische Umsetzungen – organischer Kohlenstoff und Calciumcarbonat | 22 |
| 2.2.3 | Kohlenstoffisotope | 27 |
| 3 | Szenarien zur glazialen atmosphärischen pCO₂-Erniedrigung | 33 |
| 3.1 | Szenarien zur Löslichkeit von CO ₂ -Gas | 34 |
| 3.2 | Szenarien zur Verstärkung der POC-Pumpe | 35 |
| 3.3 | Szenarien zur Schwächung der CaCO ₃ -Gegenpumpe. | 39 |
| 3.4 | Szenarien, die auf einem veränderten Bewegungsfeld des Ozeans basieren . . | 41 |
| 3.5 | Zusammenfassung der Szenarien | 44 |
| 4 | Modellierung des marinen Kohlenstoffkreislaufs | 46 |
| 4.1 | Modellgeometrie | 46 |
| 4.2 | Modell-Atmosphäre | 46 |

| | | |
|----------|--|------------|
| 4.3 | Gasaustausch Ozean-Atmosphäre | 48 |
| 4.4 | Ozeanische Zirkulation | 49 |
| 4.5 | Stofftransport mit dem Strömungsfeld | 50 |
| 4.6 | Anorganischer Kohlenstoffhaushalt | 55 |
| 4.7 | Biologische Produktion von POC und CaCO ₃ | 56 |
| 4.8 | Partikelfluß durch die Wassersäule | 59 |
| 4.9 | Abbau biogener Substanz in der Wassersäule | 61 |
| 4.10 | Wechselwirkung mit dem Sediment | 63 |
| 4.11 | Modellierung der verschiedenen Kohlenstoffisotope | 64 |
| 5 | Sensitivitätsexperimente | 68 |
| 5.1 | Kontrolllauf | 68 |
| 5.2 | Sensitivitätsläufe | 91 |
| 5.3 | Ergebnisse für atmosphärischen CO ₂ -Gehalt und Neuproduktion | 98 |
| 6 | Vergleich mit Eis- und Sedimentkerndaten | 101 |
| 6.1 | Die Vergleichsdatenbasis | 101 |
| 6.1.1 | Atmosphärischer CO ₂ -Gehalt | 101 |
| 6.1.2 | $\Delta\delta^{13}\text{C}$ und $\delta^{13}\text{C}_{\text{bent}}$ | 102 |
| 6.1.3 | CaCO ₃ -Indizes | 110 |
| 6.1.4 | Datierung | 113 |
| 6.1.5 | Der Zeitverlauf der Kurven | 115 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 6.2 | Vergleich zwischen Modell und Beobachtungen für mittlere Eiszeitbedingungen | 118 |
| 7 | Ableitung eines linearen Modells und Anpassung an Paläoklima-Daten | 129 |
| 7.1 | Das lineare Modell | 129 |
| 7.1.1 | Herleitung des Modells | 130 |
| 7.1.2 | Aufgabenstellung für die Anpassung | 133 |
| 7.1.3 | Technik zur Durchführung der Anpassung | 134 |
| 7.2 | Ergebnisse und Diskussion | 141 |
| 8 | Schlußfolgerung | 164 |
| 9 | Literaturverzeichnis | 170 |

Abbildungsverzeichnis

| | | |
|----|--|----|
| 1 | Atmosphärischer CO ₂ -Gehalt in den letzten 160 kyr BP | 14 |
| 2 | pCO ₂ - und ΔT-Kurven des Vostok-Eiskerns | 15 |
| 3 | Schematische Darstellung des globalen Kohlenstoffkreislaufs nach Moore und Bolin (1986/87) | 18 |
| 4 | Deffeyes-Diagramm, pCO ₂ als Funktion von Alkalinität und ΣCO ₂ | 27 |
| 5 | Alkalinität gegen ΣCO ₂ (Messungen, GEOSECS) | 29 |
| 6 | δ ¹³ C gegen Phosphat (Messungen, GEOSECS) | 30 |
| 7 | Die drei grundlegenden ozeanischen Kohlenstoffpumpen | 32 |
| 8 | Prinzipskizze zur PO ₄ -Inventarhypothese | 37 |
| 9 | Prinzipskizze zur Denitrifizierungshypothese | 38 |
| 10 | Prinzipskizze zur Rain-Ratiohypothese | 39 |
| 11 | Prinzipskizze zur "coral reef"-Hypothese | 41 |
| 12 | Modellgeometrie - schematischer Vertikalschnitt | 47 |
| 13 | Zu einem Gitterpunkt gehörende Modellbox | 54 |
| 14 | Verteilung des Lichtfaktors I mit der geographischen Breite φ | 57 |
| 15 | Temperaturabhängigkeit der Rain-Ratio (Modell) | 58 |
| 16 | Vertikale, relative Flußraten für POC und CaCO ₃ (Modell) | 60 |
| 17 | PO ₄ -Konzentration. Meridionaler Schnitt, Atlantik. a) Kontrolllauf. b) Beobachtungen, GEOSECS-Programm, nach Bainbridge, 1981 | 70 |
| 18 | PO ₄ -Konzentration. Meridionaler Schnitt, Pazifik. a) Kontrolllauf. b) Beobachtungen, GEOSECS-Programm, nach Broecker et al., 1982 | 71 |
| 19 | ΣCO ₂ -Konzentration. Meridionaler Schnitt, Atlantik. a) Kontrolllauf. b) Beobachtungen, GEOSECS-Programm, nach Bainbridge, 1981 | 72 |
| 20 | ΣCO ₂ . Meridionaler Schnitt, Pazifik. a) Kontrolllauf. b) Beobachtungen, GEOSECS-Programm, nach Broecker et al., 1982 | 73 |

| | | |
|----|---|----|
| 21 | Talk. Meridionaler Schnitt, Atlantik. a) Kontrolllauf. b) Beobachtungen, GEOSECS-Programm, nach Bainbridge, 1981 | 74 |
| 22 | Talk. Meridionaler Schnitt, Pazifik. a) Kontrolllauf. b) Beobachtungen, GEOSECS-Programm, nach Broecker et al., 1982 | 75 |
| 23 | O ₂ -Konzentration. Meridionaler Schnitt, Atlantik. a) Kontrolllauf. b) Beobachtungen, GEOSECS-Programm, nach Bainbridge, 1981 | 76 |
| 24 | O ₂ -Konzentration. Meridionaler Schnitt, Pazifik. a) Kontrolllauf. b) Beobachtungen, GEOSECS-Programm, nach Broecker et al., 1982 | 77 |
| 25 | $\delta^{13}\text{C}$. Meridionaler Schnitt, Atlantik. a) Kontrolllauf. b) Beobachtungen, GEOSECS-Programm, nach Kroopnick, 1985 | 78 |
| 26 | $\delta^{13}\text{C}$. Meridionaler Schnitt, Pazifik. a) Kontrolllauf. b) Beobachtungen, GEOSECS-Programm, nach Kroopnick, 1985 | 79 |
| 27 | CO ₃ ²⁻ -Ionen-Konzentration, Atlantik. a) Kontrolllauf b) Beobachtungen | 80 |
| 28 | CO ₃ ²⁻ -Ionen-Konzentration, Pazifik. a) Kontrolllauf b) Beobachtungen | 81 |
| 29 | Neuproduktion, Modellresultat. Bruttoprimärproduktion, Beobachtungen | 84 |
| 30 | Calciumcarbonatproduktion. Modellresultat | 85 |
| 31 | Sedimentverteilung im Modell. Organischer Kohlenstoff und CaCO ₃ | 86 |
| 32 | pCO ₂ -Differenz Ozean-Atmosphäre, Modell und Beobachtung | 87 |
| 33 | Lage der Modellwassermassen für Wassermassendiagramme | 88 |
| 34 | Alkalinität gegen Gesamtkohlenstoffgehalt, Kontrolllauf | 89 |
| 35 | $\delta^{13}\text{C}$ aufgetragen gegen die PO ₄ -Konzentration. Kontrolllauf | 90 |
| 36 | Verteilung des Lichtfaktors I für polares Nährstoffszenario | 92 |
| 37 | Konventionelles ¹⁴ C-Alter, Kontrolllauf | 95 |
| 38 | ¹⁴ C-Alter-Differenz, "reduzierte Ventilation minus Kontrolllauf" | 96 |
| 39 | ¹⁴ C-Alter-Differenz "verändertes advektives Muster minus Kontrolllauf" | 97 |
| 40 | Atmosphärischer pCO ₂ gegen Neuproduktion. Resultate der Sensitivitätsexperimente | 99 |

| | | |
|----|--|-----|
| 41 | Schemaskizze zu den Paläoklimatracern | 105 |
| 42 | pCO ₂ -, Δδ ¹³ C- und δ ¹³ C-Zeitkurven, die zum Vergleich mit den Modellergebnissen herangezogen wurden | 107 |
| 43 | pCO ₂ - und Lysoklinientiefenzeitkurven für den Vergleich mit den Modellergebnissen | 112 |
| 44 | δ ¹⁸ O-Zeitserie zur Datierung (nach Martinson et al., 1987) | 114 |
| 45 | Positionen der Modellgitterpunkte für den Vergleich mit den Sedimentkerndaten | 117 |
| 46 | Vergleich Beobachtungen – Sensitivitätsexperiment für den Lauf 1 mit Produktionszunahme in hohen Breiten | 120 |
| 47 | Vergleich Beobachtungen – Sensitivitätsexperiment für den Lauf 2 mit reduzierten Redfield-Ratios | 121 |
| 48 | Vergleich Beobachtungen – Sensitivitätsexperiment für den Lauf 3 mit vergrößertem PO ₄ -Inventar | 122 |
| 49 | Vergleich Beobachtungen – Sensitivitätsexperiment für den Lauf 4 mit vergrößertem POC-Inventar | 123 |
| 50 | Vergleich Beobachtungen – Sensitivitätsexperiment für den Lauf 5 mit vergrößertem CaCO ₃ -Inventar | 124 |
| 51 | Vergleich Beobachtungen – Sensitivitätsexperiment für den Lauf 6 mit reduzierter Rain-Ratio | 125 |
| 52 | Vergleich Beobachtungen – Sensitivitätsexperiment für den Lauf 7 mit erhöhter CO ₂ -Löslichkeit | 126 |
| 53 | Vergleich Beobachtungen – Sensitivitätsexperiment für den Lauf 8 mit reduzierter Ventilation | 127 |
| 54 | Vergleich Beobachtungen – Sensitivitätsexperiment für den Lauf 9 mit verändertem advektiven Muster | 128 |
| 55 | Lineares System mit kleinerem Rang als die Anzahl der gesuchten Parameter und die Anzahl der Kenngrößen | 140 |
| 56 | Parameterschätzung 0–120 kyr BP, alle Parameter, Anullierung von 4 Singulärwerten | 144 |
| 57 | Kenngrößenanpassung 0–120 kyr, alle Parameter, Anullierung von 4 Singulärwerten (pCO ₂ , Δδ ¹³ C, δ ¹³ C) | 145 |
| 58 | Kenngrößenanpassung 0–120 kyr, alle Parameter, Anullierung von 4 Singulärwerten (pCO ₂ , Calcitlysokline) | 146 |

| | | |
|----|---|-----|
| 59 | Auflösungsmatrix der Parameter, alle Parameter, Anullierung von 4 Singulärwerten | 147 |
| 60 | Beiträge einzelner Parameter zur pCO ₂ -Reduktion, alle Parameter, Anullierung von 4 Singulärwerten | 148 |
| 61 | Parameterschätzung 0–120 kyr BP, nur interne Stoffumsatzparameter | 151 |
| 62 | Kenngroßenanpassung 0–120 kyr BP, nur interne Stoffumsatzparameter (pCO ₂ , Δδ ¹³ C, δ ¹³ C) | 152 |
| 63 | Kenngroßenanpassung 0–120 kyr BP, nur interne Stoffumsatzparameter (pCO ₂ , Calcitlyso- kline) | 153 |
| 64 | Auflösungsmatrix der Parameter, nur interne Stoffumsatzparameter | 154 |
| 65 | Beiträge einzelner Parameter zur pCO ₂ -Reduktion, nur interne Stoffumsatzparameter | 155 |
| 66 | Parameterschätzung 0–120 kyr BP, nur Stoffinventarparameter | 157 |
| 67 | Kenngroßenanpassung 0–120 kyr BP, nur Stoffinventarparameter (pCO ₂ , Δδ ¹³ C, δ ¹³ C) | 158 |
| 68 | Kenngroßenanpassung 0–120 kyr BP, nur Stoffinventarparameter (pCO ₂ , Calcitlyso- kline) | 159 |
| 69 | Auflösungsmatrix der Parameter, nur Stoffinventarparameter | 160 |
| 70 | Beiträge einzelner Parameter zur pCO ₂ -Reduktion, nur Stoffinventarparameter | 161 |

Tabellenverzeichnis

| | | |
|----|--|-----|
| 1 | Brutto- und Neuproduktionsraten, abgeleitet aus Beobachtungen | 83 |
| 2 | Sensitivitätsexperimente. Ergebnisse für pCO ₂ , POC- und CaCO ₃ -Produktionsrate, absolute Werte | 98 |
| 3 | Sensitivitätsexperimente. Ergebnisse für pCO ₂ , POC- und CaCO ₃ -Produktionsrate, Abweichungen vom Kontrolllauf | 100 |
| 4 | Sedimentkerne, die zu Vergleichszwecken herangezogen wurden ($\delta^{13}\text{C}$) | 102 |
| 5 | Zusammenstellung von $\delta^{13}\text{C}$ -Kurven für den Vergleich zwischen Modell und Beobachtungen | 103 |
| 6 | Sedimentkerne, die zu Vergleichszwecken herangezogen wurden (Calcitlysoklinenniveau) | 104 |
| 7 | Foraminiferenarten, die für ¹³ C-Analysen verwendet werden | 108 |
| 8 | Vergleich beobachteter Kenngrößenmittelwerte mit den Resultaten der einzelnen Sensitivitätsexperimente, quantitativ | 118 |
| 9 | Vergleich beobachteter Kenngrößenmittelwerte mit den Resultaten der einzelnen Sensitivitätsexperimente, qualitativ | 119 |
| 10 | Verhältnisse der Residuen nach der Modellanpassung zu den Fehlern der Beobachtungsdaten | 143 |
| 11 | Modellergebnisse. Anteile einzelner Parameter an der Reduktion des atmosphärischen CO ₂ -Gehalts (in ppm) | 164 |
| 12 | Modellergebnisse. Anteile einzelner Parameter an der Reduktion des atmosphärischen CO ₂ -Gehalts (in % an der Gesamterniedrigung) | 165 |

Zusammenfassung

Während der letzten Eiszeit lag das atmosphärische Volumenmischungsverhältnis für CO₂ 80 ppm unter dem vorindustriellen Niveau von 280 ppm. Die Ursache für diese Erniedrigung ist derzeit nicht bekannt. Es wird angenommen, daß Umstellungen im marinen Kohlenstoffkreislauf dafür verantwortlich waren. Dies wird durch die Analyse mariner Sedimentbohrkerne unterstützt.

In der vorliegenden Arbeit wurden Hypothesen zur Erklärung dieser CO₂-Reduktion mit Modellrechnungen untersucht. Mit einem hochauflösenden, globalen Modell des marinen Kohlenstoffkreislaufs, das auf dem Strömungsfeld eines dynamischen Ozeanmodells basiert, wurden einzelne Hypothesen in Sensitivitätsexperimenten nachvollzogen. Dabei wurden Versuche zu Veränderungen im marinen Nährstoffhaushalt, im Calciumcarbonathaushalt, in der Löslichkeit von CO₂-Gas in Meerwasser und zu Änderungen im ozeanischen Bewegungsfeld durchgeführt. Die Ergebnisse wurden mit Durchschnittswerten geologischer Daten aus Eis- und Sedimentbohrkernen (Kenngrößen: CO₂-Gehalt, $\delta^{13}\text{C}$, CaCO₃-Sättigung) für den Zeitraum 18,000–65,000 Jahre vor heute verglichen. Keines der Einzelexperimente vermochte das Muster der beobachteten Kenngrößenveränderungen simultan zu reproduzieren.

Danach wurde untersucht, ob Kombinationen verschiedener Parameteränderungen die CO₂-Abnahme und die in den Sedimentdaten dokumentierten Umstellungen des marinen Kohlenstoffkreislaufs während der letzten Eiszeit bewirken können. Aus den Ergebnissen der Sensitivitätsexperimente wurde dafür ein einfaches lineares Modell für die Änderungen der Kenngrößen in Abhängigkeit von den untersuchten Parameteränderungen abgeleitet. Dieses Modell wurde an beobachtete Daten für aufeinander folgende Zeitpunkte aus dem Intervall 0–120,000 Jahre vor heute angepaßt. Die untersuchten Parameter ließen sich aufgrund linearer Abhängigkeiten untereinander nicht eindeutig voneinander trennen. Das Ergebnis legt nahe, daß eine Abnahme der Ozeanventilation den stärksten Beitrag zur glazialen CO₂-Verminderung lieferte.

1 Einführung

1.1 Ziel der Arbeit

Parallel zur industriellen Revolution erlebten die Wissenschaftszweige Ozeanographie, Meteorologie und Geologie einen starken Aufschwung. Die modernen Geowissenschaften sollten zunächst der Nutzbarmachung natürlicher Ressourcen und dem Schutz des Menschen vor den Naturgewalten dienen. Heute hat sich die Rolle dieser Wissenschaften verschoben. Es gilt nach der industriellen Revolution umgekehrt, die Gleichgewichte der Natur vor bedenkenlosen Eingriffen des Menschen zu bewahren. In diesem Rahmen fällt der Klimaforschung eine große Last der Verantwortung zu. Anthropogene Einwirkungen können unter anderem durch die Erhöhung des Treibhauseffekts der Atmosphäre zu einer bedeutungsvollen Klimaänderung auf globaler Skala beitragen. Für eine sinnvolle Prognose und die Früherkennung einer solchen Klimaänderung, aber auch in beschränktem Maß für deren Verhütung, ist das Verständnis der natürlichen Klimavariabilität unerlässlich. In diesem Zusammenhang ist die Erforschung der Eiszeiten mit ihren Ursachen, Wechsel- und Auswirkungen nicht nur durch die Neugier des Menschen legitimiert, sondern eine Notwendigkeit. In dieser Arbeit soll eine Facette der natürlichen Klimavariabilität beleuchtet werden, die die Unterschiede zwischen Eis- und Warmzeitklima betrifft.

Die Lufttemperatur der Troposphäre hängt unter anderem von der dort herrschenden Konzentration an Kohlendioxidgas (CO_2 -Gas) ab. Die Analyse von im Inlandeis der Polargebiete eingeschlossener Luft belegt, daß während der letzten Eiszeit der CO_2 -Gehalt der Atmosphäre um ein Drittel gegenüber dem interglazialen (bzw. vorindustriellen) Niveau vermindert war. Änderungen im ozeanischen Kohlenstoffkreislauf werden als wesentlich für diese Verminderung angenommen. Diese Annahme wird durch Untersuchungen mariner Sedimentbohrkerne nahegelegt, die eine Veränderung des physikalischen und biogeochemischen Zustands des Weltozeans während der letzten Eiszeit gegenüber dem gegenwärtigen Interglazial anzeigen. Für Art und Entstehung dieser Änderungen innerhalb des ozeanischen Kohlenstoffkreislaufs gibt es eine Reihe von Hypothesen. Allen diesen Hypothesen sind Unzulänglichkeiten eigen. Eine schlüssige Erklärung für die CO_2 -Verminderung in der Atmosphäre und die Variationen in den Sedimentkerndaten fehlt bislang, wenngleich erste Ansätze dafür vorliegen.

Ein wesentlicher Grund für das Fehlen einer solchen Erklärung liegt in der Komplexität des physikalischen und biogeochemischen Systems Ozean begründet. A priori läßt sich nicht überblicken, wie sich der gesamte Zustand des marinen Kohlenstoffkreislaufs ändert, wenn man Eingriffe an einer seiner Komponenten vornimmt. Deshalb ist es nicht möglich, allein aus Plausibilitätsbetrachtungen aufgrund des experimentellen Datenbefunds die eine oder andere Hypothese zuverlässig zu untermauern oder jedoch mit Sicherheit zu verwerfen. Diese Lücke zwischen den Hypothesen auf der einen und dem experimentellen Datenbefund auf der anderen Seite, soll mit dieser Arbeit ein Stück weit geschlossen werden. Dazu werden Modellrechnungen verwendet.

Es wird in zwei grundlegenden Schritten vorgegangen:

1. Zunächst wird die Reaktion des marinen Kohlenstoffkreislaufs auf Änderungen einzelner Parameter mit einem hochauflösenden Modell des ozeanischen Kohlenstoffkreislaufs untersucht. Dieses Modell ist aufwendig, gibt aber dafür viele der in natura ablaufenden Prozesse in zahlreichen Details angenähert wieder. Die Ergebnisse werden mit experimentell gewonnenen Daten aus Eis- und Sedimentkernen verglichen. Im Rahmen von Modell und Beobachtungsdaten wird eine Antwort auf die Frage gegeben: "Gibt es unter den getesteten Parameteränderungen eine einzelne, die sowohl die atmosphärische CO₂-Verminderung als auch die in den Sedimentkernen aufgezeichneten Änderungen simultan reproduzieren kann?"
2. Danach werden Kombinationen von Änderungen mehrerer Parameter mit einem einfachen linearen Modell untersucht, das auf den Resultaten der Experimente zu einzelnen Parametern mit dem hochauflösenden Modell basiert. Das lineare Modell wird an Eis- und Sedimentkerndaten mit einem inversen Verfahren angepaßt. Dieses Modell ist eine grobe Näherung. Es kann jedoch auf eine Vielzahl von Beobachtungsdaten und Parameterkombinationen mit vergleichsweise geringem Aufwand angewendet werden. Wir erhalten im Rahmen des stark vereinfachenden, linearen Modells und des verwendeten Beobachtungsmaterials eine Antwort auf die umgekehrte Frage: "Welche der untersuchten Parameteränderungen bzw. welche Kombination dieser Parameteränderungen ist erforderlich, um die atmosphärische CO₂-Abnahme und den Befund aus marinen Sedimentkerndaten simultan zu reproduzieren?"

Das Fernziel dieser Arbeit ist somit, die Ursache für die glaziale CO₂-Reduktion in der

Atmosphäre zu ermitteln. Da sowohl die experimentellen Daten, als auch die Modelle nur Teilaspekte der natürlichen Welt wiedergeben, sind einer vollständigen Beantwortung dieser Frage jedoch – zumindest noch – deutliche Grenzen gesetzt.

Im ersten Abschnitt der Arbeit wird kurz die Bedeutung des Kohlendioxids für das Klima vorgestellt. Danach folgt ein kurzer Abriß des marinen Kohlenstoffsystems. Im dritten Kapitel werden Hypothesen zur glazialen CO₂-Verminderung in der Atmosphäre vorgestellt. Es folgt in Kapitel 4 eine Beschreibung des verwendeten hochauflösenden Modells für den marinen Kohlenstoffkreislauf. In Kapitel 5 wird die Untersuchung der einzelnen Hypothesen durch Sensitivitätsexperimente mit dem hochauflösenden Modell beschrieben. Im sechsten Kapitel werden die Modellergebnisse der Sensitivitätsexperimente mit Sedimentkerndaten verglichen. Kapitel 7 enthält die Darstellung des einfachen linearen Modells und seine Anpassung an Beobachtungsdaten zur Erörterung von kombinierten Änderungen in den steuernden Parametern des marinen Kohlenstoffkreislaufs. Schließlich werden die Ergebnisse und Schlußfolgerungen zusammengefaßt.

1.2 CO₂ und Klima

Der Treibhauseffekt der Atmosphäre hebt Lufttemperaturen an der Erdoberfläche im Durchschnitt ca. 35 K über den theoretischen Wert von 248 K für das Strahlungsgleichgewicht der Erde (Fleagle und Businger, 1963). Ursächlich für den Treibhauseffekt sind Bestandteile in der Atmosphäre, die durchlässig für einfallende, kurzwellige Solarstrahlung sind, jedoch die von der Erde ausgesandte langwellige Wärmestrahlung teilweise absorbieren. Es wurde der Begriff "Atmosphäreneffekt" anstelle von "Treibhauseffekt" vorgeschlagen, da in einem Treibhaus die Heizwirkung wesentlich auf dem Einschluß erwärmter Luft beruht und nicht so sehr – der Atmosphäre vergleichbar – auf der Absorption von elektromagnetischer Strahlung in der Glaswand (Fleagle und Businger, 1963). Neben dem Wasserdampf ist CO₂ das bedeutendste Treibhausgas in der Atmosphäre. Sein Volumenanteil an der Troposphärenluft beträgt nur 0.3 ‰. Das Zentrum seiner wichtigsten Absorptionsbande (Rotationsschwingungsbande) liegt bei 15 µm Wellenlänge (Wang et al., 1976; Liou, 1980).

Der CO₂-Gehalt der Atmosphäre wird als Volumenmischungsverhältnis in ppmv (parts per million of volume) bzw. meist kurz in ppm angegeben. Partialdruck und Volumen-

mischungsverhältnis eines Gases in einem Gasgemisch, das den Raum V einnimmt, sind folgendermaßen miteinander verknüpft (Gesetz von Dalton):

$$p_i = \frac{V_i}{V} \cdot p$$

mit

V : gesamter vom Gasgemisch (Luft) erfüllter Raum

V_i : Partialvolumen, das Gas i bei Gesamtdruck p einnimmt

p : Gesamtdruck in Volumen V

p_i : Partialdruck von Gas i , bei Verteilung des Gases über das Gesamtvolumen V

In der Regel wird in der Literatur anstelle des Begriffs Volumenmischungsverhältnis der Ausdruck "Partialdruck" (Symbol $p\text{CO}_2$) bei Angabe von Werten in der Einheit ppm benutzt. Dabei ist nach obiger Formel zu bedenken, daß es sich dabei um den spezifischen Partialdruck ($\frac{p_i}{p}$, Partialdruck bezogen auf den Gesamtdruck) handelt.

Einen Überblick über langzeitige Schwankungen des atmosphärischen $p\text{CO}_2$ gibt Abb. 1. Die dargestellten Werte stammen aus Meßreihen, die jeweils an einem Ort aufgenommen wurden. Der Rückschluß auf globale $p\text{CO}_2$ -Werte aus diesen Messungen ist auf Grund der raschen infrahemisphärischen (deutlich weniger als ein Jahr) und interhemisphärischen Austauschzeit (≈ 1 Jahr, Heimann et al., 1987; Prather et al., 1987) für die Troposphäre bei Betrachtungen von jährlichen und zeitlich umfassenderen Mittelwerten zulässig.

Links im Bild dokumentiert ab 1958 die Mauna Loa Kurve (Hawaii) (CDIC, 1986) den starken anthropogen bedingten $p\text{CO}_2$ -Anstieg (Verbrauch fossiler Energieträger, Landnutzung). Alle Daten aus Messungen vor 1958 beruhen auf der Analyse von Luftblasen, die im Inlandeis Grönlands und der Antarktis eingeschlossen waren. Das vorindustrielle Niveau (Beginn der Industrialisierung Anfang des 19. Jahrhunderts) liegt bei 270–285 ppm (Oeschger et al., 1985; Siegenthaler und Oeschger, 1987; die in Abb. 1 wiedergegebenen Werte zwischen 1958 und 300 n. Chr. wurden Oeschger et al., 1985 entnommen).

Bohrkernmessungen sowohl aus dem grönländischen als auch aus dem antarktischen Inlandeis bestätigen, daß während der letzten Eiszeit der atmosphärische CO_2 -Partialdruck

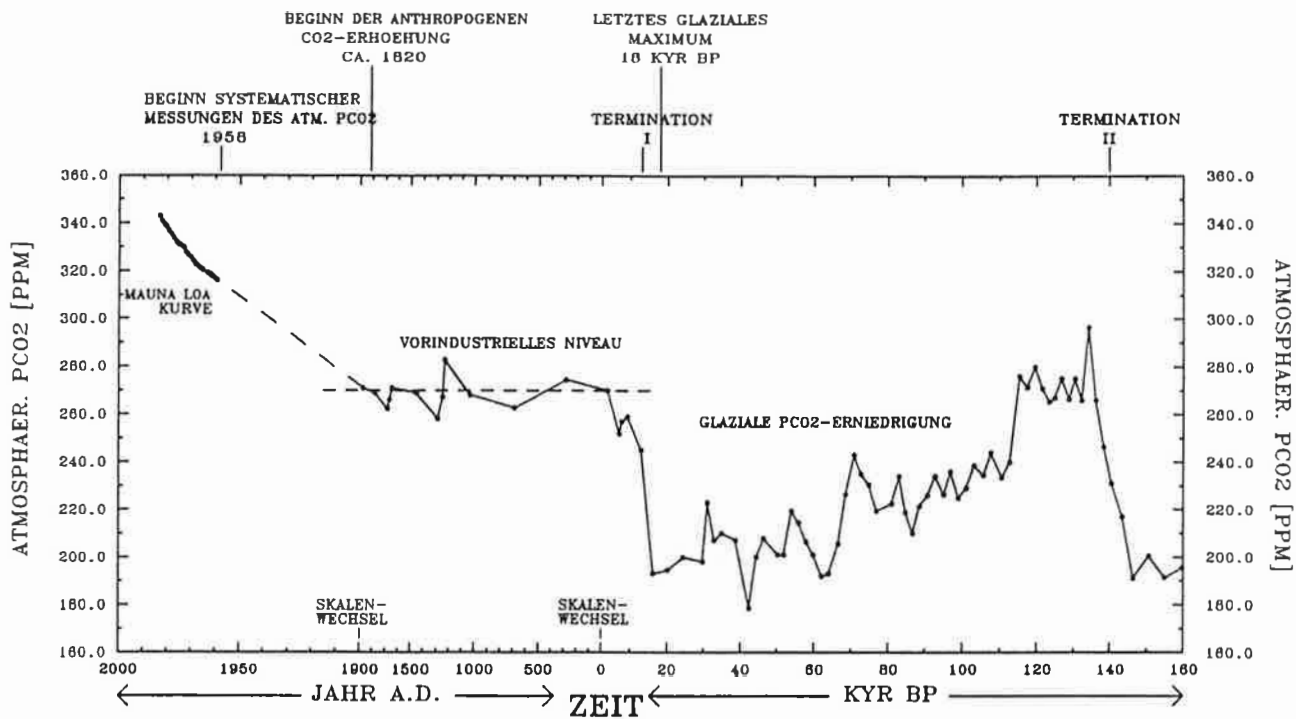


Abbildung 1: Atmosphärischer CO₂-Gehalt in den letzten 160 kyr BP (160,000 Jahren vor heute). (Bitte unterschiedliche Einteilung der Zeitachse beachten; kyr BP = 10³ Jahre vor heute.)

um 80-100 ppm gegenüber dem Holozän (0-10 kyr BP; kyr BP = 10³ Jahre vor heute) vermindert war (Delmas et al., 1980; Neftel et al., 1982; Oeschger et al., 1985; Barnola et al., 1987). Zweifel an der Richtigkeit dieser Ergebnisse bestehen nach menschlichem Ermessen nicht mehr (Broecker und Peng, 1986). Die längste pCO₂-Meßreihe stammt vom Vostok-Eiskern (östliche Antarktis) und umfaßt den gesamten letzten Klimazyklus (0-160 kyr BP, rechte Seite in Abb. 1, Werte vor 300 n. Chr.) (Barnola et al., 1987). Sie zeigt einen sägezahnartigen Verlauf mit Werten um 280 ppm während des letzten Interglazials (um 130 kyr BP) und einem allmählichen Abfall bis auf 200 ppm zum letzten glazialen Maximum (um 18 kyr BP) hin. Die entsprechende aus Deuterium-Messungen im Vostok-Eiskern rekonstruierte nur lokal repräsentative Kurve für die Lufttemperatur (Jouzel et al., 1987) zeigt einen zu der pCO₂-Kurve weitgehend parallelen Verlauf mit einer im Gegensatz zur CO₂-Kurve nur lokal gültigen glazial/interglazialen Amplitude von 12 K (Abb. 2). Ein leichtes Vorlaufen der Temperaturkurve vor der pCO₂-Kurve wird an den jüngeren Flanken der relativen Temperatur- und CO₂-Maxima erkennbar. Eine Phasenverschiebung zwischen Temperatur- und CO₂-Kurve für den Übergang von Kaltzeit- auf Warmzeitbedingungen ist wegen des dort zu verzeichnenden, abrupten Anstiegs der

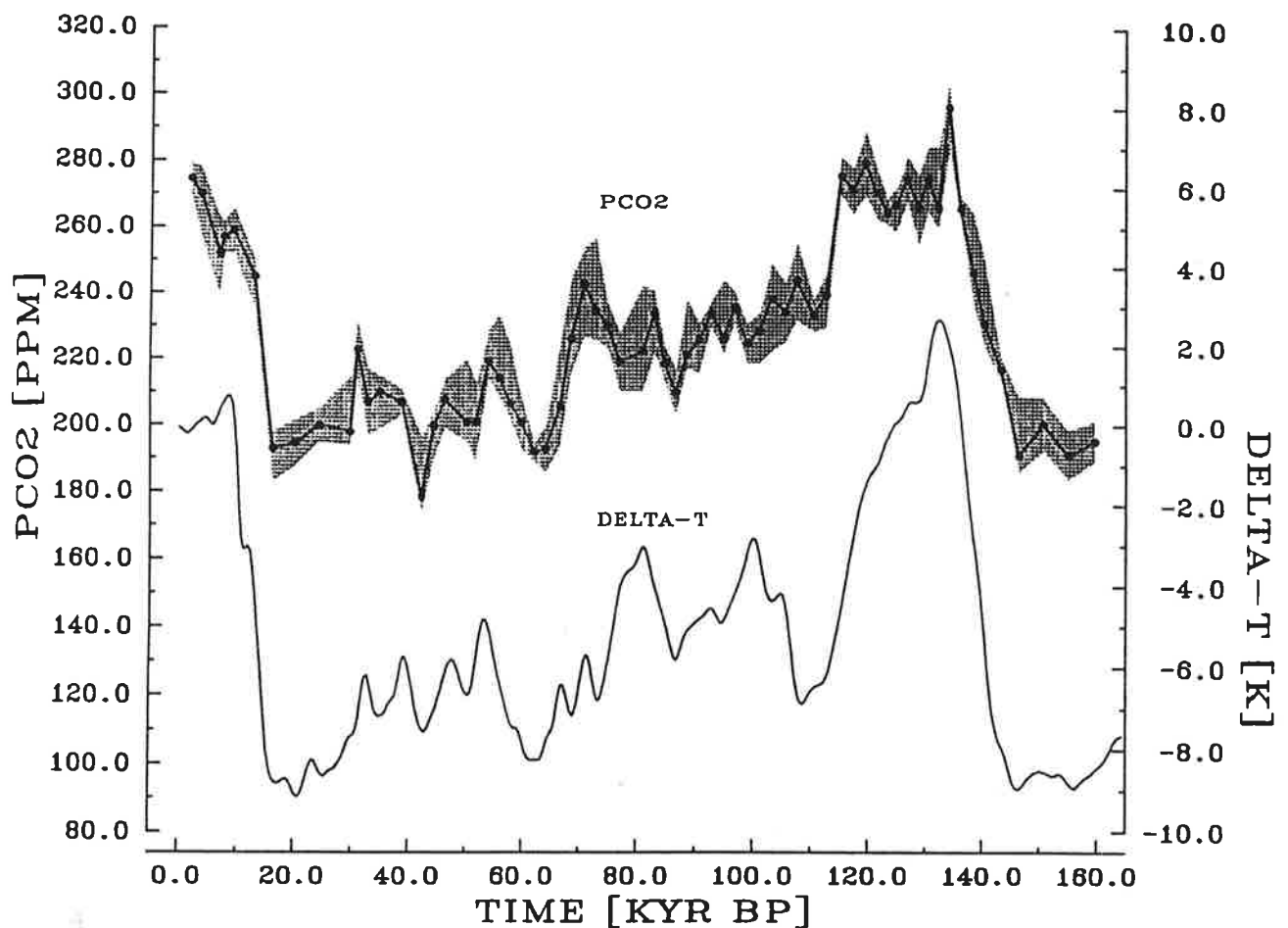


Abbildung 2: Kurven für atmosphärischen CO_2 -Partialdruck und relative Änderung der Lufttemperatur in der Antarktis aus der Analyse des Vostok-Eiskerns (nach Barnola et al., 1987 und Jouzel et al., 1987).

Signale in den Eiskerndaten möglicherweise nicht aufgelöst (Raynaud und Barnola, 1986). Sowohl die pCO_2 - als auch die Temperatur-Zeitserie des Vostok-Eiskerns enthalten Variationen mit den Milankovich-Perioden (Barnola et al., 1987). Diese geben die Variation der solaren Einstrahlung auf die Erde aufgrund von Schwankungen in den Bahnparametern für den Umlauf der Erde um die Sonne an (19- und 23-kyr-Zyklus der Präzession der Tag- und Nachtgleichen = die durch Taumelbewegungen der Erdachse verursachte abwechselnde Verlagerung der Sommer- und Winterhalbjahre der einzelnen Hemisphären in den von der Sonne weiter entfernten Teil der elliptischen Umlaufbahn der Erde; 41-kyr-Zyklus für die Neigung der Erdachse gegen die Ekliptik, 100-kyr-Zyklus für die Exzentrizität der Erdbahn um die Sonne) (Milankovich, 1957; Berger, 1977a,b). Die 41-kyr-Schwankung ist in der pCO_2 Meßreihe jedoch nur schwach ausgeprägt.

Ob CO_2 -Schwankungen ein wesentlicher auslösender Faktor für globale Klimaschwankungen in der Vergangenheit waren ist nicht gesichert. Veränderungen im atmosphärischen

CO₂-Gehalt können ebensogut nur verstärkendes Element von beispielsweise durch Einstrahlungsänderungen induzierten Klimaschwankungen gewesen sein (Genthon et al., 1987) oder primär als passiver Indikator für Klimaschwankungen dienen.

2 Der marine Kohlenstoffkreislauf

2.1 Zur Rolle des Ozeans im Kohlenstoffsystem

Als wesentliche Ursache für atmosphärische CO_2 -Schwankungen im Quartär (0–1500 kyr BP) werden Änderungen im marinen Kohlenstoffkreislauf vermutet. Eine vermehrte Bindung von atmosphärischem Kohlenstoff durch eine Zunahme der Landvegetation wird durch kühleres und trockeneres Klima während der Eiszeit widerlegt. Eher wäre mit einer relativen Anhebung des atmosphärischen CO_2 -Gehalts durch Schwund im terrestrischen Pflanzenbewuchs während der Eiszeit zu rechnen (Shackleton, 1977; Broecker und Peng, 1986). Das Größenverhältnis des terrestrischen Kohlenstoffinventars (Landpflanzen und Böden) zum atmosphärischen Inventar beträgt nur ca. 2.5:1. Das Verhältnis des ozeanischen Kohlenstoffreservoirs zum atmosphärischen Reservoir jedoch beträgt für vorindustrielle Bedingungen ungefähr 70:1 (Moore und Bolin, 1986/87; Graßl et al., 1984; siehe Abb. 3). Kleine Änderungen im ozeanischen Kohlenstoffkreislauf können daher beträchtliche Änderungen im atmosphärischen CO_2 -Partialdruck hervorrufen. Der Transport von im Ozean anorganisch gelöstem Kohlenstoff und partikulärem organischem Kohlenstoff läuft auf Zeitskalen von etwa 0.1–1000 Jahren ab (Oberflächenwasser, Tiefsee) (Broecker und Peng, 1982; Romankevich, 1986). Die raschen glazial-interglazialen atmosphärischen pCO_2 -Anstiege liegen innerhalb dieser Zeitskala. Die Austauschzeit für CO_2 -Gas zwischen Oberflächenwasser ("mixed layer") und Troposphäre beträgt ca. 1 Jahr (Broecker et al., 1980). Darüberhinaus ist die Grenzfläche zwischen Ozean und Atmosphäre sehr groß (73 % der Erdoberfläche). Dadurch ist ein wirkungsvoller Austausch von CO_2 zwischen dem ozeanischen und dem atmosphärischen Reservoir möglich. Wechselwirkungen mit den geologischen Kreisläufen innerhalb der Lithosphäre spielen auf einer Zeitskala von 1–100 kyr eine untergeordnete Rolle. Wechselwirkungen mit der obersten, noch nicht diagenetisch verfestigten, marinen Sedimentschicht und die Variabilität in den Stoffeinträgen über den Festlandsabfluß (Verwitterung) können innerhalb dieser Zeitintervalle für Änderungen im marinen Kohlenstoffsystem unter Umständen wichtig werden.

Eine interglazial-glaziale Veränderung des ozeanischen Kohlenstoffsystems wird durch Analyseergebnisse mariner Sedimentbohrkerne bestätigt. Die in den Sedimentkernen enthaltenen Signale geben Aufschlüsse über Veränderungen im organischen Kohlenstoffhaus-

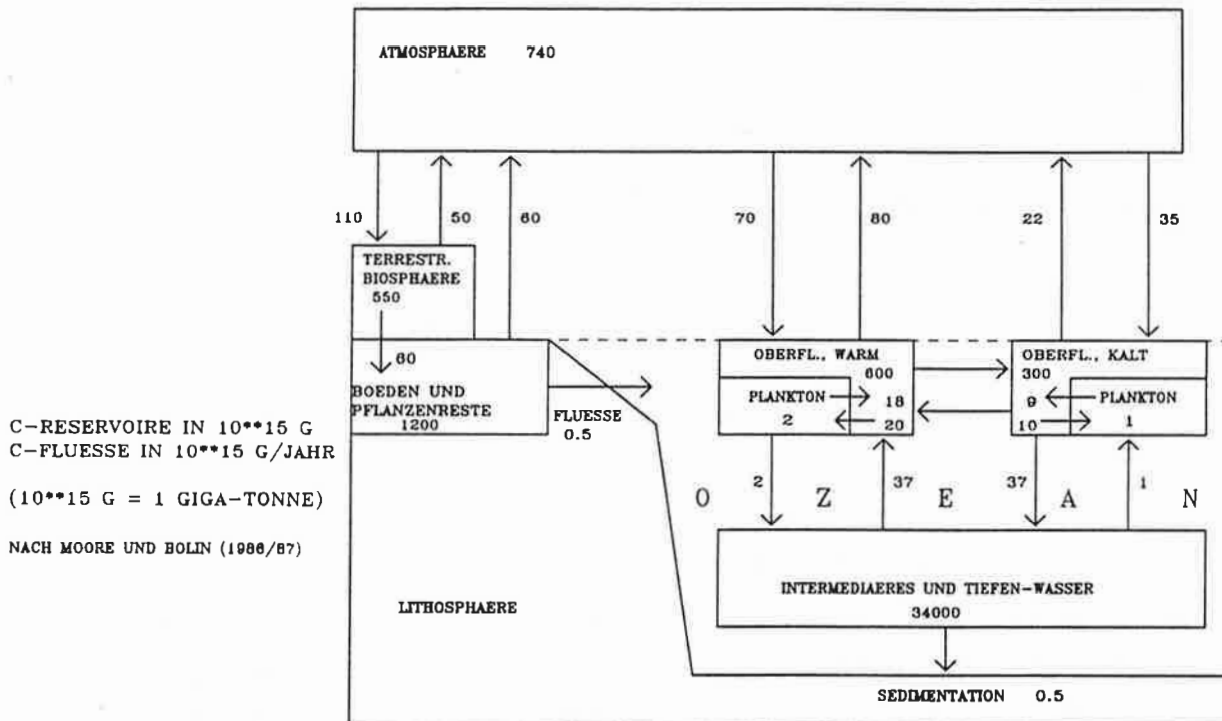


Abbildung 3: Schematische Darstellung des globalen Kohlenstoffkreislaufs nach Moore und Bolin (1986/87).

halt bzw. den eng daran gekoppelten Nährstoffhaushalt, sowie über Veränderungen im Kalkhaushalt des Ozeans. Betrachtet werden dazu insbesondere Veränderungen des ^{13}C : ^{12}C -Verhältnisses und verschiedene Löslichkeitsindizes für Kalkpartikel (s. Kapitel 6).

2.2 Die Prinzipien des marinen Kohlenstoffkreislaufs

Der ozeanische Teil des globalen Kohlenstoffkreislaufs umfaßt den marinen Stoffhaushalt, marine biologische Prozesse und den internen Transport mit den Meeresströmungen, sowie die Wechselwirkungen mit den Nachbarreservoirs (Atmosphäre, marines Sediment und – über den Festlandsabfluß – das terrestrische Reservoir).

Betrachten wir zunächst den Stoffhaushalt des Meeres.

2.2.1 Der anorganische Teil des marinen Kohlenstoffkreislaufs

Kohlenstoff kommt im Ozean in anorganischer Form und organisch gebunden vor, und zwar jeweils sowohl in Lösung als auch partikulär.

Der anorganische Teil des marinen Kohlenstoffkreislaufs wird durch die spezielle stoffliche Zusammensetzung des Meerwassers bestimmt. Insgesamt ist Meerwasser ladungsneutral. Es liegt jedoch ein ladungsmäßiger Überschuß an Kationen starker Säuren und Basen gegenüber den Anionen starker Säuren vor. Deshalb dissoziieren in Meerwasser schwache Säuren zu einem höheren Grad und starke Säuren weniger ausgeprägt als bei einem exakten ladungsmäßigen Ausgleich zwischen starken und schwachen Kationen und Anionen (Rakestraw, 1949; Dietrich und Kalle, 1965). Die Anzahl der Ladungen auf den überschüssigen schwachen Anionen (bzw. den fehlenden starken Anionen) wird als Alkalinität (total alkalinity, TAlk) bezeichnet und in Ladungsäquivalenten ($\mu\text{eqv/l}$) gemessen.

Zu den schwachen Säuren werden definitionsgemäß solche mit einem pK_S -Wert größer als 4.5 gezählt (pK_S bezeichnet den negativen, dekadischen Logarithmus der Säurekonstante; je höher der pK_S -Wert ist, desto geringer ist die Dissoziation und damit die Stärke der jeweiligen Säure). Den weitaus stärksten Beitrag zur Alkalinität liefern die Dissoziationsprodukte der schwachen Säuren Kohlensäure, Borsäure und Wasser (andere Beiträge werden hier vernachlässigt; eine vollständige Definition der Alkalinität findet sich bei Dickson, 1981):

$$[\text{TAlk}] = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{B}(\text{OH})_4^-] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] \quad (1)$$

Hydroxidion und Proton können zwar auch Bestandteile starker Säuren und Basen sein, treten jedoch in dieser Eigenschaft hier mengenmässig hinter den dissoziierten Wassermolekülen stark zurück.

Die Alkalinität kann durch Titration einer Meerwasserprobe mit einer starken Säure ermittelt werden. Der Endpunkt der Titration ist durch einen plötzlichen Abfall des pH-Werts gekennzeichnet und ist erreicht, wenn die Protonenbedingung (Butler, 1964)

$$[\text{H}^+] = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{B}(\text{OH})_4^-] + [\text{OH}^-]$$

erfüllt ist. Korrekterweise sollte im Zusammenhang mit dem marinen Kohlenstoffkreislauf der Begriff Titrationsalkalinität anstelle von Alkalinität verwendet werden, da das Referenzniveau für die Protonenkonzentration per Definition festgelegt ist (angelehnt an die

Definition starker und schwacher Säuren) und prinzipiell verschoben werden kann (vgl. Referenzniveau für potentielle Energie).

Gleichung (1) kann durch Aufführung der starken Kationen und Anionen auf der linken Seite zur Erhaltungsgleichung für elektrische Ladung ergänzt werden:

$$\begin{aligned}
 & ([TAlk] =) \\
 & [Na^+] + [K^+] + 2[Mg^{2+}] + 2[Ca^{2+}] + [NH_4^+] \dots \\
 & - [Cl^-] - 2[SO_4^{2-}] - [Br^-] - [NO_3^-] - [H_2PO_4^-] - \dots \\
 = & [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [B(OH)_4^-] + [OH^-] - [H^+]
 \end{aligned} \tag{2}$$

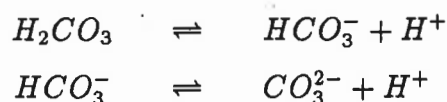
Diese Beziehung schafft die Verbindung zwischen allen im Meerwasser in Lösung befindlichen Ionen und dem marinen Kohlenstoffkreislauf.

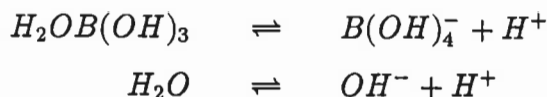
Der CO_2 -Partialdruck im Oberflächenwasser $pCO_{2Wasser}$ ergibt sich aus der Löslichkeit α und der Konzentration an freiem oder undissoziiertem CO_2 (CO_2 plus Kohlensäure H_2CO_3 als hydratisierter Form, abkürzend geschrieben als Kohlensäure H_2CO_3) gemäß dem Henry'schen Gesetz:

$$pCO_{2Wasser} = \alpha \cdot H_2CO_3 \tag{3}$$

Die physikalische Löslichkeit von CO_2 -Gas im Meerwasser steigt mit abnehmender Temperatur und abnehmendem Salzgehalt (Weiss, 1974).

Aufgrund der positiven Alkalinität des Meerwassers dissoziiert die Kohlensäure dort wesentlich stärker als in Süßwasser. Der größte Anteil des ins Meer eingetragenen CO_2 's wird als Bicarbonat-Ion HCO_3^- gespeichert, der zweitgrößte Anteil als Carbonat-Ion CO_3^{2-} . Das Verhältnis $H_2CO_3:HCO_3^-:CO_3^{2-}$ im Meerwasser beträgt durchschnittlich etwa 2:95:3 (Baes, 1982). Die hohe HCO_3^- -Konzentration im Meerwasser bewirkt dessen starkes Pufferungsvermögen und seine um zwei Größenordnungen höhere Aufnahmekapazität für CO_2 gegenüber Süßwasser (Dietrich und Kalle, 1965). Die zwei Dissoziationsstufen der Kohlensäure, die Dissoziation von Borsäure und die Dissoziation des Wassers werden durch folgende Reaktionsgleichungen veranschaulicht:





Sie können durch folgende Massenwirkungsgesetze quantifiziert werden, wobei K_1 , K_2 , K_B , und K_W von Temperatur, Salzgehalt und hydrostatischem Druck abhängige Konstanten sind:

$$K_1 = \frac{[HCO_3^-][H^+]}{[H_2CO_3]} \quad (4)$$

$$K_2 = \frac{[CO_3^{2-}][H^+]}{[HCO_3^-]} \quad (5)$$

$$K_B = \frac{[B(OH)_4^-][H^+]}{[H_2OB(OH)_3]} \quad (6)$$

$$K_W = [OH^-][H^+] \quad (7)$$

mit

K_1, K_2 : Dissoziationskonstanten für Kohlensäure

K_B : Dissoziationskonstante für Borsäure

K_W : Ionenprodukt des Wassers (die sich nur vernachlässigbar wenig ändernde Wasserkonzentration ist mit in K_W hineingezogen)

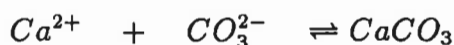
Der gesamte anorganisch gelöste Kohlenstoff (Gesamtkohlenstoff, ΣCO_2) und das (für die Alkalinität und damit auch den Kohlenstoffhaushalt bedeutungsvolle) gesamte anorganisch gelöste Bor (Gesamtborat) werden zusammengefaßt zu:

$$[\Sigma CO_2] = [H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] \quad (8)$$

$$[TB] = [H_2OB(OH)_3] + [B(OH)_4^-] \quad (9)$$

Beide Größen können gemessen werden.

Das mengenmäßig wichtigste im Ozean in festem (bzw. partikulärem) Zustand vorkommende anorganische Salz, das Kohlenstoff enthält, ist Calciumcarbonat ($CaCO_3$). Es tritt in zwei Modifikationen auf, als Calcit und als metastabiler Aragonit. Beide Modifikationen besitzen ein unterschiedliches Löslichkeitsprodukt. Wenn man formal nur ein Löslichkeitsprodukt für $CaCO_3$ (K_{sp}) betrachtet, dann gilt:



und quantitativ

$$K_{sp} = [Ca^{2+}][CO_3^{2-}] \quad (10)$$

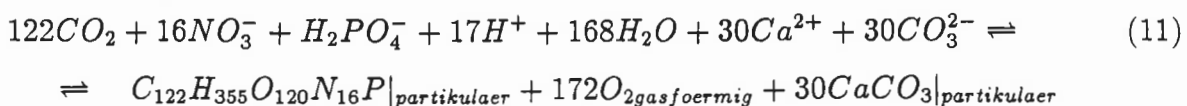
Die Konstante K_{sp} hängt ebenfalls von Temperatur, Salzgehalt und Druck ab. Glg. (10) gilt nur, sofern im Gleichgewichtszustand (festes) $CaCO_3$ vorliegt.

Die Beziehungen (1), (3), (4), (5), (6), (7), (8), (9) und (10) bilden zusammen die Basis für die quantitative Erfassung des anorganischen marinen Kohlenstoffsystems. Die Größen α , K_1 , K_2 , K_B , K_W , K_{sp} , [TB] und $[Ca^{2+}]$ sind als Funktionen von T, S und hydrostatischem Druck p (im Rahmen der Meßgenauigkeit) bekannt. Mit Hilfe der oben aufgeführten Beziehungen lassen sich alle anderen Kohlenstoffgrößen $[H_2CO_3]$, $[HCO_3^-]$, $[CO_3^{2-}]$, [TAlk], $[\Sigma CO_2]$, sowie $[H_2OB(OH)_3]$, $[B(OH)_4^-]$, $[OH^-]$ und $[H^+]$ berechnen, sofern zwei dieser Größen bekannt sind (z.B. Deffeyes, 1965).

2.2.2 Biologische Umsetzungen – organischer Kohlenstoff und Calciumcarbonat

Meeresorganismen greifen auf zweierlei Weise in den für die Steuerung des atmosphärischen pCO_2 relevanten, anorganischen Kohlenstoffhaushalt ein. Zum einen durch Produktion und Zersetzung von partikulärem, organischem Kohlenstoff POC (organisches Gewebe der Organismen), zum anderen durch Bildung und Auflösung von $CaCO_3$ -haltigen Hartteilen (Kalkschalen). Den entscheidenden Anteil an der marinen, biologischen Produktivität hat pflanzliches Plankton (Romankevich, 1986). Hier wird deshalb nur dieses berücksichtigt.

Grundlegender limitierender Faktor für das Pflanzenwachstum im Ozean sind die für die Photosynthese erforderlichen Lichtverhältnisse und das Nährstoffangebot (Nährstoffe sind z.B. Phosphat und Nitrat). Produktion von pflanzlichem Material findet daher primär in der obersten, durchleuchteten Wasserschicht (euphotische Zone) statt. Die Produktion von POC und Kalkschalenmaterial läuft stark vereinfacht gemäß folgender Reaktion ab, wobei Nährstoffe und anorganisch gelöster Kohlenstoff verbraucht und Sauerstoff O_2 frei werden:



Das Verhältnis der Elemente P:N:C: ΔO_2 in Meerwasser und planktonischer Substanz (hier 1:16:122:172, Takahashi et al., 1985) wird "Redfield-Ratio" (siehe Redfield et al., 1963) genannt. ΔO_2 bezeichnet dabei die während der Produktion organischen Kohlenstoffs parallel zum Nährstoffverbrauch frei werdende Menge Sauerstoff.

Broecker und Peng (1982) zufolge werden bei der Produktion von pflanzlichem Plankton Kohlenstoffatome im Verhältnis von durchschnittlich 1:4 an $CaCO_3$ und an POC gebunden. Dieses Verhältnis von $C_{CaCO_3}:C_{organisch}$ in planktonischer Substanz wird als "Rain-Ratio" bezeichnet.

Planktonwachstum, d.h. die Aufnahme von Nährstoffen durch Organismen (bzw. der Entzug von Nährstoffen aus dem Meerwasser), erhöht sich mit zunehmendem Nährstoffangebot. Dies wird theoretisch anhand der Michaelis-Menten-Kinetik für die Nährstoffaufnahme (z.B. Dugdale, 1977) formuliert:

$$\frac{dP}{dt} = \frac{V_{max} \cdot P^2}{K_s + P} \quad (12)$$

wobei

P : Nährstoffkonzentration

V_{max} : maximale Nährstoffaufnahme

K_s : Michaelis-Menten-Konstante (half saturation constant; Nährstoffkonzentration, wo $dP/dt = P \cdot V_{max}/2$).

Die stärkste Zunahme der Nährstoffaufnahme erfolgt dabei ausgehend von geringen Nährstoffkonzentrationen. Schließlich nähert sich die Nährstoffaufnahme bei höheren Nährstoffkonzentrationen asymptotisch dem Wert V_{max} . Die Wachstumsrate hängt neben dem Nährstoffangebot von weiteren Größen wie Turbulenzgrad des Wassers, Sonneneinstrahlung und Wassertemperatur ab.

Plankton-Organismen sind im allgemeinen nicht zur Eigenbewegung befähigt, können aber ihre vertikale Position in der Wassersäule verändern (z.B. Tait, 1981), etwa um wechselnden Lichtverhältnissen Rechnung zu tragen. Die Reste abgestorbener Organismen hingegen sinken durch die Wassersäule und werden abgebaut. POC wird unter Mitwirkung von Bakterien unter Sauerstoffverbrauch remineralisiert. Für jedes P-Atom, das als Phosphat-Ion (PO_4^{3-} , abkürzende Schreibweise: PO_4) oder (Di-)Hydrogenphosphat-Ion ($H_2PO_4^-$ bzw.

HPO_4^{2-}) an die Wassersäule in anorganischer Form zurückgegeben wird, wird die der Redfield-Ratio $\text{P}:\Delta\text{O}_2$ entsprechende Menge Sauerstoff dem Meerwasser entzogen. Bei der Zersetzung organischen Materials werden ebenso die Kohlenstoffverbindungen gemäß der Redfield-Ratio in anorganischer Form ins Wasser zurückgeliefert, wobei der pCO_2 und der H^+ -Gehalt steigen (s. Glg. 11).

Im oberen Ozean treten Übersättigungen bezüglich Calciumcarbonat bis zu einigen 100 % auf. Dennoch scheint die Bildung von CaCO_3 im Meerwasser nahezu ausschließlich auf Organismenätigkeit zu beruhen (Degens, 1968). Beobachtungen von anorganischer CaCO_3 -Fällung im Ozean sind sehr selten und beziehen sich auf kleinere Regionen (z.B. Oolithbildung bei den Bahamas). Eine erhöhte Keimbildungsrate für die marine, anorganische CaCO_3 -Kristallisation scheint fast nur bei Gegenwart von Magnesium-Ionen möglich (Degens, 1968; Cooke und Kepkay, 1984). Dabei bildet sich jedoch kein reines CaCO_3 sondern Magnesiumcalciumcarbonat dessen Löslichkeitsprodukt weit über demjenigen von reinem CaCO_3 liegt. Die Sättigungskonzentration (d.h. die Löslichkeit) für CaCO_3 steigt mit zunehmendem Druck und abnehmender Wassertemperatur. Der durch Remineralisierung organischen Materials in tiefen Schichten erhöhte CO_2 und H^+ -Gehalt führt zudem einen erheblichen Teil der dort vorliegenden CO_3^{2-} -Ionen in HCO_3^- -Ionen über. Deswegen werden CaCO_3 -Partikel in tiefen Wasserschichten ganz oder teilweise wieder aufgelöst. Entscheidend für Über- oder Untersättigung bezüglich CaCO_3 ist im Meerwasser primär die CO_3^{2-} -Ionen-Konzentration, da grundsätzlich wesentlich mehr Ca^{2+} -Ionen im Ozean vorliegen, als zur Bildung von Calciumcarbonat herangezogen werden können.

Nach dem Absterben der in der Oberflächenschicht produzierten planktonischen Organismen sinken deren Überreste durch die Wassersäule nach unten. Die Sinkgeschwindigkeiten für biogene, partikuläre Substanz liegen durchschnittlich bei etwa 100 m pro Tag (z.B. Suess, 1980). Informationen über Flußraten von biogenem, partikulärem Material durch die Wassersäule beruhen in erster Linie auf der Auswertung von Meßdaten aus Sedimentfallen (z.B. Honjo et al., 1982). Demnach wird der Großteil des in der euphotischen Zone produzierten POC in den obersten 1000 m des Ozeans remineralisiert, während CaCO_3 -Bestandteile erst in größeren Tiefen vermehrt aufgelöst werden. Bedeutende Ablagerungen organischer Substanz finden sich deshalb nur im Bereich der Kontinentalschelfe und Flachmeere. Tiefseesedimente können hingegen erhebliche Mengen CaCO_3 enthalten. Tiefseeregionen unterhalb der Calciumcarbonat-Kompensationstiefe (CCD, calcium carbonate

compensation depth), wo sich Flußrate der CaCO_3 -Partikel und deren Auflösungsrate angleichen, sind allerdings frei von CaCO_3 . Die Grenze zwischen Über- und Untersättigung bezüglich CaCO_3 wird bei experimenteller Bestimmung wegen der fehlenden Genauigkeit des Löslichkeitsprodukts empirisch über die "Lysokline" ermittelt (z.B. Broecker und Takahashi, 1978). Diese bezeichnet den Tiefenhorizont, in dem herabsinkende CaCO_3 -Partikel eine deutliche Zunahme an Auflösungsgrad aufweisen. Man unterscheidet die Aragonitlysokline und die Calcitlysokline. Die Lage beider Tiefenhorizonte wurde punktuell durch Messungen ermittelt (Ben-Yaakov, 1974; Broecker und Takahashi, 1978). Die Aragonitlysokline liegt dabei ca. 1000 m oberhalb der Calcitlysokline.

Die Sedimentationsrate in der Tiefsee liegt je nach Region etwa zwischen 1 mm und 1 m pro 1000 Jahre (Brinkmann, 1984). Dabei sind neben dem CaCO_3 und dem POC in dieser Zahl die umfangreichen Silikatablagerungen mit eingerechnet. Durch Schwerkraft und Auflast wird das sedimentierte Material allmählich komprimiert und schließlich diagenetisch verfestigt. Die oberste Sedimentschicht wird jedoch durch Benthosorganismen durchgearbeitet und dabei aufgelockert. Bei starken Bodenströmungen kann daher bereits sedimentiertes Material der obersten Sedimentschicht wieder in die Wassersäule zurückgewirbelt werden. Die der Wechselwirkung mit dem Ozeanwasser zur Verfügung stehende Menge an marinem Calciumcarbonatsediment wird für die Gegenwart auf rund 5000 GtC geschätzt (Broecker und Takahashi, 1977). Dies entspricht der in den obersten 9 cm Sediment enthaltenen Menge an CaCO_3 . Darunterliegendes CaCO_3 -Material ist nach vollständiger Rücklösung des darüberliegenden CaCO_3 ins Meerwasser durch die übrigen Sedimentbestandteile versiegelt und dem Ozeanwasser nicht mehr zugänglich. Die dem Meer durch Sedimentation entzogenen Stoffe werden durch den Stoffeintrag über den Festlandsabfluß (und durch juvenile Einträge aus untermeerischem Vulkanismus) kompensiert.

Schließlich steht der Ozean mit dem atmosphärischen Reservoir in Verbindung. CO_2 wird zwischen Atmosphäre und Oberflächenwasser durch molekulare Diffusion, Wassertröpfchen, die die Wasseroberfläche verlassen und verdunsten, sowie über Gasbläschen, die vom Wellengang eingeschlossen werden, ausgetauscht. (z.B. Liss und Merlivat, 1986). Die Gasaustauschrate hängt dabei unter anderem von der stofflichen Beschaffenheit des Oberflächenfilms auf der Wasseroberfläche und der Windgeschwindigkeit ab.

Neben dem partikulären organischen Kohlenstoff liegt organischer Kohlenstoff im Meerwasser auch in gelöster Form vor (dissolved organic carbon, DOC). Gelöster, organischer

Kohlenstoff DOC und partikulärer, organischer Kohlenstoff POC werden konventionell über den Teilchendurchmesser unterschieden. Organische Kohlenstoffbestandteile, die ein 0.45-1.0 μm -Filter durchdringen, werden zum DOC gezählt (Mopper und Degens, 1979; Romankevich, 1986). Größe und Umwälzraten des DOC-Reservoirs sind aufgrund der kontroversen Meßresultate bei Anwendung verschiedener Analysemethoden (Böhme, 1975; Collins und Williams, 1977; Gordon und Sutcliffe, 1973; Sugimura und Suzuki, 1988) nur unzureichend bekannt. Bis vor kurzem wurde aus den hohen ^{14}C -Altern von marinem DOC (Williams et al., 1969; Williams und Druffel, 1987) auf dessen geringe Umwälzrate im Ozean geschlossen. Die Meßbefunde von Sugimura und Suzuki (1988) weisen auf möglicherweise bedeutende, bislang nicht erfaßte DOC-Anteile hin, die rascher remineralisiert werden.

Einen zusammenfassenden Überblick über das Ineinandergreifen der verschiedenen Kohlenstoffumsetzungen im Ozean gibt Abb. 4. In diesem "Deffeyes-Diagramm" (nach Deffeyes, 1965) lassen sich simultane Gleichgewichtsänderungen im marinen Kohlenstoffsystem für die Größen $[\Sigma\text{CO}_2]$, $[\text{TA}]$ und eine dritte Größe – hier pCO_2 (bzw. $\text{pCO}_2/\alpha=\text{H}_2\text{CO}_3$) – ablesen. Gasaustausch mit der Atmosphäre (z.B. Aufnahme bzw. Verlust durch Änderungen der Löslichkeit an CO_2 -Gas) verändert nur den Gesamtkohlenstoffgehalt ΣCO_2 , nicht aber die Alkalinität. Aufnahme von atmosphärischem CO_2 durch den Ozean bedeutet wachsenden Gesamtkohlenstoffgehalt, steigenden pCO_2 im Wasser und konstant bleibende Alkalinität. Produktion von POC entzieht dem Wasser (neben den Nährstoffen) anorganisch gelösten Kohlenstoff ΣCO_2 und läßt den CO_2 -Partialdruck im Wasser sinken. Die Alkalinität nimmt dabei leicht zu, da gemäß der Redfield-Ratio Nitrat-Ionen (NO_3^-) und Dihydrogenphosphat-Ionen (H_2PO_4^-) vom Plankton aufgenommen und der Wassersäule entzogen werden (vgl. die Gleichungen (2) und (11)). Die Bildung von Calciumcarbonat-Schalen führt zu einer doppelt so starken Abnahme der Alkalinität als des anorganisch gelösten Gesamtkohlenstoffgehalts (Glg. (2) und (11)). Die starke Alkalinitätsabnahme führt netto zu einer Zunahme des pCO_2 im Meerwasser, trotz der Erniedrigung des Gesamtkohlenstoffgehalts. Umgekehrt wird der pCO_2 bei Remineralisierung von POC erhöht, bei Auflösung von CaCO_3 -Schalenmaterial erniedrigt.

LINES OF CONSTANT $-\log([H_2CO_3])$:

AT S = 35.0
 T = 5.0 DEG C
 P = 0.0 DBAR

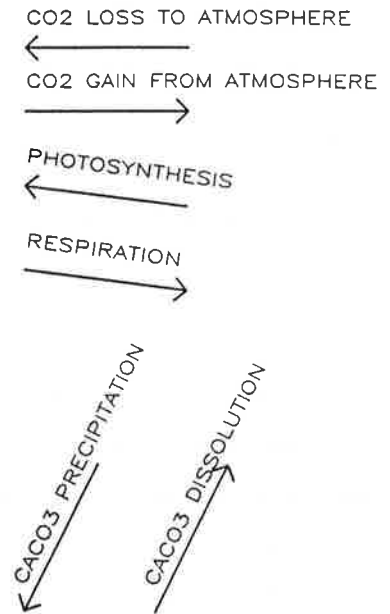
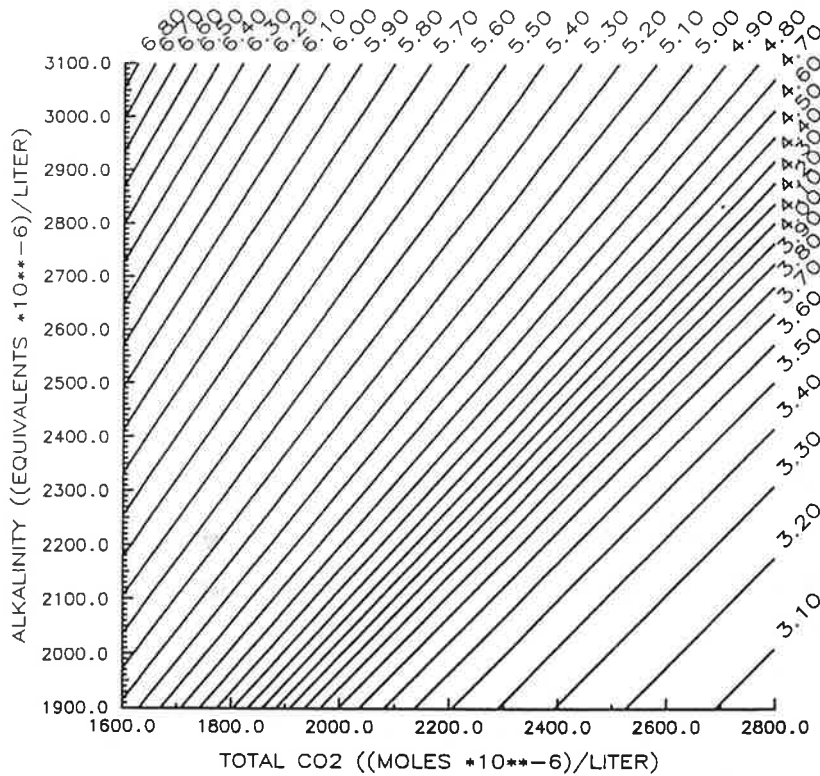


Abbildung 4: "Deffeyes-Diagramm" - Linien gleichen CO_2 -Partialdrucks (bzw. H_2CO_3 's). Die Pfeile geben die Richtung an, in der sich die Kenngrößen Gesamtkohlenstoff und Alkalinität des marinen Kohlenstoffsystems bei verschiedenen Prozessen verschieben.

2.2.3 Kohlenstoffisotope

Die relative Aufteilung des Kohlenstoffs in seine Isotope ^{12}C , ^{13}C und ^{14}C spielt für die Steuerung des CO_2 -Partialdrucks selbst keine Rolle. Die Isotope geben jedoch wichtige Informationen über die Umsetzungen innerhalb des globalen Kohlenstoffsystems und Anhaltspunkte zur Validierung von Modellrechnungen anhand von Meßdaten. Den stabilen

Kohlenstoffisotopen ^{12}C und ^{13}C steht das mit einer Halbwertszeit von 5730 a (Zerfallskonstante $\lambda=1/8267 \text{ a}^{-1}$, Stuiver und Pollach, 1977) zerfallende, radioaktive ^{14}C gegenüber.

Die Kohlenstoffisotope kommen in der Natur in einem Mengenverhältnis von ungefähr $^{12}\text{C}:^{13}\text{C}:^{14}\text{C}=1:10^{-2}:10^{-12}$ vor (Bolin et al., 1979). ^{14}C entsteht durch Wechselwirkung von Stickstoff mit kosmischer Strahlung in der oberen Atmosphäre und wird zu $^{14}\text{CO}_2$ oxidiert (Lal und Peters, 1967). Über den Gasaustausch, Diffusion, tiefreichende Konvektion, Sedimentation und die Tiefenzirkulation erreicht ^{14}C alle Bereiche des Weltozeans. Großräumig wird die Verteilung von ^{14}C im Ozean durch den Transport mit den Meeresströmungen und den radioaktiven Zerfall dominiert. Es dient als Spurenstoff zur Identifikation, Herkunfts- und Altersbestimmung von Wassermassen.

^{13}C ist das stabile, schwere C-Isotop. Seine Verteilungen werden neben dem Transport durch die Ozeanzirkulation von Fraktionierungseffekten dominiert. Unter Isotopenfraktionierung versteht man Änderungen in den Isotopenverhältnissen durch unterschiedlich starke, prozentuale Umsatzraten der verschiedenen Isotope eines Elements bei Phasenübergängen und chemischen Reaktionen. ^{13}C -Werte werden deshalb nicht als absolute Konzentrationen sondern als Abweichung des $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Verhältnisses einer Probe von einem Standardverhältnis (s. Keeling, 1981) angegeben:

$$\delta^{13}\text{C} = \left(\frac{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{Probe}}}{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{Standard}}} - 1 \right) \cdot 1000 \quad [\text{‰}]$$

Für das Tiefenwasser des Nordpazifiks gilt für den rezenten Ozean $\delta^{13}\text{C}_{\Sigma\text{CO}_2} \approx 0 \text{ ‰}$, im Oberflächenwasser des präindustriellen Zustands werden Werte um 2.5 ‰ erreicht (Broecker und Peng, 1982). Diese Differenzen beruhen auf der Isotopenfraktionierung bei Produktion des organischen, pflanzlichen Planktongewebes, das gegenüber dem umgebenden Oberflächenwasser einen um 20 ‰ geringeren $\delta^{13}\text{C}$ -Wert aufweist (Broecker und Peng, 1982). In tiefen Schichten wird durch die Remineralisierung des POC der relative Überschuß an ^{13}C -Atomen im gelösten ΣCO_2 durch vermehrte Rückführung von ^{12}C -Atomen wieder ausgeglichen. Der Fraktionierungseffekt für $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ bei Bildung von CaCO_3 -Hartmaterial beträgt nur ca. 0.002 ‰ (Emrich et al., 1970), ist also um eine Größenordnung niedriger als bei der Produktion von POC. Wegen des mengenmäßig geringeren Anteils von CaCO_3 -Schalen gegenüber organischem Gewebe am biogenen, partikulären Material, wird die marine ^{13}C -Verteilung vom Fraktionierungseffekt bei Bildung von POC beherrscht. Das $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Verhältnis unterliegt prinzipiell (aufgrund der höheren

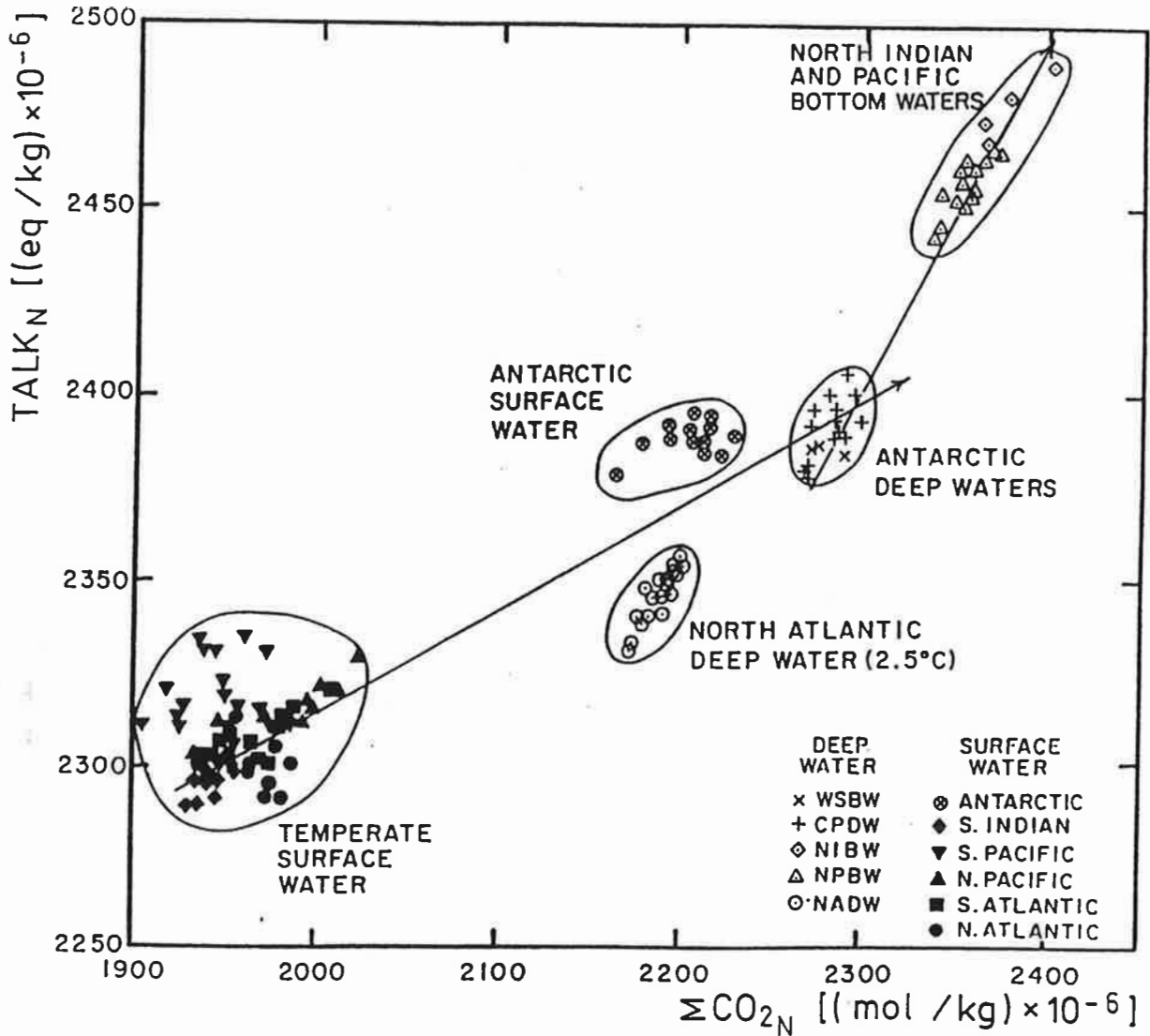


Abbildung 5: Alkalinität gegen anorganisch gelösten Gesamtkohlenstoff für verschiedene Wassermassen. Messungen aus dem GEO-SECS Programm (nach Broecker und Peng, 1982, Datenquelle: Takahashi et al., 1980). (Index N: salzgehaltsnormiert)

Atom-Masse des ¹⁴C) stärkerer Fraktionierung als das Verhältnis ¹³C/¹²C. Die im Ozean auftretenden, zerfallsbedingten Gradienten für ¹⁴C liegen jedoch um 1-2 Größenordnungen höher, so daß Fraktionierungseffekte für die marine ¹⁴C-Verteilung eine untergeordnete Rolle spielen. (Die Fraktionierung des ¹⁴C muß jedoch berücksichtigt werden, wenn man Proben unterschiedlicher Substanz bezüglich ihrer formalen ¹⁴C-Alter vergleicht; siehe Δ¹⁴C-Notation in Abschnitt 4.11).

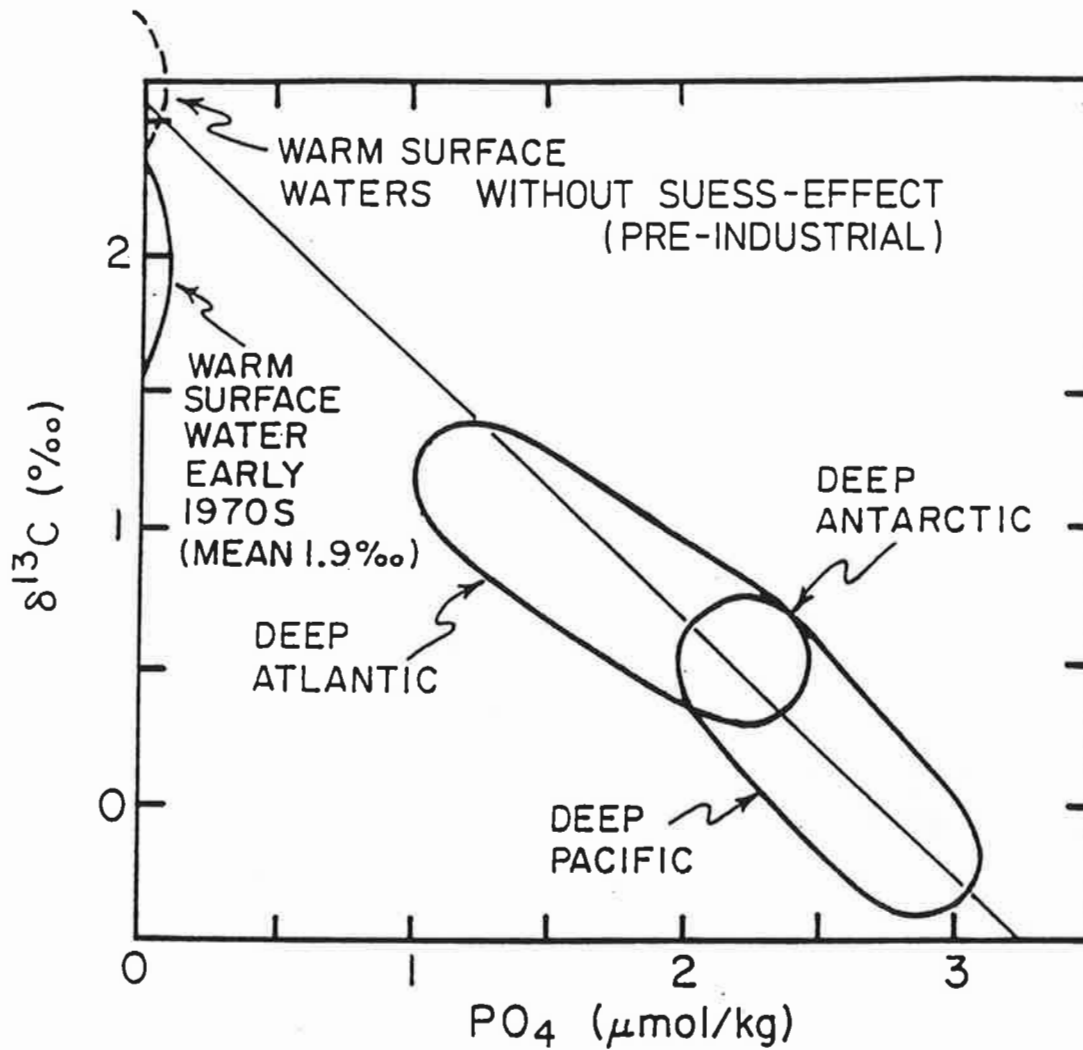


Abbildung 6: Beziehung zwischen $\delta^{13}\text{C}$ und Phosphat im Weltozean. (nach Broecker und Peng, 1982, S. 309, verschiedene Datenquellen, siehe dort)

Alle bislang geschilderten Umsetzungen von Kohlenstoff im Ozean werden durch advective und diffusive Transportprozesse mit dem Bewegungsfeld des Ozeans überlagert und beeinflusst. Zunächst kann qualitativ zwischen "jüngerem" (oberflächennahem, kürzlich in Kontakt mit der Atmosphäre gewesenem) und "altem" (aus tieferen Schichten stammendem) Wasser unterschieden werden. Junges Wasser enthält aufgrund von Organismen-tätigkeit einen geringen Gehalt an gelösten Nährstoffen, einen hohen relativen ^{13}C -Überschuß, wenig anorganisch gelösten Kohlenstoff, eine geringe Alkalinität (aufgrund der Kalkproduktion) und einen hohen Sauerstoffgehalt (bedingt durch die Wechselwirkung mit der Atmosphäre

und die Photosynthese). Altes Wasser dagegen ist bereits über einen längeren Zeitraum dem Regen abgestorbener biogener Substanz aus oberen Schichten ausgesetzt. Es weist aufgrund der fortwährenden Remineralisierungs- und Auflösungsprozesse partikulärer organischer und kalkhaltiger Substanz hohe Gehalte an gelösten Nährstoffen, geringe relative ^{13}C -Anteile, eine hohe Konzentration an anorganischem gelösten Kohlenstoff, hohe Alkalinitätswerte und einen geringen Sauerstoffgehalt auf.

In erster grober Näherung kann die globale Ozeanzirkulation als ein großes Förderbandsystem aufgefaßt werden ("conveyor belt circulation", Broecker und Peng, 1982). Seinen Anfang hat es im Nordatlantik, wo es sich bei den Tiefenwasserbildungsgebieten von der Oberfläche bis in große Tiefen bewegt, in der Tiefe bis zum Antarktischen Wasserring führt, dort für kurze Zeit die Oberfläche berührt, wieder in der Tiefe dem Nordindik und Nordpazifik zustrebt, dort aufsteigt und auf verschlungenen Wegen über den Südatlantik und den Äquator wieder bis zum Ausgangspunkt Nordatlantik läuft (vgl. auch Stommel und Arons, 1960; Reid et al., 1978; Gordon, 1986). Zur Illustration dieses Schemas dienen die Wassermassendiagramme, bei denen Alkalinität gegen anorganisch gelösten Gesamtkohlenstoff ("Deffeyes-Diagramm") (Abb. 5) und $\delta^{13}\text{C}$ gegen Phosphat (Abb. 6) aufgetragen sind. Dem Oberflächenwasser entziehen Planktonorganismen durch den integralen Effekt der Bildung von POC und CaCO_3 Alkalinität, anorganisch gelösten Kohlenstoff und Nährstoffe (u.a. PO_4), während der prozentuale ^{13}C -Gehalt aufgrund der Bevorzugung von leichtem ^{12}C zum Einbau in organisches Gewebe in der oberflächennahen Schicht seinen Maximalwert besitzt. Vom Oberflächenwasser ausgehend steigen $[\text{TAlk}]$, $[\Sigma\text{CO}_2]$, und $[\text{PO}_4]$ allmählich über das nordatlantische Tiefenwasser und das Tiefenwasser der Antarktis bis zum tiefen Pazifik hin an, der $\delta^{13}\text{C}$ -Wert sinkt allmählich bis zu seinem Minimum im pazifischen Tiefenwasser. All diese Trends sind charakteristisch für einen fortschreitenden Alterungsprozeß des Wassers. Durch den Fluß biogener, partikulärer Substanz aus oberen Schichten, Remineralisierung von POC und Auflösung von CaCO_3 -Hartteilen nehmen $[\text{TAlk}]$ und $[\Sigma\text{CO}_2]$ insgesamt zu. Der relative Anteil der CaCO_3 -Rücklösung gegenüber der POC-Remineralisierung steigt im Pazifik an, wie aus dem verstärkten Anwachsen der Alkalinität (Abb. 5) und der leicht stagnierenden PO_4 -Zunahme (Abb. 6) zwischen tiefem antarktischen und tiefem pazifischen Wasser erkennbar ist. Der Kreislauf der globalen Ozeanzirkulation wird durch Aufquellen von Wasser aus tiefen Schichten in äquatorialen Regionen, im Nordpazifik und Nordindik, sowie durch Rückströmung von Wasser in oberen Schichten zu den Tiefenwasserbildungsgebieten des Nordatlantik (La-

A T M O S P H Ä R E

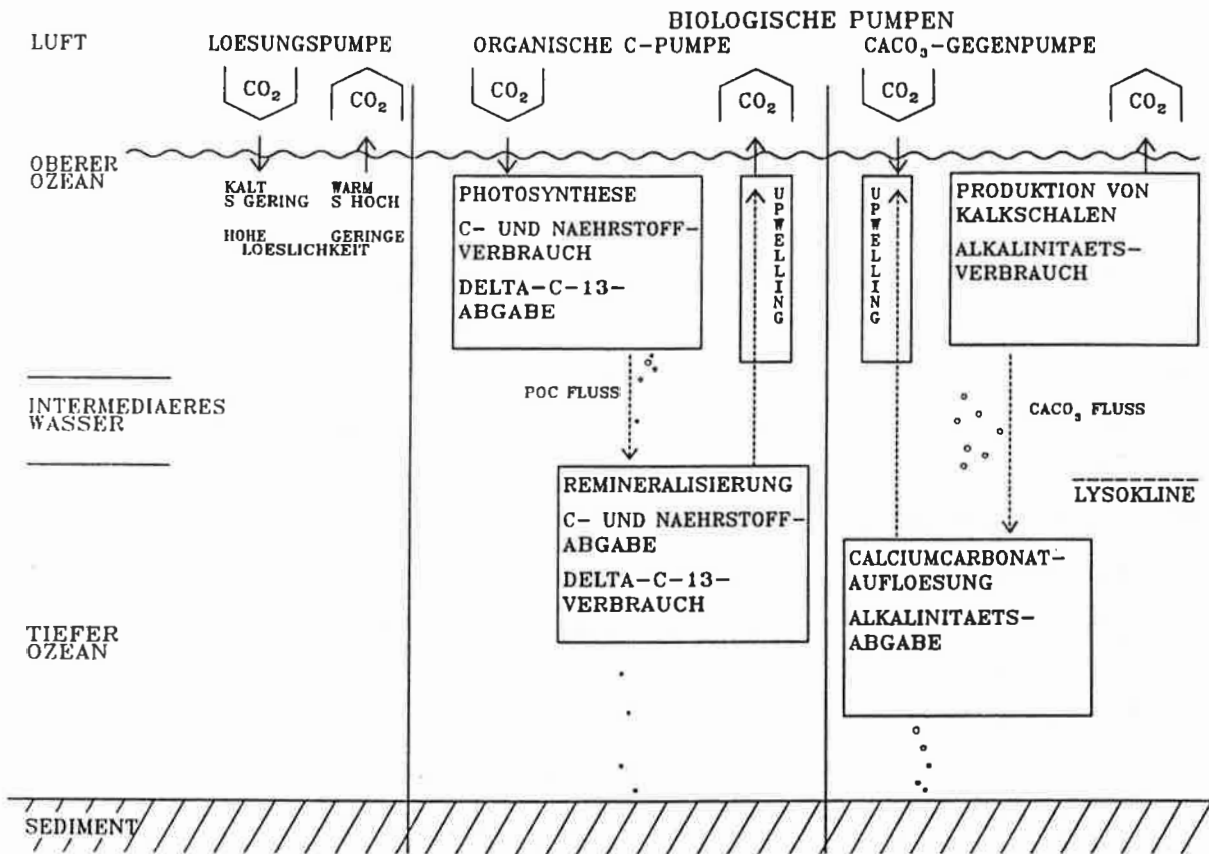


Abbildung 7: Die drei grundlegenden ozeanischen Kohlenstoffpumpen – die Löslichkeitspumpe, die organische Pumpe und die Calciumcarbonatgegenpumpe.

bradorsee, Grönlandsee, Eurasisches Becken) geschlossen. Details dieses Rückstroms sind nicht im einzelnen geklärt. Die zu Abb. 5 (beobachtetes Deffeyes-Diagramm) und Abb. 6 ($\delta^{13}\text{C}$ gegen Phosphat) korrespondierenden Ergebnisse aus Modellrechnungen sind weiter unten dargestellt (Abb. 34 und 35).

In Abb. 7 ist eine Zusammenfassung der drei grundsätzlichen ozeanischen Kohlenstoffpumpen gegeben. Durch Änderungen der Löslichkeit für gasförmiges CO₂ im Oberflächenwasser – aufgrund von Änderungen in den hydrographischen Parametern Temperatur und Salzge-

halt – kann die Speicherfähigkeit des Oberflächenwassers für Kohlenstoff geändert werden. Kaltes bzw. salzarmes Wasser vermag mehr gasförmiges CO_2 in Lösung zu halten, als warmes bzw. salzreiches Wasser. Der damit verbundene Steuerungsmechanismus für den CO_2 -Partialdruck kann als Löslichkeitspumpe bezeichnet werden.

Die beiden anderen Kohlenstoffpumpen – die organische Pumpe und die CaCO_3 -Gegenpumpe sind biogener Natur. Durch Produktion von organischem Kohlenstoff beim Planktonwachstum wird der Wassersäule anorganisch gelöster Kohlenstoff entzogen und der CO_2 -Partialdruck sinkt. Demgegenüber steigt der CO_2 -Partialdruck bei Produktion von CaCO_3 -Schalenmaterial an, da der Entzug von Alkalinität aus der Wassersäule den Entzug von anorganisch gelöstem Kohlenstoff in der Wirkung übertrifft. Die Zersetzung von partikulärem organischem und kalkhaltigem Material hat zu den entsprechenden Produktionsvorgängen komplementäre Wirkungen. Remineralisierung von sedimentiertem bzw. suspendiertem POC führt zu einem pCO_2 -Anstieg, Auflösung von sedimentiertem bzw. in Suspension befindlichem Calciumcarbonat zu einer pCO_2 -Absenkung im jeweiligen Umgebungswasser.

Die Wirkungen dieser drei grundlegenden Steuerungsmechanismen sind Gegenstand der Szenarien zur Erklärung der glazialen atmosphärischen pCO_2 -Reduktion und der weiter unten aufgeführten Sensitivitätsexperimente.

3 Szenarien zur glazialen atmosphärischen pCO_2 -Erniedrigung

Mit den im vorigen Abschnitt dargelegten Prinzipien des marinen Kohlenstoffkreislaufs haben wir das Instrumentarium in der Hand, mit dem alle Hypothesen und Ansätze zur Erklärung der glazialen, atmosphärischen pCO_2 -Erniedrigung umgehen. Die verschiedenen Hypothesen betreffen wiederum den marinen Stoffhaushalt, die marinen biologischen Prozesse, die Umverteilung der für den Kohlenstoffkreislauf relevanten Stoffe mit den Meeresströmungen und die Wechselwirkung mit den Nachbarreservoirien. Nun gilt es, zu ermitteln, welche Prozesse innerhalb dieser vier – sich teilweise überlappenden – Bereiche die drei ozeanischen Kohlenstoffpumpen in ihrer Effizienz derart verändern, daß eine Erniedrigung des CO_2 -Gehalts im atmosphärischen Reservoir resultiert. Wir betrachten im folgenden die unterschiedlichen Szenarien zur Erklärung der pCO_2 -Erniedrigung in folgen-

der Reihung:

1. Szenarien zur Löslichkeit von CO₂-Gas
2. Szenarien zur Verstärkung der POC-Pumpe
3. Szenarien zur Schwächung der CaCO₃-Gegenpumpe
4. Szenarien, die auf einer Veränderung des ozeanischen Bewegungsfelds basieren.

3.1 Szenarien zur Löslichkeit von CO₂-Gas

Aus der Analyse der Faunenzusammensetzung in marinen Sedimentkernen wird gefolgert, daß die global und jahreszeitlich gemittelte Meeresoberflächentemperatur während des letzten glazialen Maximums (18 kyr BP) im globalen Mittel um 1.7 K unter dem heutigen Niveau lag (CLIMAP project members, 1981). Eine Abschätzung der Wassertemperaturen aus dem ¹⁸O/¹⁶O-Verhältnis in den Kalkschalen von Foraminiferen ergibt eine maximale Absenkung von -2.3 K zum Hochpunkt der letzten Eiszeit und zwar sowohl für das Oberflächen- als auch das Tiefenwasser (Broecker, 1982). Pro -1 K Absenkung der Meeresoberflächentemperatur wird eine dreiprozentige Abnahme des atmosphärischen CO₂-Gehalts aufgrund der erhöhten Löslichkeit von CO₂-Gas in Meerwasser erwartet (Broecker und Peng, 1986).

Um eine Erniedrigung des atmosphärischen CO₂-Gehalts von 280 ppm auf 200 ppm mittels des Temperatureinflusses auf die Löslichkeit von CO₂-Gas in Meerwasser zu erzielen, müßte die Meeresoberflächentemperatur während der Eiszeit global um 10 K abgesunken sein. Dies jedoch widerspricht den geologischen Daten. Gegen die Wirksamkeit der verstärkten Löslichkeitspumpe spricht auch die Rekonstruktion des Salzgehalts im Eiszeitozean. Bislang können zuverlässig keine differenzierten Angaben über die glazial-interglaziale Salzgehaltsänderung in verschiedenen ozeanischen Provinzen gemacht werden. Aus der $\delta^{18}\text{O}$ -Aufzeichnung in marinen Sedimentkernen läßt sich ein während der Eiszeit erhöhtes Volumen des Inlandeises nachweisen. Dies ist mit einer Absenkung des ozeanischen Wasserspiegels während der Eiszeit konform, die auch aus anderen geologischen Daten abgeleitet wurde (z.B. Bloom et al., 1974; Fairbanks, 1989). Demzufolge muß der mittlere Salzgehalt im Glazial um (relativ) ca. 4 % höher gewesen sein als im heutigen

Ozean. Diese Zunahme des Salzgehalts würde durch die Verminderung der Löslichkeit den Effekt einer Erniedrigung der Meeresoberflächentemperatur um 1.7 K nahezu kompensieren (Broecker und Peng, 1986).

Auf der anderen Seite diskutieren Broecker und Peng (1987b) im Zusammenhang mit der während der Kaltzeit vergrößerten Meereisdecke eine potentielle Erniedrigung des Oberflächensalzgehalts. Durch das Auslecken von Salzlauge bei der Eisbildung kann es unterhalb der Eisdecke zu statischer Instabilität kommen. Als Folge sinkt das schwere, salzreiche Wasser ab und wird durch salzärmeres Wasser ersetzt. Der so absinkende Oberflächensalzgehalt würde zu einer erhöhten CO_2 -Löslichkeit im Oberflächenwasser und einem Abzug von CO_2 aus der Atmosphäre führen. Broecker und Peng (1987b) erwarten insgesamt jedoch aufgrund dieser und anderer potentieller Löslichkeitsveränderungen für CO_2 -Gas nur eine höchstens wenige zehn ppm betragende Erniedrigung des atmosphärischen CO_2 -Gehalts.

3.2 Szenarien zur Verstärkung der POC-Pumpe

Prinzipiell gibt es drei verschiedene Möglichkeiten zur Verstärkung der organischen Kohlenstoffpumpe. Einmal kann eine veränderte Ozeanzirkulation zu einer Umverteilung der lebenslimitierenden Nährstoffe und damit zu einer Modifikation der marinen POC-Pumpe führen. Dieser Punkt wird weiter unten bei den Zirkulationsszenarien erörtert.

Die zweite Hypothese zur Verstärkung der POC-Pumpe beruht auf einer potentiellen Veränderung der Redfield-Ratio P:C (bzw. N:C), d.h. einer möglicherweise erhöhten Effizienz der Nährstoffnutzung durch Organismen (P. Weyl, s. Broecker, 1982). Inwieweit ökologische Veränderungen im Ozean zu einer global wirksamen Redfield-Ratioänderung führen könnten, ist nicht belegt. Für den heutigen Ozean ergeben sich für die im Meerwasser gelösten Stoffe recht einheitliche Werte von $\text{P:N:C} \approx 1:16:122$ (Takahashi et al., 1985). Peng und Broecker (1987) stellen dieser Zahl mittlere Werte für die Redfield-Ratio von $\text{P:N:C} = 1:(13.4-17):(121-135)$ für partikuläre biogene Substanz aus dem Atlantik, Indik und Pazifik gegenüber, die in etwa dem Verhältnis bei den gelösten Stoffen entsprechen. Daneben gibt es jedoch von Planktonart zu Planktonart stark abweichende Nährstoff:Kohlenstoff-Werte (Goldman, 1980). Eine Abhängigkeit der Redfield-Ratios von

den hydrographischen Grundgrößen Temperatur und Salzgehalt konnte bislang nicht ermittelt werden. Es zeigt sich jedoch ein deutlicher funktionaler Zusammenhang zwischen den Redfield-Ratios P:C und N:C und der Wachstumsrate von Planktonorganismen: bei geringen Wachstumsraten, d.h. bevor sich die Nährstoffaufnahme- bzw. Wachstumsrate nach der Michaelis-Menten-Kinetik dicht an ihren Maximalwert annähert, findet eine verbesserte Nährstoffnutzung statt. Aus diesem Grund scheint das Redfield-Ratio-Szenario als Erklärung für die glaziale CO₂-Verminderung unwahrscheinlich. Es würde nur bei einer äußerst schwachen Produktionsrate organischer Substanz, d.h. einer den atmosphärischen Partialdruck stark in die Höhe treibenden Schwächung der POC-Pumpe, ablaufen. Wegen der interspezifischen Variabilität der Redfield-Ratio in organischem Material kann aber noch kein abschließendes Urteil über die Möglichkeit einer glazial-interglazialen Redfield-Ratio-Änderung gefällt werden. Immerhin ist bei einer Änderung der Umweltbedingungen auch mit einer Verschiebung der Planktonpopulationen zu rechnen.

Die Alternative zur Veränderung der Nährstoffnutzungsrate besteht in der Verstärkung der POC-Pumpe aufgrund eines höheren Nährstoffgehalts im Ozean. Zwei verschiedene Szenarien wurden hierzu entwickelt. Beiden gemeinsam ist ihr Ausgangspunkt: der während der Eiszeit erniedrigte Meeresspiegel. Dadurch lagen viele der heutigen Schelfmeere während der Eiszeit trocken.

Nach der sogenannten PO₄-, "shelf removal"- oder "phosphate extraction"-Hypothese von Broecker (1982) kann das auf den Schelfen während Warmzeiten abgelagerte Material, das reich an organischen Bestandteilen und PO₄ ist, über den Festlandsabfluß ins Meer transportiert werden. Dadurch würde der mittlere PO₄-Gehalt im glazialen Ozean ansteigen (Abb. 8). Die dadurch verstärkt arbeitende POC-Pumpe würde dann CO₂ aus der Atmosphäre abziehen. Nach dem Einsetzen der Schmelzperiode am Ende der letzten Eiszeit könnten die zusätzlichen PO₄-Anteile nach dem Überfluten der Kontinental-schelfe dem Ozeanwasser wieder durch Flachmeersedimentation auf den hochproduktiven Schelfmeergebieten entzogen werden. Die POC-Pumpe würde wieder schwächer arbeiten, der atmosphärische CO₂-Partialdruck ansteigen. Ein Schwachpunkt dieses Modells ist die ungeklärte Rolle des organisch gebundenen Kohlenstoffs. Der Effekt des veränderten PO₄-Gehalts im Meer auf die Veränderung des atmosphärischen CO₂-Gehalts hängt dabei entscheidend von dem P:C-Verhältnis des von den Schelfen in den Ozean verfrachteten, bzw. ihm entzogenen Materials ab. Je kleiner das entsprechende Verhältnis ist,

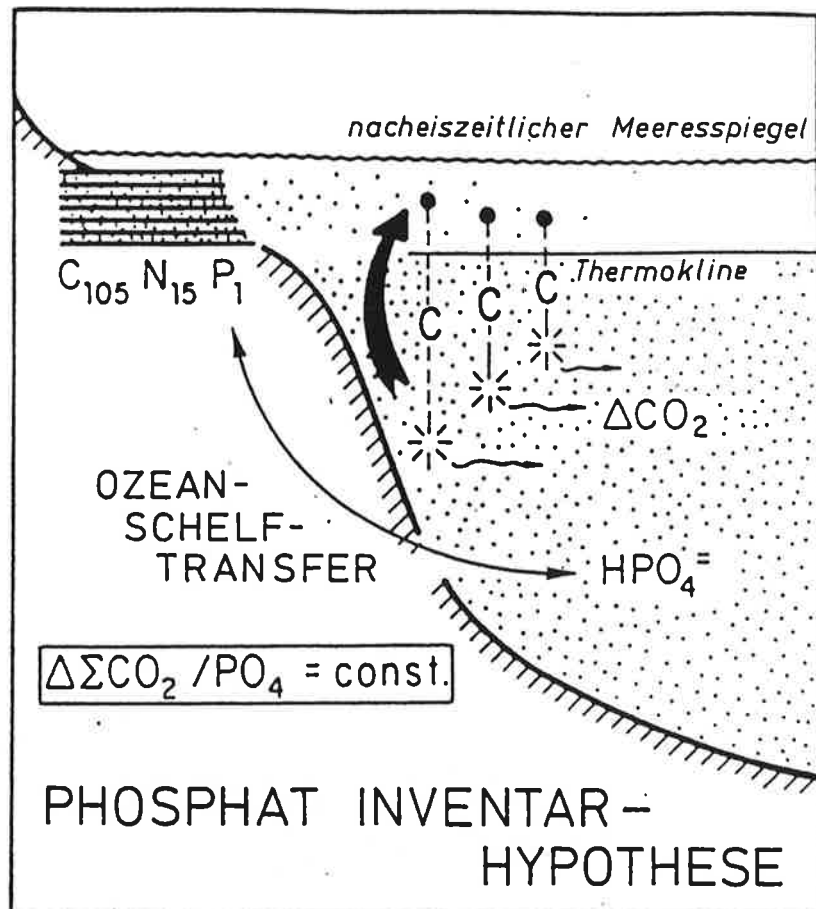


Abbildung 8: Prinzipskizze zur PO_4 - oder "shelf removal"-Hypothese (nach Berger und Keir, 1984).

um so wirkungsloser arbeitet dieses Modell. Ein weiterer Schwachpunkt ist die mangelnde Übereinstimmung mit dem zeitlichen Verlauf des aus Sedimentkerndaten abgeleiteten $\Delta\delta^{13}C$ -Signals (s. Kapitel 6) im Ozean. Ein stärkerer Anstieg dieses Indikators erfolgt später als das Absinken des atmosphärischen CO_2 -Signals (Curry und Crowley, 1987). Demnach kommt eine Zunahme des ozeanischen PO_4 -Inventars zumindest als Auslöser der CO_2 -Reduktion in der Atmosphäre nicht in Frage. Immerhin jedoch entspricht die PO_4 -Hypothese qualitativ dem Anstieg der in den Sedimentbohrkernen dokumentierten Differenzen zwischen $\delta^{13}C$ -Werten der Oberflächenschicht und der Tiefsee (s. Kapitel 6). Ferner besteht die Möglichkeit, aus dem Verhältnis von Cadmium zu Calcium (Cd/Ca) in den Schalen sedimentierter Foraminiferen auf den PO_4 -Gehalt im Umgebungswasser der Organismen bei deren Wachstumsphase zu schließen. Dies beruht auf dem simultan sowohl im Wasser als auch in den Kalkschalen konstanten Verhältnis von Cd/P (z.B. Boyle, 1988a). Bisherige Cd/Ca -Analysen rücken einen interglazial-glazialen Anstieg des marinen PO_4 -Gehalts um bis zu 20 % in den Bereich des Möglichen (Boyle und Keigwin, 1985/86). Die punktuellen Messungen des Cd/Ca -Verhältnisses lassen derzeit noch keine gesicherten

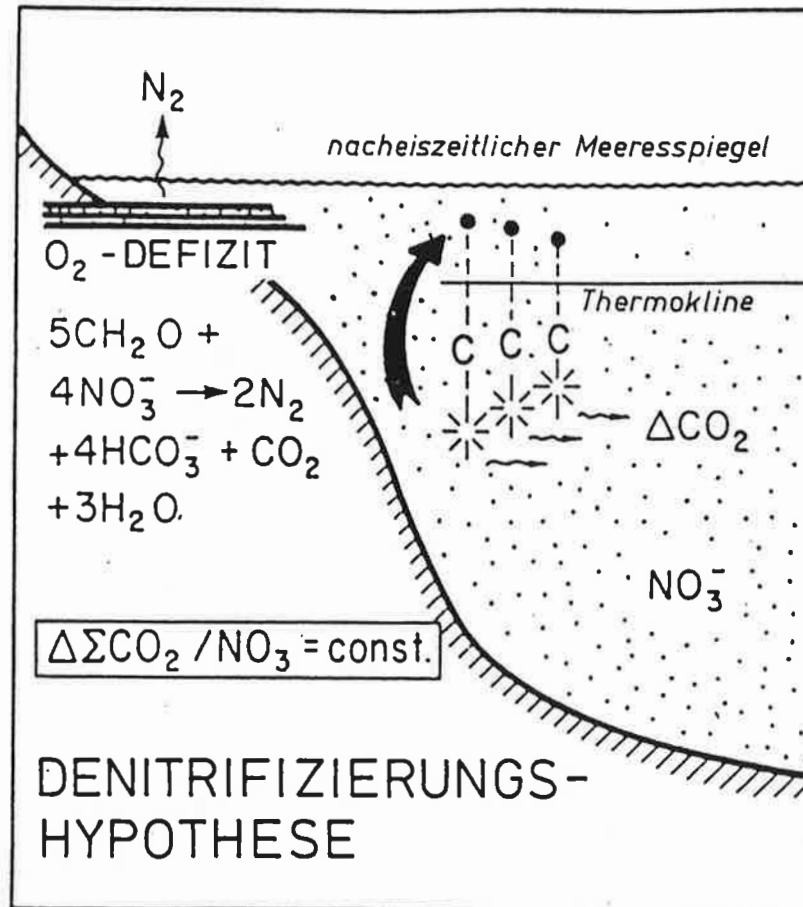


Abbildung 9: Prinzipskizze zur Denitrifizierungshypothese (nach Berger und Keir, 1984).

Aussagen über Veränderungen im PO₄-Inventar des Ozeans zu. Diese Messungen können unter Umständen nur die Umverteilung gelöster Nährstoffe aufgrund einer während der Eiszeit modifizierten Ozeanzirkulation widerspiegeln (Boyle, 1988a). Für den nordwestlichen Atlantik wurde anhand der Cd/Ca-Methode für Eiszeitverhältnisse im Tiefenintervall 2500–3000 m eine Verdopplung des PO₄-Gehalts, für den darunterliegenden Bereich eine noch stärkere Zunahme und für den oberen Ozean (oberhalb 2500 m) eine Abnahme der PO₄-Konzentration abgeleitet (Boyle und Keigwin, 1987). Dies ist durchaus mit der PO₄-Hypothese konsistent.

Das zweite Nährstoffinventar-Szenario betrifft den Stickstoffhaushalt (Berger und Keir, 1984) (Abb. 9). Bei diesem "Denitrifizierungsmodell" wird das bei der PO₄-Hypothese aufgetretene Problem des organischen Kohlenstoffs umgangen. Das Denitrifizierungsmodell geht davon aus, daß sich kurz nach Überflutung der Schelfgebiete nach dem Einsetzen der Eisschmelze am Übergang vom letzten glazialen Maximum zum Holozän auf den Schelfen sauerstoffarme bis sauerstofffreie Flachmeerregime ausbildeten. Dort könnte der Nährstoff

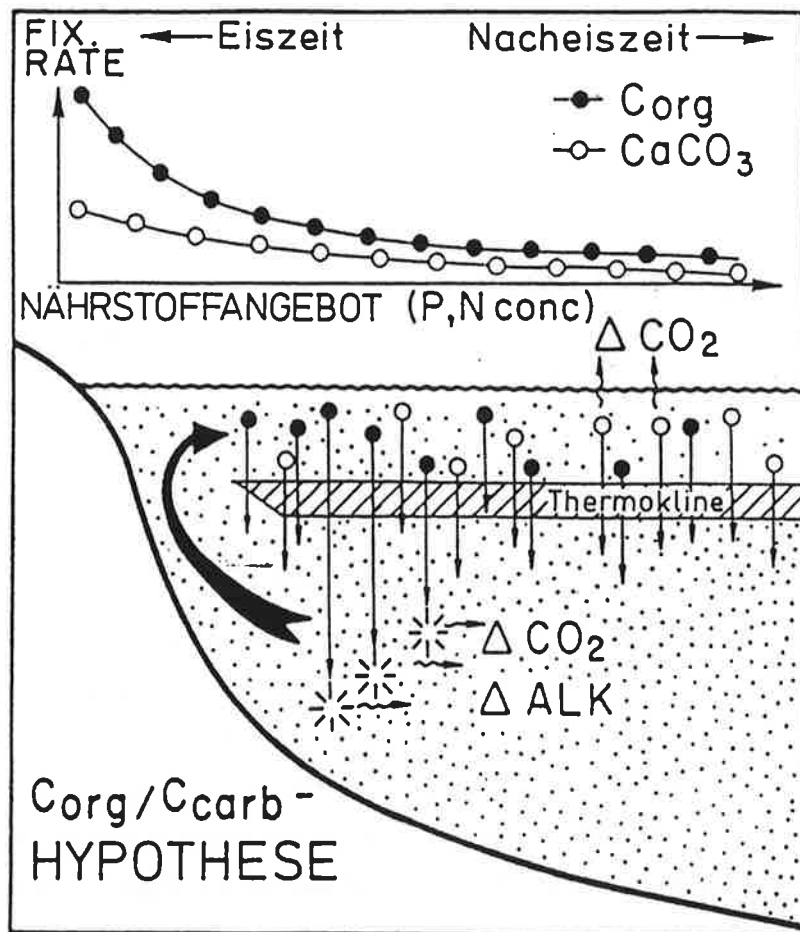


Abbildung 10: Prinzipskizze zur Rain-Ratiohypothese (nach Berger und Keir, 1984).

Nitrat (NO_3^-) durch denitrifizierende Bakterien abgebaut und dem Ozean entzogen werden. Während dieses Modells einen plausiblen Ansatz für den postglazialen CO_2 -Anstieg in der Atmosphäre liefert, bleibt ungeklärt wie der durch Denitrifizierung an die Atmosphäre abgegebene Stickstoff wieder als NO_3^- den Ozean erreichen könnte, um zu Beginn einer Eiszeit umgekehrt die atmosphärische pCO_2 -Abnahme zu bewirken.

3.3 Szenarien zur Schwächung der CaCO_3 -Gegenpumpe.

Zwei grundlegende Modelle liegen für eine Schwächung der CaCO_3 -Gegenpumpe vor.

Das erste dieser Modelle, das Rain-Ratiomodell, gründet sich auf eine Verschiebung des Verhältnisses von Kalkschalenmaterial zu organischem Material bei der Produktion biologischer Substanz (Berger und Keir, 1984) (Abb. 10). Bei einem Nachlassen der Produktion von Kalkschalen bei gleichbleibender Produktion organischer Substanz an der Meeresoberfläche könnte der atmosphärische CO_2 -Gehalt aufgrund der daraus resultierenden

Alkalinitätszunahme erniedrigt werden. Aus Sedimentfallendaten wird gefolgert, daß bei niedrigen Wassertemperaturen von Planktonorganismen bevorzugt Silikatschalen aufgebaut werden. Dies gilt vor allem für den Antarktischen Wasserring (Broecker und Peng, 1982). Eine Abnahme der CaCO_3 -Produktion bei einer Temperaturabnahme während der Eiszeit ist daher durchaus denkbar. Weiter wird angegeben, daß in Gebieten hoher biologischer Produktion silikatbildende Organismen gegenüber CaCO_3 -Bildnern überwiegen (Berger und Keir, 1984; Dymond und Lyle, 1985). Eine Verstärkung der biologischen Produktionsrate, wie sie etwa gemäß der Nährstoffszenarien im Eiszeitozean aufgetreten sein könnte, würde bei einer Erniedrigung der Rain-Ratio zu einer verstärkten CO_2 -Aufnahme durch den Ozean führen. Eine zuverlässige Quantifizierung des entsprechenden Verhältnisses bei der Produktion selbst ist jedoch noch nicht möglich. Die Ableitung der Produktions-Rain-Ratio aus unterhalb der Produktionszone hängenden Sedimentfallen ist wegen der nicht berücksichtigten Abbauprozesse in der oberen Wassersäule unsicher. Ein Gegenargument zur Rain-Ratiohypothese ist der Datenbefund einer glazial erhöhten CaCO_3 -Akkumulationsrate in der Tiefsee, der mit einer Zunahme der CaCO_3 -Produktion, nicht aber deren Abnahme vereinbar ist (Broecker und Peng, 1982; Broecker und Peng, 1986). Zudem müßte nach Schätzungen der marinen biogenen CaCO_3 -Produktion im heutigen Ozean während der Eiszeit die gesamte biogene Kalkproduktion im Ozean zusammengebrochen sein, um eine atmosphärische pCO_2 -Änderung der beobachteten Größenordnung zu bewirken (Broecker und Peng, 1986).

Die zweite Hypothese zur CaCO_3 -Gegenpumpe, die "coral reef"-Hypothese, betrifft den Aufbau von CaCO_3 -Sedimenten im Flachmeer (Berger und Keir, 1984) (Abb. 11). Da die Auflösung von CaCO_3 im Ozean primär durch den hydrostatischen Druck gesteuert wird, lagern sich CaCO_3 -Sedimente bevorzugt in flachen Meeresregionen ab. Daher kann es beim nacheiszeitlichen Überfluten der Kontinentalschelfe zu einer starken biogenen Ausfällung von CaCO_3 im seichten Wasser der wieder neu entstandenen Schelfmeere und einem damit verbundenen starken CO_2 -Anstieg in der Atmosphäre kommen. Berger und Keir (1984) geben jedoch nicht an, in welcher Weise der Transfer des abgelagerten CaCO_3 -Materials in den Ozean zurück ablaufen könnte, um umgekehrt bei Einsetzen einer Eiszeit die atmosphärische pCO_2 -Abnahme einzuleiten. Ob der Festlandsabfluß den erforderlichen Transport von CaCO_3 in den Ozean bewerkstelligen kann, ist offen.

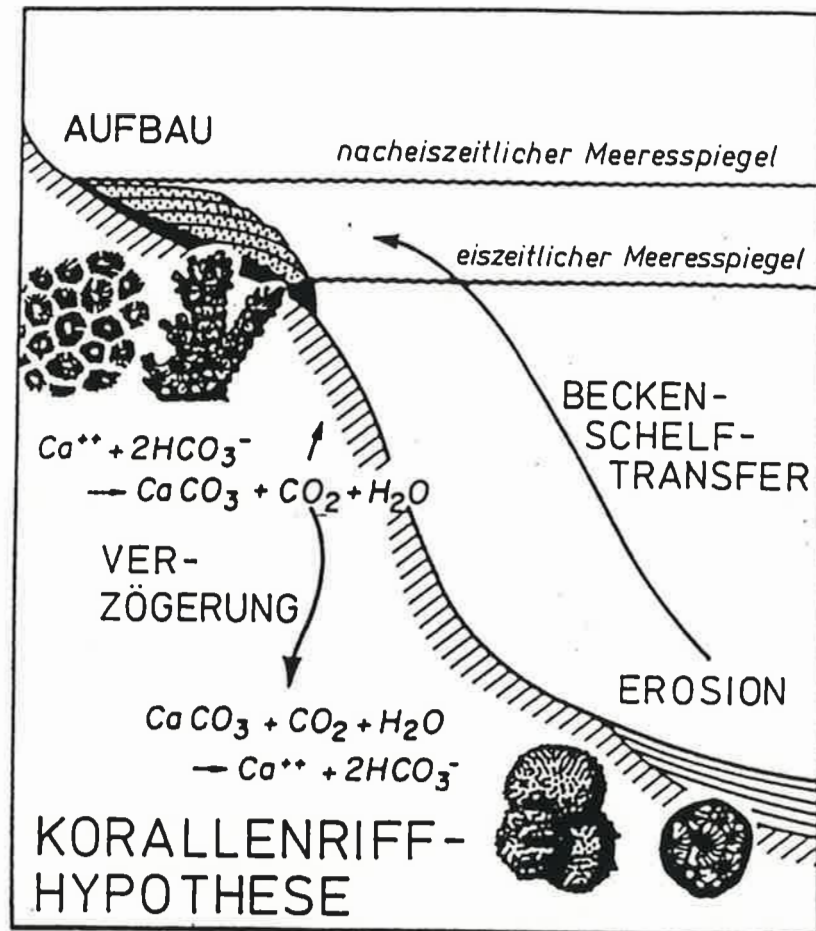


Abbildung 11: Prinzipskizze zur "coral reef"-Hypothese (nach Berger und Keir, 1984).

3.4 Szenarien, die auf einem veränderten Bewegungsfeld des Ozeans basieren

Eine Modifikation der marinen POC-Pumpe ist nicht nur aufgrund einer Veränderung des Nährstoffnutzungsverhältnisses oder eines erhöhten Nährstoffinventars möglich, sondern auch durch eine veränderte Umverteilung des vorhandenen Nährstoffangebots mit der Ozeanzirkulation. Eine Änderung im Bewegungsfeld des Ozeans modifiziert aber nicht nur den Nährstoffhaushalt, sondern hat auch auf alle übrigen Komponenten des Kohlenstoffsystems ihre Auswirkungen.

Man kann die Zirkulationsszenarien grob unterteilen in die polaren Nährstoffsznarien und globale Szenarien. Beide Modellvorstellungen beinhalten Veränderungen der Ozeanventilation und des advektiven Strömungsmusters.

Die polaren Szenarien beschäftigen sich mit der während der Eiszeit potentiell verbesserten Nutzung des dort in der Oberflächenschicht vorliegenden Nährstoffangebots (Siegenthaler

und Wenk, 1984; Sarmiento und Toggweiler, 1984; Knox und McElroy, 1984). Für den heutigen Weltozean wird aus der Betrachtung der mittleren Nährstoffverteilung gefolgert, daß das Nährstoffangebot in der Oberflächenschicht der Antarktis und Arktis ($[\text{PO}_4] \approx 1.0\text{--}2.0 \mu\text{mol/l}$) im Gegensatz zu den Meeresregionen mittlerer und niederer Breiten ($[\text{PO}_4] \approx 0.1 \mu\text{mol/l}$) nicht gänzlich durch biologische Prozesse aufgebraucht wird. Diese verminderte Nährstoffreduzierung wird als integraler Effekt schlechterer Lebensbedingungen in den hohen Breiten (lange Winter, starke Winddurchmischung, Eisdecke, niedrige Temperaturen, geringere Einstrahlung) verglichen mit niederen Breiten und die vertikale Durchmischung der Wassersäule bei tiefreichenden Konvektionsereignissen gewertet (Knox und McElroy, 1984).

Eine Nutzbarmachung des polaren, nicht ausgeschöpften Nährstoffpotentials würde wie im Falle einer generellen Erhöhung des ozeanischen PO_4 -Inventars zu einer Verstärkung der POC-Pumpe und einer entsprechenden Reduktion des atmosphärischen CO_2 -Gehalts führen. Zwei Mechanismen werden zur verbesserten Nutzung des polaren Nährstoffreservoirs diskutiert: zum einen ein beschleunigter horizontaler Austausch von Oberflächenwasser aus mittleren und niederen Breiten mit polarem Oberflächenwasser, zum anderen eine Verminderung der vertikalen Durchmischung der Wassersäule in hohen Breiten. Messungen des $\delta^{13}\text{C}$ -Werts an planktonischen Foraminiferen aus Sedimentkernproben des Antarktischen Wasserrings zeigen während des Glazials gegenüber dem Holozän um 0.5–1.0 % erniedrigte Werte (Broecker und Peng, 1986; Boyle, 1988b), was dem erwarteten Signal bei einem Zutreffen der polaren Nährstoffszenarien widerspricht.

Die weiteren Zirkulationsszenarien rücken das gesamte Zirkulationssystem des Weltozeans in den Blickpunkt. Für eine Änderung der Ozeanzirkulation in der Eiszeit gegenüber dem Holozän gibt es Belege aus der Sedimentkernanalyse. Wie bei den polaren Nährstoffhypothesen stehen die Aspekte Ozeanventilierung und Verschiebung des Advektionsmusters zur Diskussion. Bei den Zirkulationshypothesen steht nicht allein die Erklärung der glazialen pCO_2 -Erniedrigung in der Atmosphäre im Vordergrund. Diese Szenarien entanden vor dem Hintergrund, eine umfassendere Rekonstruktion des Eiszeitklimas zu versuchen.

Mit Boxmodellrechnungen konnte nachgewiesen werden, daß bei einer generellen Verlangsamung der Meeresströmungen eine Abnahme im atmosphärischen CO_2 -Gehalt resultiert (Broecker und Peng, 1987a). In diesem Fall nimmt der Anteil "alten" Wassers

im Verhältnis zu in Kontakt mit der Atmosphäre stehendem "jungem" Wasser zu. Organisches Material und Calciumcarbonat erreichen nun aufgrund der langsameren Durchmischung des Ozeans vermehrt die tieferen Schichten als bei einer stärkeren Ventilierung. Die vermehrte Akkumulation biogener Substanz in der Tiefsee entspricht hier den Umverteilungsprozessen, die auch bei den Szenarien zur POC-Pumpe die atmosphärische $p\text{CO}_2$ -Erniedrigung ermöglichen. Eine Abnahme des Betrags der Strömungsgeschwindigkeiten im Ozean ist nicht ohne eine Veränderung der Hydrographie und eine Modifikation des Strömungsfelds denkbar. Die Ventilierungshypothese erklärt demnach nicht, auf welche Weise sich ein neuer geostrophischer Gleichgewichtszustand bei verringerten Strömungsgeschwindigkeiten einstellen könnte, so daß das resultierende Strömungsfeld dem heutigen Grundmuster entspricht.

Neben einer generellen Abnahme der Ozeanventilation favorisieren andere Autoren eine Abnahme der Strömungsgeschwindigkeit, und somit eine schlechtere Ventilierung, nur für große Tiefen, während sie für das intermediäre Wasser eine stärkere Ventilierung annehmen (Boyle, 1988b; Duplessy et al., 1988). Das Prinzip der vertikalen Differenzierung, d.h. vermehrter Auslagerung von Kohlenstoff aus Atmosphäre und oberem Ozean in die Tiefsee, bleibt bei dieser Vorstellung jedoch erhalten.

Die Hypothese der Ventilierungsabnahme wird durch kürzlich publizierte Ergebnisse des ^{14}C -Gehalts an glazialen Foraminiferenschalen gestützt (Shackleton et al., 1988; Broecker et al., 1988, 1990). Den wenigen bisher durchgeführten Analysen zufolge war das glaziale Tiefenwasser des Atlantiks während der Eiszeit ca. 300 Jahre, das des Pazifiks ca. 500 Jahre älter als heute.

Neben einer Abnahme der Tiefseeventilation zeichnet sich für den glazialen Ozean aufgrund der Sedimentkernergebnisse eine Modifikation des advektiven Strömungsmusters des Weltozeans ab. Dabei konnten Hypothesen zu einem völligen Umschlagen der Globalzirkulation in einen Zustand, bei dem Atlantik und Pazifik ihre Rollen vertauschen (Broecker et al., 1985), nicht erhärtet werden. Vielmehr deuten Sedimentkernresultate darauf hin, daß das Grundmuster mit einem relativ zum Pazifik jüngeren tiefen Atlantik erhalten blieb, daß sich jedoch die tiefen Wassermassen des Atlantiks und Pazifiks in ihren Eigenschaften mehr einander annäherten (Shackleton et al., 1983). Dies ist mit der Vorstellung einer verminderten Tiefenwasserbildung im Nordatlantik, sowie mit dem Fehlen auf Hinweise einer Bodenwasserbildung im Nordpazifik (Duplessy et al., 1988; Keigwin, 1987) konsistent. Für

das intermediäre Wasser des pazifischen Ozeans wird hingegen eine gegenüber heute verbesserte Belüftung angegeben (Tiefenbereich 700–2600 m, Duplessy et al., 1988). Details der glazialen oberflächennahen Strömung sind noch wenig gesichert.

A priori läßt sich wegen der komplexen Wechselwirkungen innerhalb des Kohlenstoffkreislaufs nicht abschätzen, ob eine alleinige Verschiebung des advektiven Zirkulationsschemas ohne eine Zunahme des mittleren Alters des Ozeanwassers eine Reduktion des atmosphärischen CO_2 -Gehalts bewirken kann. Neben dem polaren Nährstoff-Szenario mit verstärktem, oberflächennahem Austausch polarer und nicht-polarer Wassermassen wird eine Verstärkung der Aufquellprozesse in der Äquatorregion diskutiert (Sarnthein et al., 1988). Diese Hypothese stützt sich auf die Annahme, daß eine Zunahme des meridionalen Temperaturgefälles während der Eiszeit zu einer verstärkten Ausprägung der Passatwinde führte. Als Folge könnte durch vermehrten Auftrieb nährstoffreichen Wassers im Äquatorbereich die POC-Pumpe verstärkt werden und vermehrt CO_2 aus der Atmosphäre abziehen. Dabei ist zu bedenken, daß eine höhere Rate biologischer Produktivität nicht gleichzeitig eine höhere Effizienz der POC-Pumpe bedeuten muß. Verstärktes äquatoriales "upwelling" würde nämlich die bei erhöhter Produktion auch vermehrt anfallenden Remineralisierungsprodukte rasch wieder dem Oberflächenozean zuführen. Dadurch kann das Ausgasen von CO_2 verstärkt werden und der atmosphärische CO_2 -Gehalt ansteigen und nicht absinken. Die Szenarien, bei denen die POC-Pumpe hingegen bis in die Tiefe des Ozeans wirkt, sind wegen der Alkalinitätskompensation (s.u.) als wirksamer einzuschätzen. Immerhin wird die These von Sarnthein et al. (1988) durch die Rekonstruktion einer vermehrten Paläoproduktion in den äquatorialen Ozeanregionen gestützt, die auch heute zu den Hochproduktionszonen gehören.

3.5 Zusammenfassung der Szenarien

Fassen wir am Schluß diese Kapitels die verschiedenen Szenarien noch einmal zusammen. Neben der oben vorgenommenen Gliederung lassen sich die Hypothesen auch in drei andere Gruppen aufteilen. Die erste Gruppe beruht auf internen ökologischen Veränderungen der marinen Biosphäre (Redfield-Ratiomodell, Rain-Ratiomodell), die zweite Gruppe auf dem Stoffaustausch mit externen Reservoirien – insbesondere den Schelfsedimenten – (PO_4 - oder "shelf extraction"-Modell, Denitrifizierungsmodell, "coral reef"-Modell),

die dritte Gruppe schließlich auf Veränderungen in Hydrographie und Ozeanzirkulation (Löslichkeitsszenarien, Ventilierungsabnahme, Verschiebung des advektiven Musters). Allen vorgestellten Szenarien sind beträchtliche Unsicherheiten zu eigen.

Alle Nährstoffszenarien (Szenarien zur POC-Pumpe) und auch die Hypothese einer abgeschwächten Ozeanventilation implizieren neben einer vermehrten PO_4 -Zunahme im glazialen Tiefenwasser eine entsprechende Abnahme des Gehalts an gelöstem Sauerstoff. Für den Sauerstoffgehalt des Eiszeitozeans gibt es keinen verlässlichen Tracer. Aus der Sedimentzusammensetzung (Gehalt an organischen Bestandteilen) kann zwar gefolgert werden, daß die Tiefsee während der Eiszeit nicht anoxisch war. Es ist hingegen durchaus möglich, daß der Sauerstoffgehalt wesentlich geringer war als heute (Broecker und Peng, 1986).

Alle Hypothesen, die mit einer vermehrten Akkumulation von Kohlenstoff und Nährstoffen im glazialen Tiefenwasser argumentieren, können in ihrer Wirkung durch den Mechanismus der Alkalinitätskompensation oder CaCO_3 -Kompensation verstärkt werden (Broecker und Peng, 1987a). Durch die Remineralisierungsprozesse steigt bei erhöhter Akkumulation biogener Substanz der CO_2 -Gehalt im tiefen Ozean an, während der pH-Wert abnimmt. Dadurch wird eine vermehrte Auflösung von suspendiertem und bereits sedimentiertem CaCO_3 verursacht und gleichzeitig eine teilweise Neutralisierung des im Tiefenwasser gegenüber der interglazialen Situation erhöhten CO_2 -Partialdrucks hervorgerufen. Deswegen kommt es bei einer Erhöhung der Nährstoffnutzung bzw. des Nährstoffinventars oder aber bei einer Verlangsamung der Ozeanzirkulation, also einer Abnahme der Ventilierung, nicht unbedingt zu einem stärkeren Ausgasen von CO_2 beim Aufquellen von gealtertem Wasser (etwa im Nordpazifik oder in der Äquatorregion). Dies gilt insbesondere dann, wenn wie im heutigen Ozean im glazialen Ozean eine spontane anorganische CaCO_3 -Fällung praktisch nicht auftrat und nur durch biologische Aktivitäten erfolgte.

Umgekehrt kann der rasche Entzug von CO_2 aus dem Ozean am Übergang von der Eiszeit zum Holozän ebenfalls durch die Alkalinitätskompensation erhöht werden, da er ein sprunghaftes Ansteigen der CO_3^{2-} -Sättigung und eine vermehrte Sedimentation der suspendierten CaCO_3 -Partikel induziert (Broecker und Peng, 1987a).

4 Modellierung des marinen Kohlenstoffkreislaufs

Um wesentliche Aspekte der vorgestellten Szenarien modellmäßig zu untersuchen, wurde eine Version des Hamburger Modells für den ozeanischen Kohlenstoffkreislauf (Maier-Reimer und Hasselmann, 1987; Bacastow und Maier-Reimer, 1990; Maier-Reimer und Bacastow, 1989) verwendet. Es umfaßt die Kohlenstoffreservoirs Ozean, Atmosphäre und marines Sediment. Es simuliert den Transport von Kohlenstoff in der Atmosphäre (in stark vereinfachter Form) und im Ozean sowie den Austausch zwischen den drei genannten Reservoiren. Innerhalb des Ozeans werden das anorganische Kohlenstoffsystem und ein Teil des organischen Kohlenstoffkreislaufs modelliert.

4.1 Modellgeometrie

Die Modellgeometrie beruht auf dem Gitter vom E-Typ (Arakawa und Lamb, 1977) des Hamburger Large Scale Geostrophic OGCM (OGCM = ocean general circulation model). In der verwendeten globalen Fassung besitzt das Modell in der Horizontalen eine Auflösung von 72x72 Punkten, was aufgrund der Gitterpunktanordnung einer Auflösung von jeweils knapp 4° in meridionaler und zonaler Richtung entspricht. 11 Schichten unterteilen die Wassersäule mit für die Horizontalgeschwindigkeiten und skalare Größen relevanten Schichtgrenzen bei 0, 50, 112.5, 200, 350, 575, 850, 1500, 2500, 3500, 4500 und 6000 m Tiefe (Abb. 12). Jedem Gitterpunkt ist eine Box zugeordnet (Abb. 13). Die Boxen überlappen sich gegenseitig, was bei Betrachtungen von Stoffinventaren berücksichtigt werden muß. Der Transport von Kohlenstoff und die chemisch-biologischen Umsetzungen werden durch ein Differenzenverfahren (zeitliche Vorwärtsdifferenzen) behandelt. Es wurde mit einem Zeitschritt von einem Jahr gerechnet, d.h. ein saisonaler Zyklus ist nicht aufgelöst.

4.2 Modell-Atmosphäre

Über jeder Oberflächenschicht-Box befindet sich eine Atmosphärenbox. Transport von CO₂ innerhalb der Atmosphäre wird ausschließlich in meridionaler Richtung betrachtet. Werte auf einem zonalen Streifen werden gemittelt. Der Transport wird über einen Diffu-

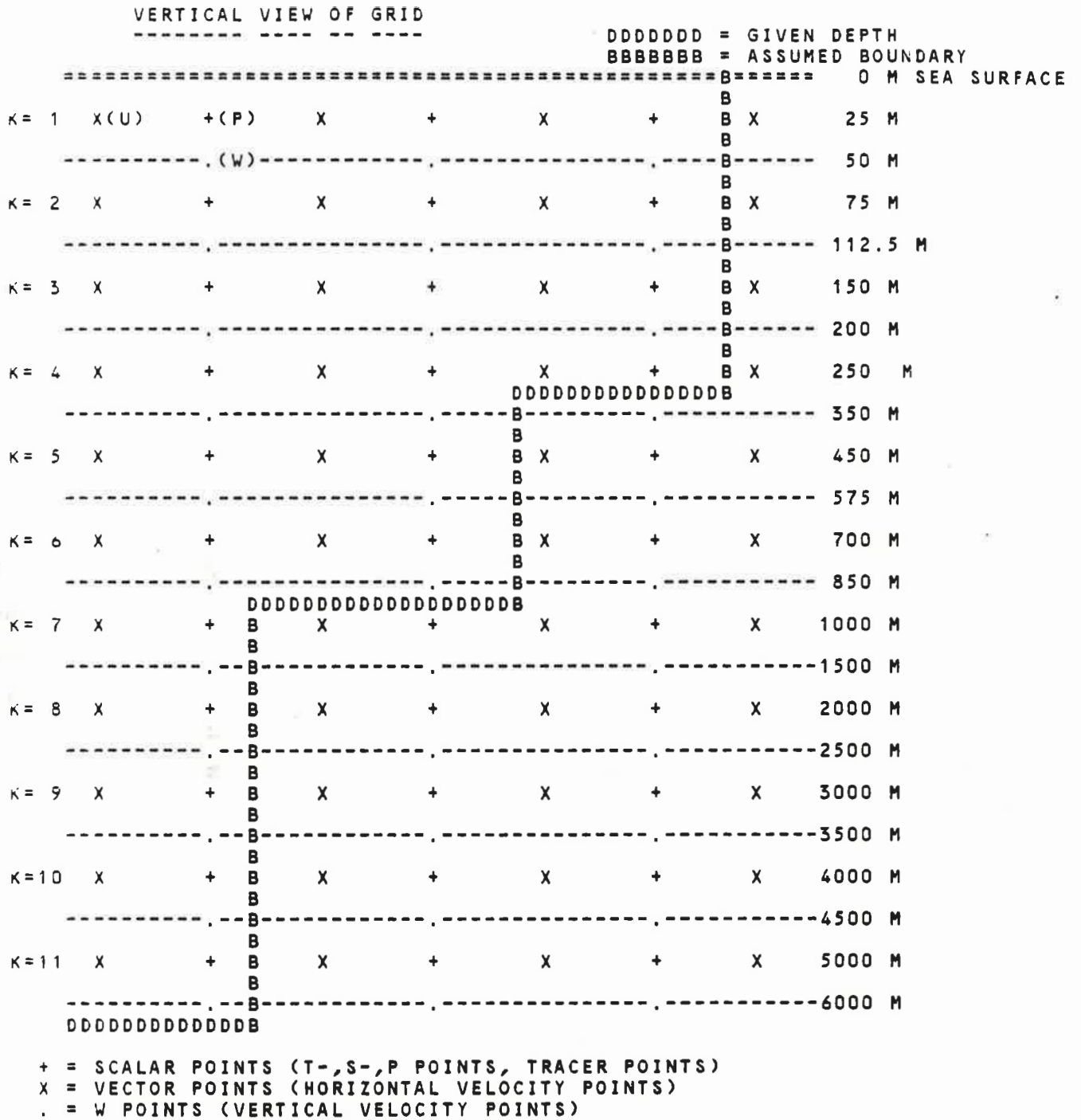


Abbildung 12: Modellgeometrie - schematischer Vertikalschnitt.

sionsansatz gesteuert:

$$F = -k(\phi) \cdot \frac{\partial c}{\partial \phi}$$

wobei

F: diffusiver Fluß

c: CO₂-Gehalt

k(φ): Diffusionskoeffizient (abhängig von der geographischen Breite φ)

Dieser Ansatz besitzt insbesondere Bedeutung für die Behandlung von Problemen zur Vorhersage der ozeanischen Aufnahme von anthropogenem CO₂ und bei Verwendung eines Zeitschritts von weniger als 1 Jahr. Aufgrund der interhemisphärischen Vermischungsrate von ungefähr 1 Jahr für die Troposphäre (Heimann et al., 1986; Prather et al., 1987) könnte hier prinzipiell auch mit einem einzigen globalen pCO₂-Mittelwert der Atmosphäre gerechnet werden.

4.3 Gasaustausch Ozean-Atmosphäre

Der Gasaustausch zwischen Atmosphäre und Ozean wird im Modell durch folgenden Ansatz parametrisiert:

$$F = \lambda \cdot (pCO_{2Luft} - pCO_{2Wasser})$$

wobei

F: Gasaustauschrate [mol/(m² a)]

λ: spezifische Gasaustauschrate [mol/(m² a ppm)]

Es wurde mit einer konstanten Gasaustauschrate von 19 mol m⁻² a⁻¹ bei 270 ppm CO₂-Gehalt gerechnet (oder entsprechend 23.6 mol m⁻² yr⁻¹ bei 335 ppm) (Broecker et al., 1986). Die entsprechende spezifische Gasaustauschrate lautet dann 0.0704 mol m⁻² a⁻¹ ppm⁻¹.

Der CO₂-Partialdruck im Oberflächenwasser pCO_{2Wasser} ergibt sich nach Glg. (3). Im Modell wird mit den Löslichkeitskoeffizienten nach Weiss (1974) gearbeitet.

4.4 Ozeanische Zirkulation

Innerhalb des Modellozeans werden analog zum realen Ozean alle physikalischen und chemischen Meerwassereigenschaften (skalare Größen wie Temperatur, Salzgehalt, gelöstes CO_2 , Nährstoffkonzentrationen etc.) mit dem Strömungsfeld ($\vec{v} = (u, v, w)$, vektorielle Größe) transportiert. Bislang durchgeführte Modellrechnungen zur Untersuchung der glazialen pCO_2 -Reduktion wurden mit Modellen durchgeführt, die ebenfalls auf dem Boxkonzept beruhen (z.B. Sarmiento und Toggweiler, 1984; Siegenthaler und Wenk, 1984; Knox und McElroy, 1985; Broecker und Peng, 1987a; Boyle, 1988b). Diesen Modellen war jedoch eine nur grobe räumliche Auflösung (3–13 Boxen) gemeinsam. Ihr idealisiertes Strömungsfeld bzw. Zirkulationsschema wurde unter Beachtung der Massenerhaltung vorgegeben und mit Verteilungen von Spurenstoffen (z.B. ^{14}C) im Ozean geeicht. (Spurenstoffe sind Stoffe, die im Meerwasser nur in sehr geringer Konzentration vorkommen. Ihre Konzentration ist ganz oder partiell unabhängig vom Salzgehalt. Sie bilden einen vernachlässigbar geringen Anteil des Meersalzes, durchbrechen aber das Gesetz von der Konstanz der Zusammensetzung des Meerwassers.) Das hier verwendete Modell unterscheidet sich von diesen kinematischen Boxmodellen durch die wesentlich höhere Auflösung räumlicher Strukturen (31204 "nasse" Boxen) und das Strömungsfeld, das durch Integration der hydrodynamischen Gleichungen gewonnen wurde.

Das hier zugrunde liegende Strömungsfeld ist das Ergebnis eines Laufs mit dem Hamburger Large Scale Geostrophic OGCM. Dieses Zirkulationsmodell basiert auf einer Idee von Haselmann (1982) und ist in Maier-Reimer et al. (1990) ausführlich beschrieben. Hier soll nur kurz auf das dynamische Zirkulationsmodell eingegangen werden. Es basiert auf den primitiven Gleichungen. Wichtigstes Ziel des Modells ist die möglichst naturgetreue Wiedergabe der großskaligen ozeanischen Bewegungsformen, die durch geostrophisch balancierte Strömungen und die für die großräumige Verlagerung von Salzgehalt und Wärme relevanten Rossby-Wellen dominiert werden. Bei einer expliziten Formulierung des Lösungsschemas für die Modellgleichungen wird die maximal wählbare Länge des Zeitschritts durch das Auftreten von Lösungen für Schwerewellen begrenzt, die ihrerseits für klimatische Fragestellungen unwichtig sind. Die unerwünschte Begrenzung des Zeitschritts wird im Hamburger Large Scale Geostrophic Model durch ein implizites Verfahren bei geeigneter Wahl der zeitlichen Diskretisierung der Modellgleichungen umgegangen. Dadurch werden die Schwerewellen in der Lösung der Gleichungen nahezu vollständig gedämpft.

Tiefreichende Konvektion, wie sie in subpolaren und polaren Regionen zur Tiefenwasserproduktion stattfindet, wird durch ein "convective adjustment" (konvektives Mischen) näherungsweise reproduziert. Nach jedem Zeitschritt wird geprüft, ob in der Wassersäule statische Instabilitäten auftreten. Die Salz- und Wärmeinhalte der Boxen zwischen denen Instabilität auftritt (schwereres über leichterem Wasser), werden miteinander unter Beachtung der Wärme- und Salzbilanzen ausgetauscht.

An der Oberfläche wurde das dynamische Zirkulationsmodell mit monatlichen Windwerten (Hellermann und Rosenstein, 1983), Salzgehalten (Jahresmittel) nach Levitus (1982) und Lufttemperaturen aus dem COADS-Datensatz (Woodruff et al., 1987) angetrieben. Ein einfaches thermodynamisches Eismodell ist enthalten, das bei Gefrierprozessen die Produktion von Salzlake simuliert und dabei eine Dichteerhöhung im Oberflächenwasser hervorruft, die ihrerseits Konvektionsereignisse auslösen kann.

Das im größten Teil dieser Arbeit verwendete Zirkulationsfeld stammt aus einem Lauf mit dem dynamischen Ozeanmodell bei Verwendung eines Zeitschritts von 1 Monat und einer Integrationszeit von 15000 Jahren bis zur Einstellung eines quasi-stationären Geschwindigkeits- und Hydrographie-Felds (Mikolajewicz, persönl. Mitteilung; s. auch Maier-Reimer et al., 1990). Jahresmittel für Strömungsgeschwindigkeit, Temperatur, Salzgehalt und jährliche Summen der Konvektionsereignisse dienten als Eingabe für das Modell des marinen Kohlenstoffkreislaufs. Alle in dieser Arbeit verwendeten Strömungsfelder wurden nicht vom Autor selbst errechnet, sondern wurden übernommen (Mikolajewicz, persönl. Mitteilung; s. auch Maier-Reimer et al., 1990).

4.5 Stofftransport mit dem Strömungsfeld

Der Stofftransport mit den Meeresströmungen wird im Kohlenstoffmodell über die "Tracergleichung" (Kontinuitätsgleichung für Stoff) bei Aufspaltung des Stoffstroms in einen advektiven und einen diffusiven Anteil ausgeführt:

$$\frac{dC}{dt} + \text{div}(\vec{v} \cdot C) + K_{Diff} \cdot \Delta C = q$$

wobei

C : Stoffkonzentration

\vec{v} : Strömungsgeschwindigkeit (u, v, w)

K_{Diff} : Diffusionskoeffizient

q : Quellen und Senken

Nach Umformung mit Hilfe des Gauß'schen Satzes der Integralrechnung ergibt sich in integraler Form für den Stoffinhalt einer Box:

$$\frac{d}{dt} \iiint C dV = - \iint C \cdot \vec{v} \cdot \vec{n} dA - \iint K_{Diff} \cdot \vec{n} \cdot \vec{\nabla} C dA + \iiint q dV$$

mit

V: Volumen der Box

A: geschlossene Fläche um die Box

\vec{n} : Normalenvektor senkrecht auf A nach außen zeigend

Dies kann als "up-stream"-Differenzenschema mit zeitlichen Vorwärtsdifferenzen für jede Box mit ihren i Nachbarboxen so formuliert werden:

$$V \cdot \frac{C^{t+\Delta t} - C^t}{\Delta t} + V \cdot \sum_i \frac{v_i^* \cdot C_i^{t+\Delta t} - v_i \cdot C^{t+\Delta t}}{\Delta x_i} + V \cdot \sum_i K_{Diff} \frac{C_i^{t+\Delta t} - C^{t+\Delta t}}{\Delta x_i^2} = Q$$

mit

Index t : bezeichnet die alte Zeitebene

Index $t + \Delta t$: bezeichnet die neue Zeitebene

C : Stoffkonzentration in der Box

C_i : Stoffkonzentration in den i benachbarten Boxen

Δt : Zeitschritt

Δx_i : Ortsschritt bezüglich des Nachbargitterpunkts i

v_i (v_i^*): Strömungskomponente in (aus) Richtung des Nachbargitterpunkts i

K_{Diff} : Diffusionskoeffizient

Q : Term für Quellen und Senken

Ausführlich geschrieben wird dieses Schema im Modell folgendermaßen ausgeführt:

$$\begin{aligned}
 C_{center}^{t+\Delta t} = & \{ C_{center}^t \cdot \Delta\lambda \cdot \Delta\varphi \cdot \Delta z \\
 & + \frac{\Delta t}{2} \cdot [(u_{west} + |u_{west}|) \cdot \Delta z \cdot \Delta\varphi \cdot C_{west}^{t+\Delta t} \\
 & + (-u_{east} + |u_{east}|) \cdot \Delta z \cdot \Delta\varphi \cdot C_{east}^{t+\Delta t} \\
 & + (v_{north} + |v_{north}|) \cdot \Delta z \cdot \Delta\lambda \cdot C_{north}^{t+\Delta t} \\
 & + (-v_{south} + |v_{south}|) \cdot \Delta z \cdot \Delta\lambda \cdot C_{south}^{t+\Delta t} \\
 & + (w_{lower} + |w_{lower}|) \cdot \Delta z \cdot \Delta\varphi \cdot C_{lower}^{t+\Delta t} \\
 & + (-w_{upper} + |w_{upper}|) \cdot \Delta z \cdot \Delta\varphi \cdot C_{upper}^{t+\Delta t} \\
 & + CONV_{center} \cdot C_{upper}^{t+\Delta t} + CONV_{lower} \cdot C_{lower}^{t+\Delta t} \\
 & + K_{Diff} \cdot \Delta z^2 \cdot \Delta\varphi \cdot (C_{northwest}^{t+\Delta t} + C_{northeast}^{t+\Delta t} + C_{southwest}^{t+\Delta t} + C_{southeast}^{t+\Delta t}) \} \div \\
 \div & \{ \Delta\lambda \cdot \Delta\varphi \cdot \Delta z \\
 & + \frac{\Delta t}{2} \cdot [(-u_{west} + |u_{west}|) \cdot \Delta z \cdot \Delta\varphi + (u_{east} + |u_{east}|) \cdot \Delta z \cdot \Delta\varphi \\
 & + (-v_{north} + |v_{north}|) \cdot \Delta z \cdot \Delta\lambda + (v_{south} + |v_{south}|) \cdot \Delta z \cdot \Delta\lambda \\
 & + (-w_{lower} + |w_{lower}|) \cdot \Delta z \cdot \Delta\varphi + (w_{upper} + |w_{upper}|) \cdot \Delta z \cdot \Delta\varphi \cdot] \\
 & + CONV_{center} + CONV_{lower} \\
 & + K_{Diff} \cdot 4 \cdot \Delta z^2 \cdot \Delta\varphi \}
 \end{aligned} \tag{13}$$

wobei

C_{center}^t : Stoffkonzentration in der Box zum alten Zeitschritt

$C_{north,etc.}^{t+\Delta t}$: Stoffkonzentration an den Nachbargitterpunkten zum neuen Zeitschritt

$\Delta\lambda$: (geographische) Längenerstreckung der Box

$\Delta\varphi$: (geographische) Breitenerstreckung der Box

Δz : Tiefenerstreckung der Box

u : horizontale Geschwindigkeitskomponente in zonaler Richtung

v : horizontale Geschwindigkeitskomponente in meridionaler Richtung

w : vertikale Geschwindigkeitskomponente

t : Zeit

$CONV$: "convective adjustment", konvektives Mischen (nimmt Werte zwischen 0 und 1 an, je nach Anzahl der Monate, in denen statische Instabilität im Zirkulationsmodell simuliert wird); der Index bezieht sich auf die untere Box, die mit der darüberliegenden Box Stoff austauscht (d.h. in der Oberflächenschicht ist $CONV_{center}$ bedeutungslos und gleich Null)

K_{Diff} : Diffusionskoeffizient

Die Lage der einzelnen Punkte und die zum zentralen Gitterpunkt gehörende Box ist Abb. (13) zu entnehmen. In Glg. (13) sind die Quellen und Senkenterme nicht enthalten. Sie werden in einzelnen separaten Schritten für die chemischen und biologischen Wechselwirkungen berücksichtigt ("time splitting method"), da die Zeitkonstanten der behandelten Prozesse ≥ 1 Jahr betragen. Lediglich der Entzug von gelöstem Nährstoff durch Phytoplankton wurde in der Tracergleichung berücksichtigt (siehe unten). Diffusive Transporte wurden zusätzlich neben der Advektion nur zwischen den Boxen eingeführt, die lediglich eine vertikale Kante gemeinsam haben (und zwischen denen kein advektiver Austausch stattfindet). Diffusive Transporte zwischen Boxen, die eine Seitenfläche gemeinsam haben, werden durch das implizite "up-stream"-Lösungsschema aufgrund numerischer Diffusion näherungsweise berücksichtigt. Die numerische Diffusion steigt dabei mit zunehmenden Beträgen in der Strömungsgeschwindigkeit, wodurch ein Anwachsen des turbulenten Austauschs bei steigender Strömungsgeschwindigkeit angenähert nachempfunden wird. Das System aller 31204 Gleichungen der Art (13) (eine Gleichung pro Box) wird iterativ durch ein gewöhnliches Gesamtschrittverfahren integriert. Mit Annäherung an einen Gleichgewichtszustand verringert sich die Anzahl der Iterationen, die bis zu einem vorgegebenen Abbruchkriterium (maximale Unterschiede in den Konzentrationen am selben Ort zwischen zwei Iterationsschritten) durchgeführt werden. Beim Start mit konstanten Stoffkonzentrationen sind dafür ca. 70 Iterationen erforderlich, mit Annäherung an den Gleichgewichtszustand je nach Wahl der Modellparameter nur noch 1–10 Iterationen. Um eine Verletzung der Massenerhaltung aufgrund von Rundungsfehlern nach Ausführung des Schemas aus Glg. (13) zu vermeiden, wurde nach Abschluß der Iterationen das Ergebnis mit Hilfe der zum neuen Zeitschritt berechneten Flüsse zwischen den Boxen nachkorrigiert. Die Rundungsfehler der Näherungslösungen $\tilde{C}_{north...}^{t+\Delta t}$ wirken sich dadurch nur auf die Veränderungen in den Stoffverteilungen zwischen zwei Zeitschritten aus, nicht jedoch auf den Gesamtstof-

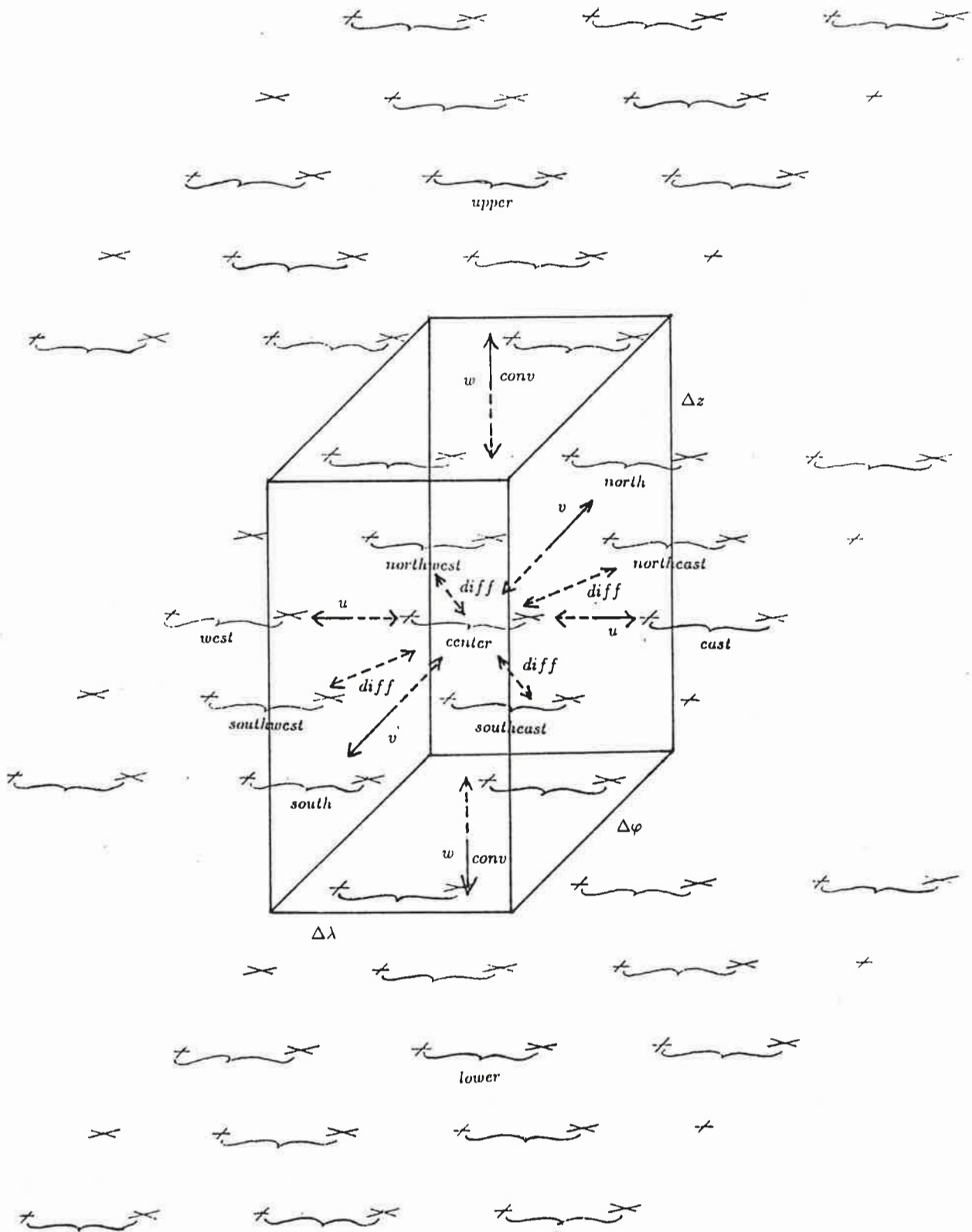


Abbildung 13: Zu einem Gitterpunkt gehörende Modellbox. Gestrichelte Pfeile verlaufen innerhalb der Box, durchgezogene außerhalb von ihr. u , v und w geben advektive Transporte, $diff$ diffusiven Austausch und $conv$ Stoffaustausch durch konvektives Mischen an.

x Vektorpunkte,
+ skalare Punkte.

inhalt des Modellozeans (Bezeichnung der übrigen Symbole vgl. Legende zu Glg. (13)):

$$\begin{aligned}
 C_{center}^{t+\Delta t} = & C_{center}^t + & (14) \\
 & \left\{ \left\{ \frac{\Delta t}{2} \cdot [(u_{west} + |u_{west}|) \cdot \Delta z \cdot \Delta \varphi \cdot \tilde{C}_{west}^{t+\Delta t} \right. \right. \\
 & + (-u_{east} + |u_{east}|) \cdot \Delta z \cdot \Delta \varphi \cdot \tilde{C}_{east}^{t+\Delta t} \\
 & + (v_{north} + |v_{north}|) \cdot \Delta z \cdot \Delta \lambda \cdot \tilde{C}_{north}^{t+\Delta t} \\
 & + (-v_{south} + |v_{south}|) \cdot \Delta z \cdot \Delta \lambda \cdot \tilde{C}_{south}^{t+\Delta t} \\
 & + (w_{lower} + |w_{lower}|) \cdot \Delta z \cdot \Delta \varphi \cdot \tilde{C}_{lower}^{t+\Delta t} \\
 & + (-w_{upper} + |w_{upper}|) \cdot \Delta z \cdot \Delta \varphi \cdot \tilde{C}_{upper}^{t+\Delta t} \\
 & + CONV_{center} \cdot \tilde{C}_{upper}^{t+\Delta t} + CONV_{lower} \cdot \tilde{C}_{lower}^{t+\Delta t} \\
 & + K_{Diff} \cdot \Delta z^2 \cdot \Delta \varphi \cdot (\tilde{C}_{northwest}^{t+\Delta t} + \tilde{C}_{northeast}^{t+\Delta t} + \tilde{C}_{southwest}^{t+\Delta t} + \tilde{C}_{southeast}^{t+\Delta t}) \left. \right\} \\
 & - \left\{ \frac{\Delta t}{2} \cdot [(-u_{west} + |u_{west}|) \cdot \Delta z \cdot \Delta \varphi + (u_{east} + |u_{east}|) \cdot \Delta z \cdot \Delta \varphi \right. \\
 & + (-v_{north} + |v_{north}|) \cdot \Delta z \cdot \Delta \lambda + (v_{south} + |v_{south}|) \cdot \Delta z \cdot \Delta \lambda \\
 & + (-w_{lower} + |w_{lower}|) \cdot \Delta z \cdot \Delta \varphi + (w_{upper} + |w_{upper}|) \cdot \Delta z \cdot \Delta \varphi \left. \right\} \\
 & + CONV_{center} + CONV_{lower} \\
 & + K_{Diff} \cdot 4 \cdot \Delta z^2 \cdot \Delta \varphi \\
 & \cdot \tilde{C}_{center}^{t+\Delta t} \} \div \{ \Delta \lambda \cdot \Delta \varphi \cdot \Delta z \}
 \end{aligned}$$

4.6 Anorganischer Kohlenstoffhaushalt

Die einzelnen Stoffgrößen des anorganischen Kohlenstoffhaushalts werden nach den in Kapitel 2 dargelegten Beziehungen (1), (3), (4), (5), (6), (7), (8), (9) und (10) berechnet. Im Kohlenstoffmodell werden die Löslichkeit für CO₂-Gas α nach Weiss (1974), das Löslichkeitsprodukt des Wassers K_w nach Dickson und Riley (1979; Korrektur des Koeffizienten im Salzgehaltsterm von 0.9415 auf 0.09415, Bacastow, persönl. Mitteilg.), die Dissoziationskonstanten für Kohlensäure K_1 und K_2 bzw. für Borsäure K_B nach Mehrbach et al. (1973) bzw. nach Edmond und Gieskes (1970) mit der Druckabhängigkeit nach Culberson und Pytkowicz (1968), dem Löslichkeitsprodukt für Calcit nach Ingle (1975) mit der Druckkorrektur aus Edmond und Gieskes (1970) aufgrund der vom dynamischen Zirkulationsmodell gelieferten T- und S-Felder, sowie der Modellgeometrie (Druck) berechnet. Der Gesamtboratgehalt wurde gemäß Riley und Skirrow (1965) über den spezifischen Borat-

gehalt als Funktion des Salzgehalts vorgegeben. Als grundlegendes Paar zur Berechnung aller übrigen Kohlenstoffgrößen werden im Modell $[\Sigma\text{CO}_2]$ und $[\text{TAlk}]$ gewählt, da sich in diesen Größen Modifikationen im Kohlenstoffkreislauf durch die verschiedenen beteiligten Prozesse am einfachsten berücksichtigen lassen. $[\text{H}_2\text{CO}_3]$, $[\text{H}^+]$ und $[\text{CO}_3^{2-}]$ werden dabei über ein zweidimensionales Newton-Verfahren aus den $[\Sigma\text{CO}_2]$ - und $[\text{TAlk}]$ -Werten iterativ berechnet.

4.7 Biologische Produktion von POC und CaCO_3

Das Modell beschränkt sich auf die Berücksichtigung nur eines produktionslimitierenden Nährstoffs mit den Eigenschaften des Phosphats (PO_4). Der Entzug von Nährstoff aus dem Oberflächenwasser durch Produktion pflanzlichen Planktons wurde mit in die Tracergleichung (bei Lösung des Advektionsschemas) aufgenommen. Dies erlaubt prinzipiell die Wahl einer kürzeren Zeitkonstante als 1 Jahr für das Planktonwachstum. Dabei wurde das Konzept der Michaelis-Menten-Kinetik übernommen (vgl. Glg. (12)):

$$-\sum_i \frac{v_i^* \cdot C_i^{t+\Delta t} - v_i \cdot C^{t+\Delta t}}{\Delta x_i} = \sum_i K_{Diff} \frac{C_i^{t+\Delta t} - C^{t+\Delta t}}{\Delta x_i^2} - \underbrace{a \cdot I_\phi \cdot \frac{V_{max} \cdot (C^{t+\Delta t})^2}{K_s + C^{t+\Delta t}}}_{= \frac{dP}{dt}} \quad (15)$$

wobei

Index t : alte Zeitebene

Index $t + \Delta t$: neue Zeitebene

Δt : Zeitschritt

C : Tracerkonzentration

C_i : Tracerkonzentration bei dem Nachbargitterpunkt i

v_i (v_i^*): Geschwindigkeitskomponente in (aus) Richtung des Nachbargitterpunkts i

K_{Diff} : Diffusionskoeffizient

Δx_i : Abstand zum Nachbargitterpunkt i

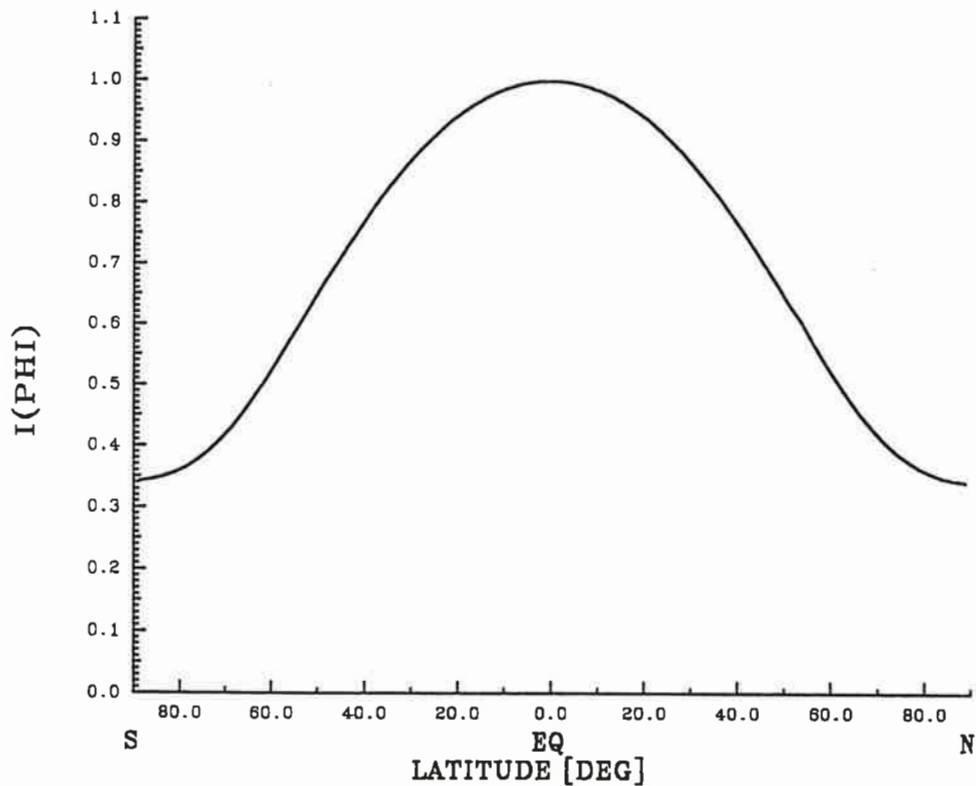


Abbildung 14: Verteilung des Lichtfaktors I mit der geographischen Breite ϕ . I dient zur Parametrisierung der Wachstumsbedingungen für Phytoplankton in der Oberflächenschicht.

V_{max} : maximale Nährstoffaufnahme

K_s : Michaelis-Menten-Konstante (half saturation constant;
Nährstoffkonzentration, wo $dP/dt = P \cdot V_{max}/2$)

$\frac{dP}{dt}$: Nährstoffaufnahme bzw. Wachstumsrate

a : 1 - falls c Nährstoffkonzentration ($[PO_4^{3-}]$) in der Oberflächenschicht, 0 - sonst

I_ϕ : breitenabhängiger Lichtfaktor

Über den Lichtfaktor I_ϕ werden dabei die ungünstigeren Lebensbedingungen für Planktonorganismen in höheren Breiten parametrisiert. I_ϕ wurde gemäß der breitenabhängigen Verteilung der jährlich pro Flächeneinheit in die Meeresoberflächenschicht eindringenden Solarstrahlung nach Bacastow und Maier-Reimer (1990) vorgegeben (Abb. 14).

Die Kinetik für Kalkschalenproduktion gleicht im Modell derjenigen für organisches Gewebe. Es wurde ein maximaler Wert von 0.25 für das Verhältnis $C_{CaCO_3}:C_{organisch}$ angenommen mit einer fast völligen Reduktion der Kalkschalenproduktion bei Temperaturen unterhalb 2 °C, wie es Beobachtungen im antarktischen Wasserring entspricht (vgl. Broec-

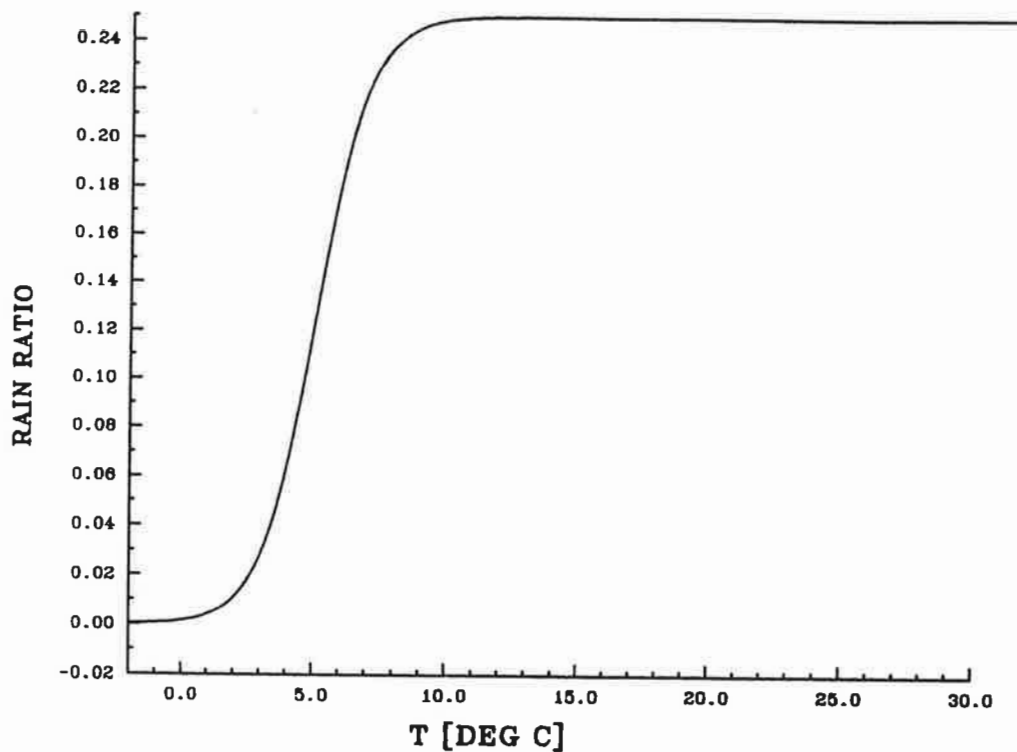


Abbildung 15: Vorgegebene Abhängigkeit der Rain-Ratio $C_{CaCO_3}:C_{organisch}$ von der Wassertemperatur.

ker und Peng, 1982) (s. Abb. 15):

$$r_{rain} = 0.25 \cdot \frac{a}{5.0 + a}$$

mit

$$a = e^{T-3.5}$$

wobei

r_{rain} : Rain-Ratio $C_{CaCO_3}:C_{organisch}$

T: Wassertemperatur in [°C]

Die relativen Anteile von Kalkschalen-, Silikatschalen- und organischem Material in biogener Substanz können neben der Temperatur auch von der Produktivität und dem Silikatangebot beeinflusst werden (Broecker und Peng, 1982; Berger und Keir, 1984; Dymond und Lyle, 1985). Zuverlässige quantitative Angaben über entsprechende funktionale Zusammenhänge fehlen noch. Deshalb wurde in dieser Arbeit auf eine produktionsabhängige Formulierung der Rain-Ratio verzichtet.

4.8 Partikelfluß durch die Wassersäule

Beim realen Ozean unterscheidet man bei der Produktion biogener organischer Substanz die Bruttoprimärproduktion und die Neuproduktion. Die Bruttoprimärproduktion umfaßt dabei alle über das Jahr integriert in der Oberflächenschicht stattfindenden Produktionsprozesse mariner Pflanzen. Unter Neuproduktion versteht man den Anteil der Bruttoproduktion, der nach der Produktion die Oberflächenschicht verläßt und dort noch nicht durch Remineralisierungsprozesse zerfällt. Im Modell wird die Bruttoproduktion nicht simuliert. Nur die Neuproduktion ist für die Steuerung des atmosphärischen Partialdrucks wichtig, die Differenz Bruttoproduktion minus Neuproduktion hingegen ein "durchlaufender Posten".

Im Modell erfolgt die Umverteilung der partikulären Substanz instantan nach deren Produktion, da das Zeitintervall für das Absinken einer Partikel durch die Wassersäule wesentlich kürzer ist als der verwendete Zeitschritt von 1 Jahr (Sinkgeschwindigkeit biogener Partikel durch die Wassersäule $\approx 100\text{m/Tag}$; Suess, 1980). Es werden mit der Tiefe abfallende Profile für POC und CaCO_3 getrennt vorgegeben (s. Abb. 16). Der vertikale CaCO_3 -Fluß wird durch ein exponentiell mit der Tiefe abfallendes Profil parametrisiert:

$$F_{\text{CaCO}_3}(z) = (P_{\text{CaCO}_3} - S_{\text{CaCO}_3}) \cdot \exp\left(\frac{-z}{d_p}\right) + S_{\text{CaCO}_3}$$

wobei

z : Wassertiefe

P_{CaCO_3} : pro Zeitschritt in der Oberflächenschicht produzierte Menge CaCO_3

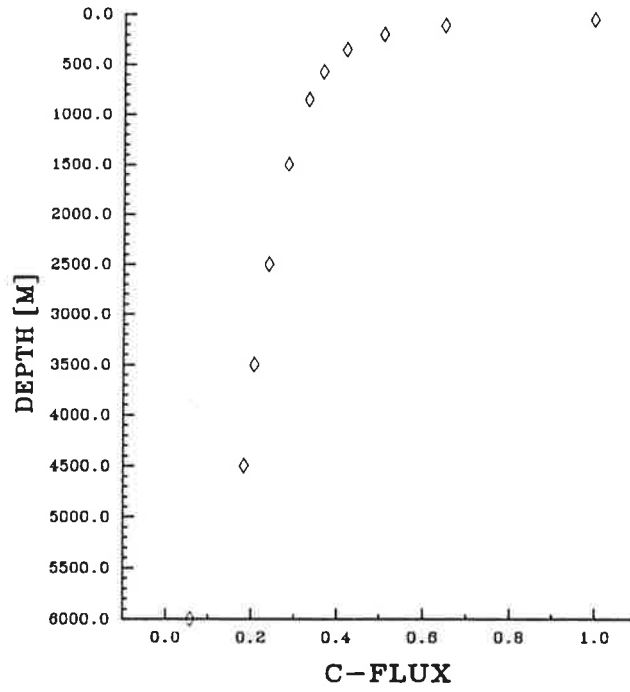
S_{CaCO_3} : Anteil von P_{CaCO_3} der instantan bis in die unterste Schicht fällt (hier 20 %)

d_p : e-folding-Tiefe für den CaCO_3 -Fluß (hier 4000 m)

Für den Fluß partikulärer organischer Substanz durch die Wassersäule wurde zunächst das $1/z$ -Gesetz nach Suess (1980) angesetzt. Es wurde jedoch so modifiziert, daß 30 % der Neuproduktion in der verwendeten Modellversion gemäß des Tiefenprofils für den CaCO_3 -Fluß verteilt werden, unter der Annahme, daß ein Teil der organischen Substanz durch Hartteile (aus Silikat und CaCO_3) ummantelt ist und erst in größeren Tiefen remineralisiert wird:

$$F_{\text{POC}} = F_1 + F_2$$

(a)



(b)

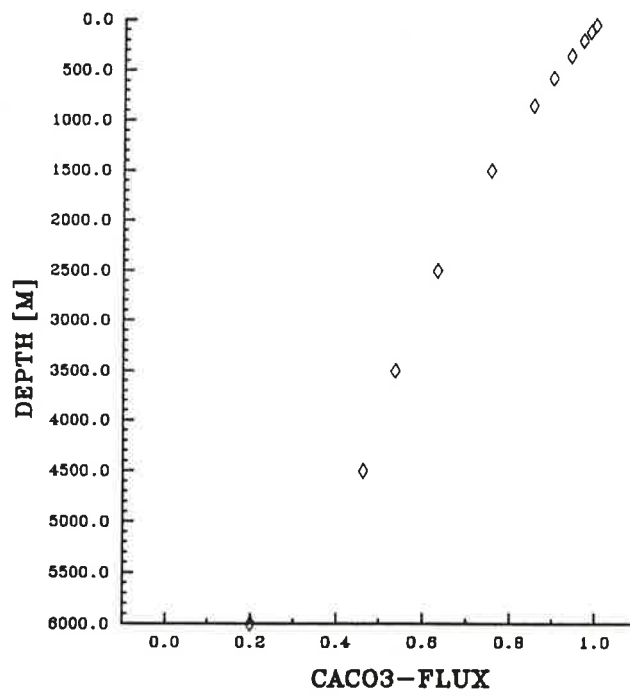


Abbildung 16: Vertikalprofile für die relativen Flußraten biogener partikulärer Substanz durch die Modellwassersäule. a) POC. b) CaCO_3 .

mit

$$F_1 = \frac{P_{POC}}{0.0238 \cdot z + 0.212}$$
$$F_2 = (F_1(50m) - S_{POC}) \cdot \exp\left(\frac{-z}{d_p}\right) + S_{POC}$$

wobei

z : Wassertiefe

P_{POC} : pro Zeitschritt in der Oberflächenschicht produzierte Menge POC

S_{POC} : Anteil von P_{POC} der instantan bis in die unterste Schicht fällt (hier 5.7 %)

d_p : e-folding-Tiefe für den CaCO_3 -Fluß (hier 4000 m)

4.9 Abbau biogener Substanz in der Wassersäule

Die Remineralisierung des POC und die damit einhergehende Sauerstoffzehrung werden mit Hilfe einer konstanten Redfield-Ratio $P:\Delta O_2$ von 1:172 (Takahashi et al., 1985) modelliert. Negative Sauerstoffwerte werden ausgeschlossen. Im Falle eines vollständigen Sauerstoffverbrauchs wird die Remineralisierung an dem entsprechenden Gitterpunkt ausgesetzt. Nach der Bestimmung des Anteils an POC, der pro Zeitschritt remineralisiert werden kann, werden die POC-, PO_4 - und O_2 -Werte des neuen Zeitschritts berechnet:

$$\Delta POC = r \cdot \min([O_2]^t - [O_2]_{\min}) \cdot R_{Redfield}, [POC]^t$$
$$[POC]^{t+\Delta t} = [POC]^t - \Delta POC$$
$$[PO_4]^{t+\Delta t} = [PO_4]^t + \Delta POC$$
$$[O_2]^{t+\Delta t} = [O_2]^t - \frac{\Delta POC}{R_{Redfield}}$$

wobei

ΔPOC : Menge an POC, die pro Zeitschritt remineralisiert werden kann

r : Remineralisierungsrate (hier 1.0 a^{-1} in der Oberflächenschicht und 0.05 a^{-1} sonst)

$R_{Redfield}$: Redfield-Ratio $P:\Delta O_2$

$[O_2]^t, [O_2]^{t+\Delta t}$: Gehalt an gelöstem Sauerstoff in der alten und neuen Zeitebene

$[O_2]_{min}$: Schwellenwert an O_2 für das Einsetzen von Remineralisierung unter Mitwirkung von Bakterien (hier $20 \mu\text{mol/l}$)

$[PO_4]^t, [PO_4]^{t+\Delta t}$: PO_4 -Konzentration in der alten und neuen Zeitebene

$[POC]^t, [POC]^{t+\Delta t}$: POC-Konzentration in der alten und neuen Zeitebene

Der Abbau von Calciumcarbonatpartikeln wird entsprechend dem im Meerwasser herrschenden Grad an Untersättigung bezüglich $CaCO_3$ durchgeführt. Der Auflösung von Aragonit (der metastabilen marinen $CaCO_3$ -Modifikation) wird im Modell durch partiellen Abbau der Kalkpartikel unabhängig vom Sättigungsgrad Rechnung getragen. Die Hälfte der jeweils im Wasser vorliegenden Menge an partikulärem $CaCO_3$ wird daher bei jedem Zeitschritt an die Wassersäule in Form der beteiligten Ionen zurückgegeben. Zunächst wird die Abweichung ΔCO_3 zwischen aktueller und Sättigungskonzentration an CO_3^{2-} -Ionen berechnet. (Da im Meerwasser generell wesentlich mehr Ca^{2+} -Ionen vorliegen als CO_3^{2-} -Ionen, hängt das Löslichkeitsprodukt von $CaCO_3$ im Meerwasser im wesentlichen von der Veränderung des Gehalts an gelösten CO_3^{2-} -Ionen ab.) Sodann werden die Mengen an $CaCO_3$, die aufgelöst werden können (D_{pot}) oder potentiell ausgefällt werden können (E) bestimmt und die resultierenden Konzentrationen an ΣCO_2 und $CaCO_3$ der neuen Zeitebene berechnet:

$$\begin{aligned} \Delta CO_3 &= [CO_3^{2-}]^t - [CO_3^{2-}]_{sat} \\ D_{pot} &= [CaCO_3]^t \cdot 0.5 \cdot \left(1 - \frac{\Delta CO_3}{c_1 + |\Delta CO_3|}\right) \\ E &= \max(0, \Delta CO_3) \\ [\Sigma CO_2]^{t+\Delta t} &= [\Sigma CO_2]^t + D_{pot} - c_2 \cdot E \\ [CaCO_3]^{t+\Delta t} &= [CaCO_3]^t - D_{pot} + c_2 \cdot E \end{aligned}$$

wobei

ΔCO_3 : Abweichung der CO_3^{2-} -Konzentration vom Sättigungswert

$[CO_3^{2-}]^t$: CO_3^{2-} -Konzentration zur alten Zeitebene

$[CO_3^{2-}]_{sat}$: Sättigungskonzentration an CO_3^{2-} -Ionen

D_{pot} : Menge CaCO_3 , die der Wassersäule in Form der ionischen Bestandteile zurückgegeben werden

E : Menge an CaCO_3 die pro Zeitschritt (potentiell) ausgefällt werden kann

$[\sum \text{CO}_2]^t, [\sum \text{CO}_2]^{t+\Delta t}$: Gesamtkohlenstoffgehalt zur neuen und alten Zeitebene

$[\text{CaCO}_3]^t, [\text{CaCO}_3]^{t+\Delta t}$: Konzentration an partikulärem CaCO_3 zur alten und neuen Zeitebene

c_1, c_2 : Konstanten (hier $c_1 = 10^{-4}$, $c_2 = 1$ in der Bodenschicht und 0 sonst)

Die Modellierung des CaCO_3 -Haushalts ist aufgrund der nur ansatzweisen Quantifizierung von Kalkschalenproduktion, Lage der Sättigungshorizonte und Löslichkeitsprodukten durch Messungen (z.B. Parker und Berger, 1971; Broecker und Peng, 1982; Broecker und Takahashi, 1978) mit erheblichen Unsicherheiten behaftet.

4.10 Wechselwirkung mit dem Sediment

Die Sedimentation von partikulärer Substanz erfolgt im Modell über eine vorgegebene Verlustrate von Material aus der jeweiligen Bodenwasserschicht an das Sedimentreservoir. Um den Stoffkreislauf im Modellozean zu schließen, wurde eine Resuspension von sedimentiertem, partikulärem Material in die Wassersäule zurück eingeführt. Pro Zeitschritt wird dabei ein vorgegebener Prozentsatz (hier 16 % für POC, 0.1 % für CaCO_3) der im Sedimentreservoir gehaltenen Stoffmenge an die bodennahe Wasserschicht zurückgegeben. In der Natur findet eine Lockerung der obersten Sedimentschicht durch die Wirkung von Benthosorganismen statt (Bioturbation). Gelockertes Material kann dann durch Strömungen in der bodennahen Grenzschicht in die Wassersäule zurückgewirbelt werden. Ein Teil der sedimentierten organischen Substanz wird durch Stoffwechselforgänge von Benthosorganismen remineralisiert und über das Porenwasser wieder dem Tiefenwasser zugeführt (z.B. Dymond und Lyle, 1985). In erster Linie jedoch findet der Stoffeintrag im realen Ozean über den (hier nicht modellierten) Festlandsabfluß statt. Im Sedimentreservoir des Modells wird keine Schichtung aufgebaut, sondern nur Material in einer "Stoff-Bank" akkumuliert, gelagert oder abgebaut.

4.11 Modellierung der verschiedenen Kohlenstoffisotope

Im Hamburger Kohlenstoffmodell werden in allen Reservoirs die drei Kohlenstoffisotope, die stabilen ^{12}C und ^{13}C , sowie das mit einer Halbwertszeit von 5730 a (Zerfallskonstante $\lambda=1/8267 \text{ a}^{-1}$, Stuiver und Pollach, 1977) zerfallende, radioaktive ^{14}C berücksichtigt.

Im Modell wird für die atmosphärische Produktionsrate von ^{14}C die gesamte Zerfallsrate allen im Modell enthaltenen ^{14}C 's angesetzt. Für den Fraktionierungsfaktor bei der Produktion von POC wird für das Verhältnis $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ der Wert 0.98 (entsprechend einer Änderung von $\delta^{13}\text{C}$ im organischen Material gegenüber dem Umgebungswasser um -20 ‰) verwendet. Die $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Fraktionierung bei Verdunstung von Meerwasser wird gemäß der temperaturabhängigen Funktion nach Mook (1986) berücksichtigt. Für die Fraktionierungsfaktoren von $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ wird das Quadrat der entsprechenden Faktoren für $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ angesetzt. Fraktionierungseffekte bei Bildung von Kalkschalen werden vernachlässigt.

^{13}C -Daten werden üblicherweise als $\delta^{13}\text{C}$, d.h. als Abweichung des $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Verhältnisses der aktuell betrachteten Probe von einem Standardverhältnis angegeben. Dieses Standardverhältnis ist der sogenannte "PDB-Standard" (vgl. Keeling, 1981):

$$r_{13} = \left(\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right)_{\text{Standard}} = 0.0112372 \quad (16)$$

Damit lautet der $\delta^{13}\text{C}$ -Wert, der in Promille angegeben wird:

$$\delta^{13}\text{C} = \left(\frac{\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}}}{r_{13}} - 1 \right) \cdot 1000 \quad [\text{‰}] \quad (17)$$

Standardmäßig werden ^{14}C -Angaben als $\Delta^{14}\text{C}$ (Einheit ‰) gemacht. Dieser Wert gibt die Abweichung des Verhältnisses von ^{14}C zum Gesamtkohlenstoff (Summe aus ^{12}C , ^{13}C und ^{14}C) einer Probe von einem Standard an, wobei mittels des ^{13}C -Gehalts der Probe etwaige fraktionierungs- und nicht zerfallsbedingte ^{14}C -Beiträge so normiert werden, als ob sie in terrestrische Biomasse (Holz) mit einem $\delta^{13}\text{C}$ -Wert von -25 ‰ übertragen werden würde. Proben aus unterschiedlichen Materialien und unterschiedlicher Aggregatzustände können dadurch direkt miteinander bezüglich ihres ^{14}C -Alters verglichen werden.

Zunächst wird – dem $\delta^{13}\text{C}$ vergleichbar – die Abweichung des Verhältnisses von ^{14}C zum Gesamtkohlenstoff (Summe aus ^{12}C , ^{13}C und ^{14}C) einer Probe von einem Standardverhältnis,

dem sog. NBS-Standard (vgl. Keeling, 1981)

$$r_{14} = \left(\frac{{}^{14}\text{C}}{\text{C}} \right)_{\text{Standard}} = 1.176 \cdot 10^{-12} \quad (18)$$

berechnet:

$$\delta^{14}\text{C} = \left(\frac{\frac{{}^{14}\text{C}}{\text{C}}}{r_{14}} - 1 \right) \cdot 1000 \quad [\text{‰}] \quad (19)$$

Dabei ist C die Summe aller drei Kohlenstoffisotope.

Die Näherungsformel für die fraktionierungsbereinigte Notation lautet dann (Broecker und Olson, 1961):

$$\Delta^{14}\text{C} = \delta^{14}\text{C} - 2 \cdot (\delta^{13}\text{C} + 25) \cdot \left(1 + \frac{\delta^{14}\text{C}}{1000} \right) \quad (20)$$

Im Kohlenstoffkreislaufmodell wird anstelle von ${}^{12}\text{C}$ die Summe C_{mod} aller drei Kohlenstoffisotope betrachtet, was in sehr guter Näherung der Summe C_{stab} der stabilen Isotope ${}^{12}\text{C}$ und ${}^{13}\text{C}$ entspricht, da die natürliche ${}^{14}\text{C}$ -Konzentration um rund 12 Größenordnungen kleiner als die ${}^{12}\text{C}$ -Konzentration bzw. um rund 10 Größenordnungen kleiner als die ${}^{13}\text{C}$ -Konzentration ist:

$$C_{mod} = {}^{12}\text{C} + {}^{13}\text{C} + {}^{14}\text{C} \approx C_{stab} = {}^{12}\text{C} + {}^{13}\text{C} \quad (21)$$

Für die relevante Größe CO_2 -Partialdruck ist im Modell nur $C_{mod} \approx C_{stab}$ entscheidend. ${}^{13}\text{C}$ und ${}^{14}\text{C}$ werden nur als Abweichungen (Molfractionen) von einer zunächst beliebigen absoluten Konzentration (unbekannte Teilmenge von C_{mod}) von ${}^{13}\text{C}$ und ${}^{14}\text{C}$ betrachtet. Die Festlegung der absoluten ${}^{13}\text{C}$ - und ${}^{14}\text{C}$ -Konzentrationen erfolgt erst am Ende eines Modell-Laufs.

Die modellierten ${}^{13}\text{C}$ werden so kalibriert, daß sich für das Atmosphärenreservoir (entsprechend dem vorindustriellen Niveau) ein mittlerer Wert von $\delta^{13}\text{C} = -6.5 \text{‰}$ ergibt. Damit erhält man gemäß Glg. (17) und dem angenäherten ${}^{12}\text{C}$ -Atmosphärenwert ${}^{12}C_{mod/atm} \approx C_{mod/atm} - {}^{13}C_{atm}$ folgende Beziehung:

$$-6.5\text{‰} := \left(\frac{\frac{{}^{13}C_{atm}}{(C_{mod/atm} - {}^{13}C_{atm})}}{r_{13}} - 1 \right) = \left(\frac{\frac{{}^{13}C_{atm}}{{}^{12}C_{mod/atm}}}{r_{13}} - 1 \right) \cdot 1000 \quad [\text{‰}] \quad (22)$$

und daraus schließlich:

$$\frac{\left(\frac{-6.5}{1000} + 1\right) \cdot r_{13} \cdot {}^{13}C_{mod/atm}}{\left[1 + \left(\frac{-6.5}{1000} + 1\right) \cdot r_{13}\right]} = {}^{13}C_{atm} \quad (23)$$

Der Faktor mit dem alle unkalibrierten, modellierten ${}^{13}C$ -Werte in absolute ${}^{13}C$ -Konzentrationen umgerechnet werden lautet demnach:

$$F_{13} = \frac{{}^{13}C_{atm}}{{}^{13}C_{mod/atm}} \quad (24)$$

wobei

${}^{13}C_{atm}$: kalibrierte Modell- ${}^{13}C$ -Konzentration für die Atmosphäre in $\mu\text{mol/l}$

${}^{13}C_{mod/atm}$: unkalibrierter atmosphärischer Modell- ${}^{13}C$ -Wert

Die ${}^{14}C$ Modellwerte werden so in absolute ${}^{14}C$ -Konzentrationen umgewandelt, daß der mittlere atmosphärische Modellwert $\Delta^{14}C=0 \text{ ‰}$ beträgt. Daraus ergibt sich folgende Bedingung für das $\delta^{14}C$:

$$\begin{aligned} 0 & := \delta^{14}C - 2 \cdot (\delta^{13}C + 25) \cdot \left(1 + \frac{\delta^{14}C}{1000}\right) \Rightarrow \\ & \Rightarrow \frac{2 \cdot (\delta^{13}C + 25)}{\left(1 - \frac{2(\delta^{13}C + 25)}{1000}\right)} = \delta^{14}C \end{aligned} \quad (25)$$

Mit diesem $\delta^{14}C$ -Wert wird nun über

$$\delta^{14}C = \left(\frac{\frac{{}^{14}C_{mod/atm}}{C_{mod/atm}} - 1}{r_{14}}\right) \cdot 1000 \text{ ‰} \quad (26)$$

die kalibrierte ${}^{14}C$ -Konzentration für die Modellatmosphäre berechnet:

$$\left(\frac{\delta^{14}C}{1000} + 1\right) \cdot r_{14} \cdot C_{mod/atm} = {}^{14}C_{atm} \quad (27)$$

Der Umrechnungsfaktor, mit dem alle Modell- ${}^{14}C$ -Daten zur Umwandlung in absolute ${}^{14}C$ -Konzentrationen multipliziert werden müssen ergibt sich schließlich zu:

$$F_{14} = \frac{{}^{14}C_{atm}}{{}^{14}C_{mod/atm}} \quad (28)$$

wobei

$^{14}C_{atm}$: kalibrierte Modell- ^{14}C -Konzentration für die Atmosphäre in $\mu\text{mol/l}$

$^{14}C_{mod/atm}$: unkalibrierter atmosphärischer Modell- ^{14}C -Wert

Des Weiteren lassen sich nun fraktionierungsbereinigte ^{14}C -Alter berechnen. Dabei wird anstelle einer Zerfallskonstante von $1/8267 \text{ a}^{-1}$ der ältere Wert von Libby mit $\lambda=1/8033 \text{ a}^{-1}$ (entsprechend einer Halbwertszeit von 5568 Jahren) verwendet, um Vergleichbarkeit mit älteren ^{14}C -Analysen zu ermöglichen (siehe Stuiver und Polach, 1977). Die entsprechenden ^{14}C -Alter werden als konventionelle ^{14}C -Alter bezeichnet.

Für das ^{14}C -Alter Δt gilt gemäß des Gesetzes für den radioaktiven Zerfall:

$$-\frac{d^{14}C}{dt} = \lambda^{14}C \Rightarrow \Delta t = \frac{(\ln(^{14}C(t_0)) - \ln(^{14}C(t)))}{\lambda}$$

wobei

Δt : ^{14}C -Alter

$^{14}C(t_0)$: Referenzwert für die ^{14}C -Konzentration (oder ^{14}C -Aktivität)

$^{14}C(t)$: ermittelter Wert für die ^{14}C -Konzentration (oder ^{14}C -Aktivität) zum Zeitpunkt t

λ : Zerfallskonstante

Die normierten, fraktionierungsbereinigten, konventionellen ^{14}C -Alter ergeben sich dann bei einem Referenzwert von $\Delta^{14}C=0 \text{ ‰}$ aus:

$$\Delta t = -8033 \cdot \ln \left(\frac{\Delta^{14}C}{1000} + 1 \right) \quad (29)$$

Die Ergebnisse aus dem Kohlenstoffmodell werden schließlich mit den errechneten absoluten Konzentrationen für die seltenen Kohlenstoff-Isotope in der $\delta^{13}C$ - und $\Delta^{14}C$ -Notierung bzw. als konventionelle ^{14}C -Alter dargestellt.

5 Sensitivitätsexperimente

5.1 Kontrolllauf

Zunächst wurde ein Kontroll- oder Referenzlauf mit dem Kohlenstoffmodell durchgeführt, der die Vergleichsgrundlage für die nachfolgenden Sensitivitätsstudien bildet. Der atmosphärische CO_2 -Gehalt wurde in diesem Modellauf durch Adjustierung des ΣCO_2 -Inventars auf das vorindustrielle Niveau nahe bei 280 ppm eingestellt (Kontrollaufresultat: 278.5 ppm). Auch für die Verteilungen der anderen Kenngrößen (TAlk, PO_4 , O_2 , $\delta^{13}\text{C}$ etc.) wurde ein Modellresultat für den Kontrolllauf angestrebt, das wesentliche Merkmale des rezenten (vorindustriellen) Ozeans aufweist. Das Modell wurde für den Kontrolllauf, sowie für die Sensitivitätsläufe jeweils mindestens über einen Zeitraum von 20,000 Jahren (bei einem Zeitschritt von 1 Jahr) integriert. Für jeden dieser Läufe wurden durchschnittlich 20 CPU-Stunden auf einer Cray2s-Maschine benötigt. Die lange Integrationsdauer war erforderlich, um das träge CaCO_3 -Sedimentreservoir ins quasi-stationäre Gleichgewicht zu bringen. Resultate für den Kontrolllauf und Vergleichsbilder nach Beobachtungen im heutigen Ozean sind in Abb. 17–18 (PO_4), 19–20 (ΣCO_2), 21–22 (TAlk), 23–24 (O_2), 25–26 ($\delta^{13}\text{C}$) und 27–28 (CO_3^{2-} -Ionen-Konzentration) dargestellt. Es werden jeweils meridionale Schnitte durch den westlichen Atlantik und den westlichen Pazifik gezeigt, deren Positionen ungefähr den im GEOSECS-Programm (Bainbridge, 1981; Broecker et al., 1982; Kroopnick, 1985) durch Messungen aufgenommenen Schnitten entsprechen.

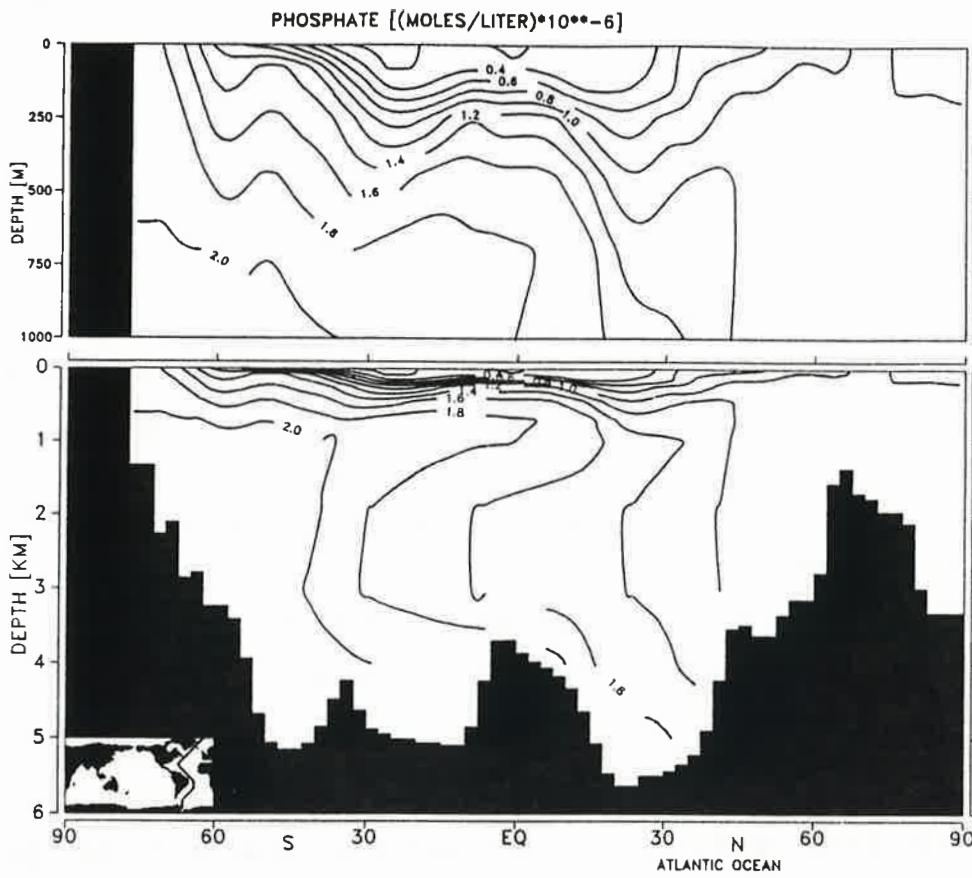
Der befriedigenden modellmäßigen Reproduktion von PO_4 als produktionslimitierendem Nährstoff kommt eine Schlüsselstellung zu. Die modellierte Verteilung stimmt in wesentlichen Grundzügen mit dem beobachteten Grundmuster überein. Werte im Oberflächenwasser sind grundsätzlich geringer als Konzentrationen in tieferen Schichten, was mit dem Entzug von Nährstoffen durch Organistentätigkeit in der durchleuchteten Zone sowie der Akkumulation und Remineralisierung von abgestorbenem Planktonmaterial in der Tiefe konsistent ist. Im Atlantik zeigt sich das südwärtige Vordringen Nordatlantischen Tiefenwassers (North Atlantic Deep Water, NADW) zwischen nährstoffreichem Antarktischem Boden- und Zwischenwasser. NADW zeigt vergleichsweise niedrige, sein Quellgebiet im oberen Teil der Wassersäule in hohen nördlichen Breiten relativ hohe PO_4 -Konzentrationen. Wesentlich für diesen Befund ist die starke winterliche Durchmischung

der gesamten Wassersäule bei lokalen Konvektionsereignissen in den arktischen und subarktischen Tiefenwasserbildungsgebieten. Der Anteil des Wassers, das bereits für eine längere Zeit von direktem Oberflächenkontakt isoliert ist, ist bei der Produktion von antarktischen Tiefenwasser höher als bei der Tiefenwasserbildung in der Nordhemisphäre (Weiss et al., 1979). Dies führt zu den höheren Nährstoffkonzentrationen im Antarktischen Bodenwasser. Im Pazifik steigen die PO_4 -Konzentrationen in der Tiefe von Süden nach Norden an, entsprechend einer zunehmenden Alterung der Wassermassen. Das intermediäre $[\text{PO}_4]$ -Maximum im Nordpazifik liegt im Modell etwas tiefer und ist über eine mächtigere Schicht verteilt als im beobachteten Schnitt.

Die modellierten Verteilungen von Alkalinität und ΣCO_2 entsprechen qualitativ den Beobachtungen und gehen mit der PO_4 -Verteilung konform. Die Verteilung der Alkalinität spiegelt weitgehend den Entzug von Ca^{2+} - und CO_3^{2-} -Ionen in der Oberfläche zur Bildung von Kalkschalenmaterial und die Akkumulation von Ca^{2+} - und CO_3^{2-} -Ionen nach der Auflösung von Calciumcarbonat in der Tiefe wider. Mit zunehmendem Alter des Wassers steigen in tiefen Schichten ΣCO_2 und Alkalinität vom Nordatlantik über die Antarktis bis zum Nordpazifik hin an.

Die Verteilung von gelöstem Sauerstoff ist der Nährstoffverteilung im Prinzip entgegengesetzt – mit höheren Werten im Oberflächenwasser und einer Abnahme mit der Tiefe. Ein Schwachpunkt des Modells in der hier verwendeten Version sind die zu schwach ausgeprägten O_2 -Gradienten im Atlantischen Ozean. Während im Pazifik eine befriedigende Wiedergabe der beobachteten O_2 -Verteilung erzielt werden kann, sind im Atlantik ein deutlich zu stark belüftetes Zwischenwasser und ein etwas zu sauerstoffarmes NADW zu verzeichnen.

Eine angemessene modellmäßige Wiedergabe der vorindustriellen Verteilung des $\delta^{13}\text{C}$ und der CaCO_3 -Sättigung sind für den später durchgeführten Vergleich der Modellresultate mit Beobachtungen aus Sedimentkernen von erheblicher Bedeutung. Die $\delta^{13}\text{C}$ -Modellwerte stimmen im Rahmen der übrigen Ergebnisse recht gut mit den gemessenen Werten überein, was mit der befriedigenden modellmäßigen Darstellung der PO_4 -Verteilung konsistent ist. Die CO_3^{2-} -Konzentration zeigt im Modell wesentliche Grundstrukturen, wie sie in den beobachteten Daten auftreten. Mit steigendem Alter der Wassermassen zeichnet sich eine Tendenz zu geringeren CO_3^{2-} -Konzentrationen, d.h. geringerer CaCO_3 -Sättigung ab. Die gepunktete Linie in Abb. 27 – 28 gibt die Tiefenlage der Calcitlysocline an, die über die



(a)



WESTERN ATLANTIC

PHOSPHATE [$\mu\text{M}/\text{kg}$]
JUL.-DEC. 1972

(b)

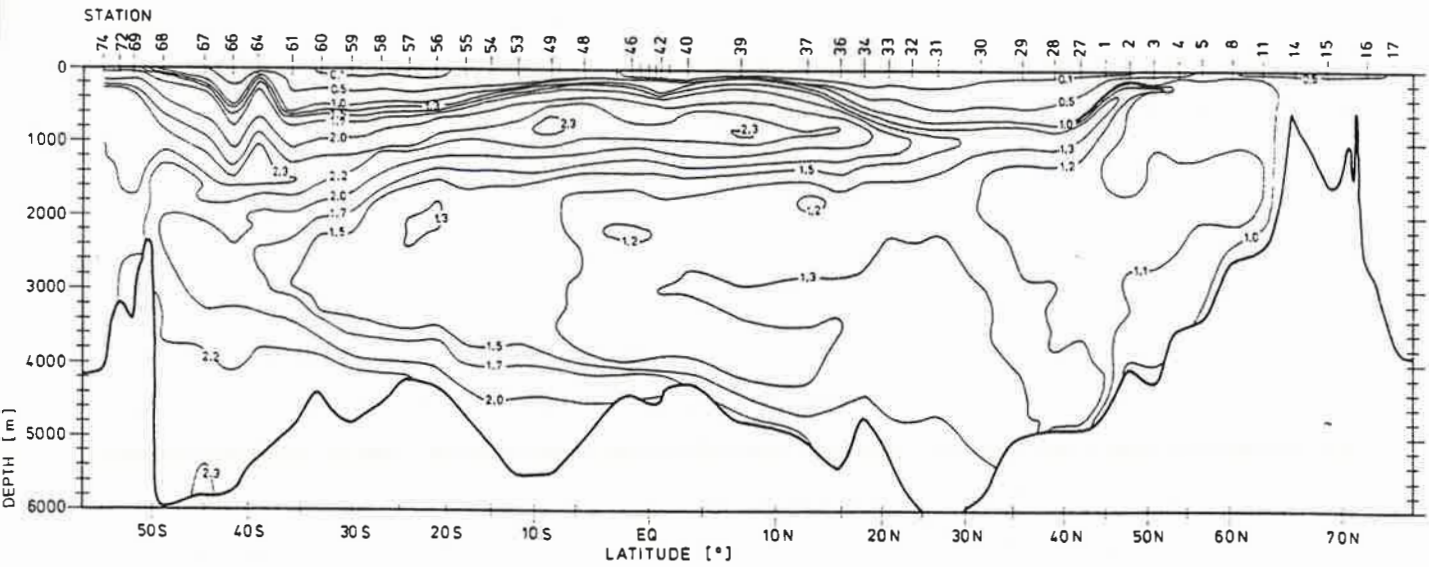
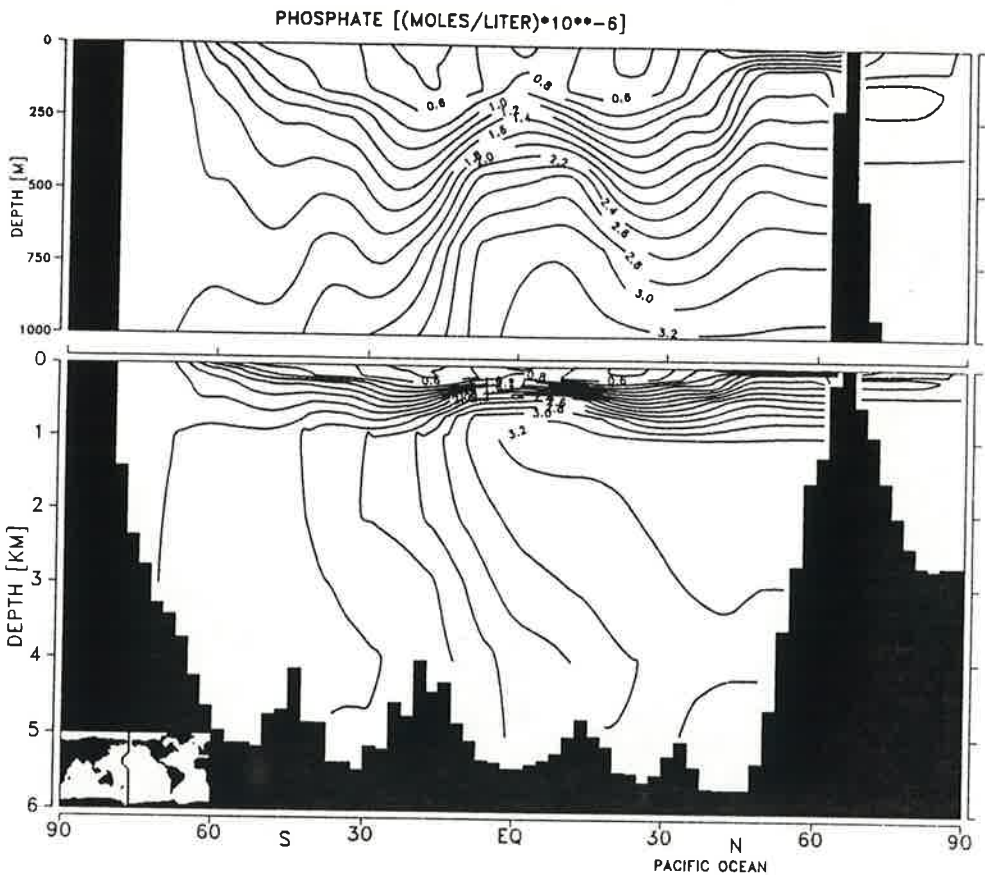


Abbildung 17: $[\text{PO}_4]$. Meridionaler Schnitt, Atlantik. a) Kontrolllauf.

b) Beobachtungen, GEOSECS-Programm, nach Bainbridge, 1981.



(a)



WESTERN PACIFIC
 PHOSPHATE [$\mu\text{M}/\text{kg}$]
 SEP. 1973 - MAR. 1974

(b)

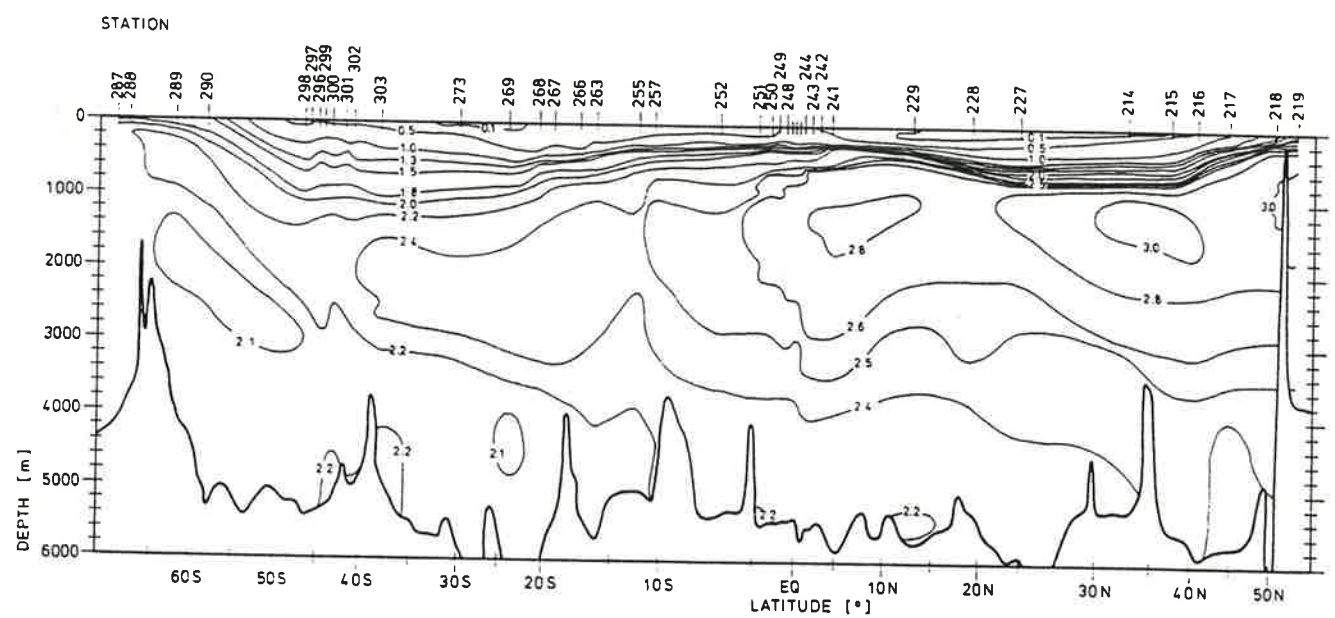
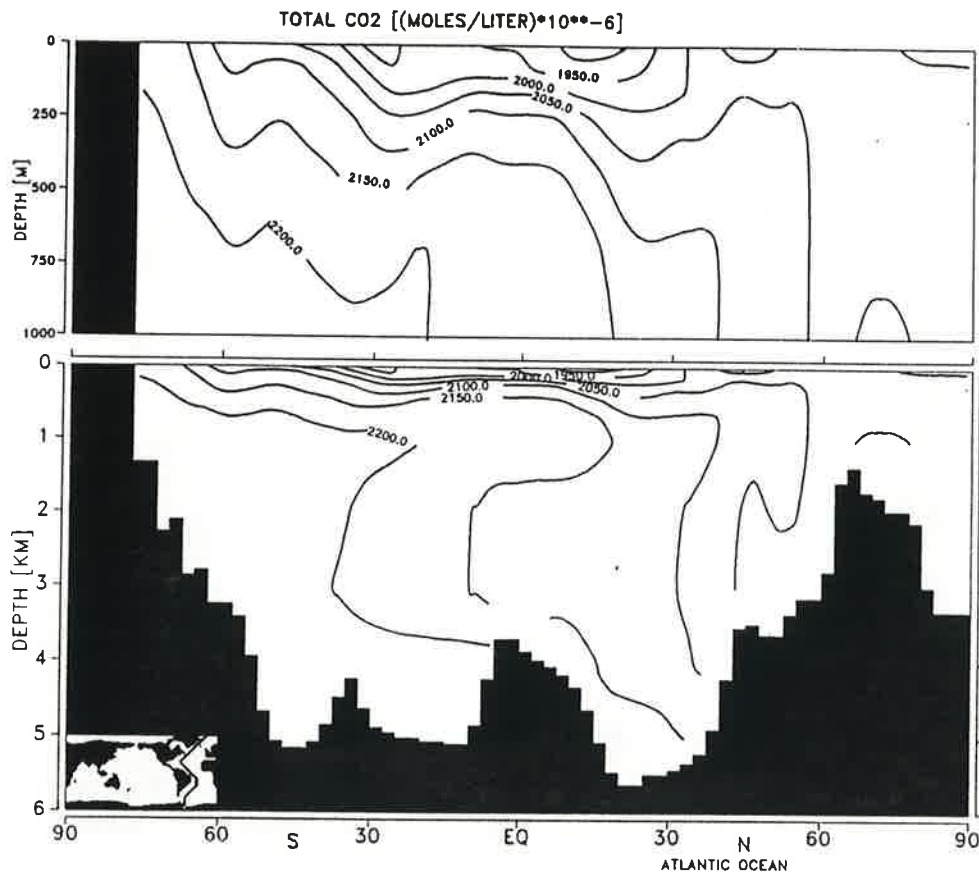


Abbildung 18: $[\text{PO}_4]$. Meridionaler Schnitt, Pazifik. a) Kontrolllauf. b) Beobachtungen, GEOSECS-Programm, nach Broecker et al., 1982.



(a)



WESTERN ATLANTIC

TOTAL CO₂ [$\mu\text{M}/\text{kg}$]
SEP.-DEC. 1972

(b)

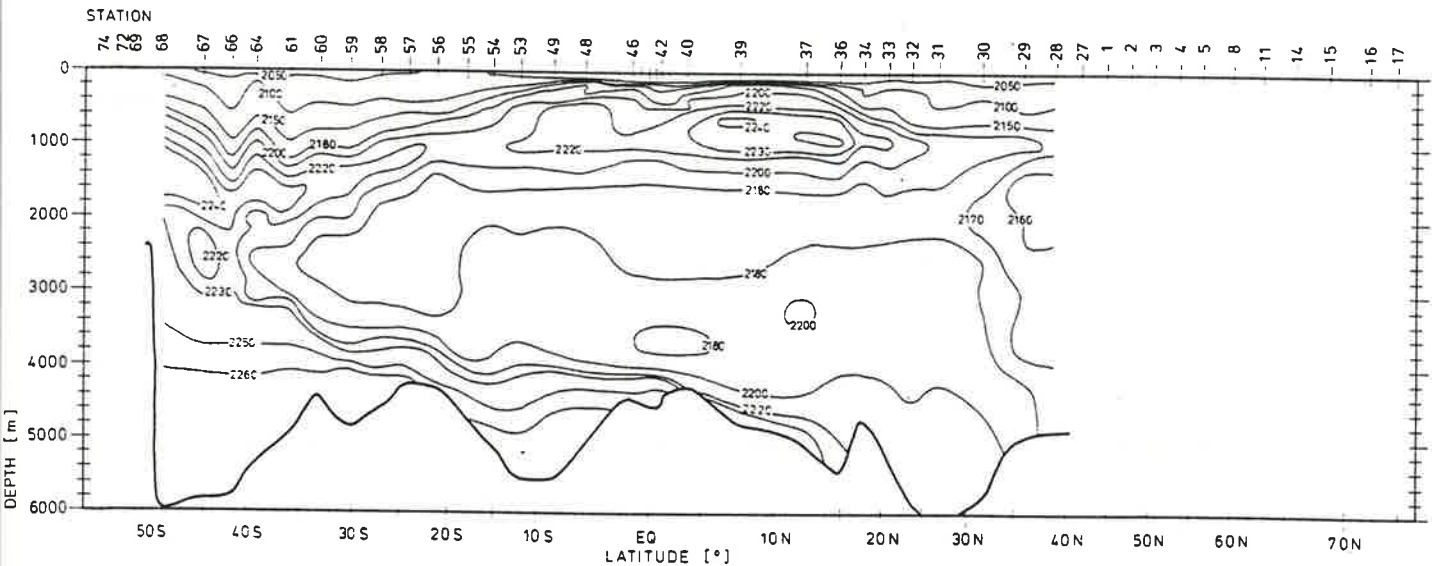
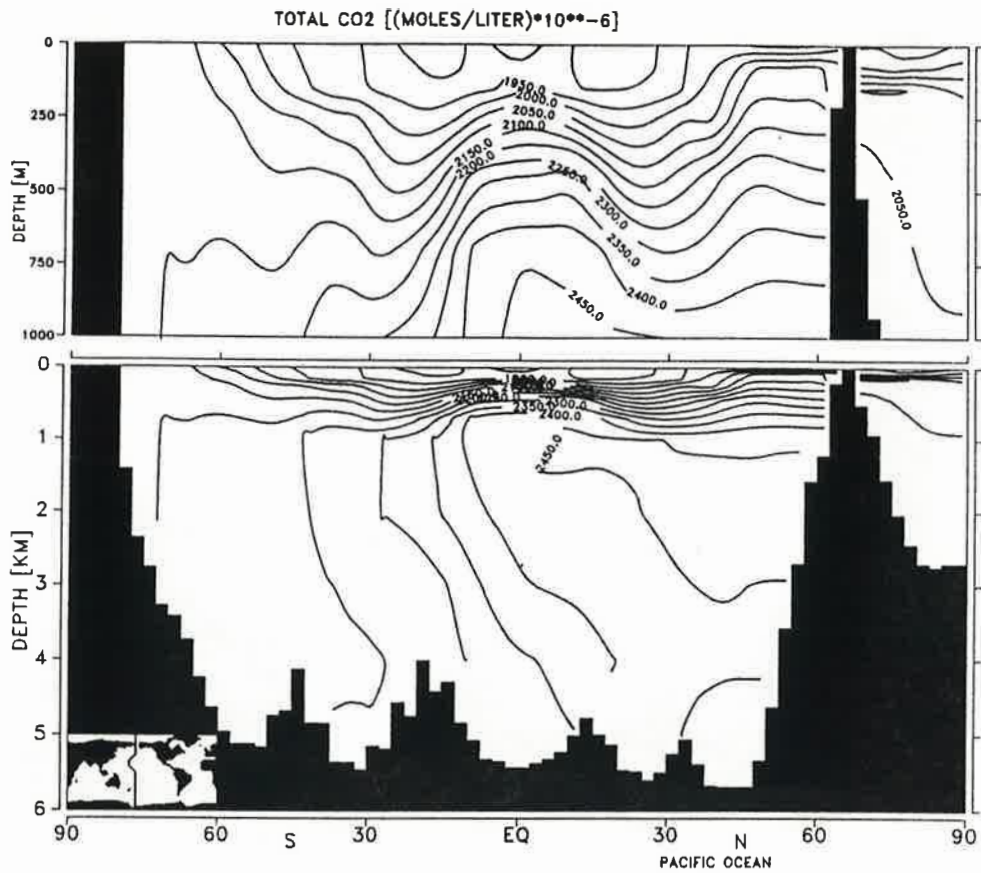


Abbildung 19: [ΣCO_2]. Meridionaler Schnitt, Atlantik. a) Kontrolllauf.
b) Beobachtungen, GEOSECS-Programm, nach Bainbridge, 1981.



(a)



WESTERN PACIFIC

TOTAL CO₂ [$\mu\text{M}/\text{kg}$]
SEP. 1973 - MAR. 1974

(b)

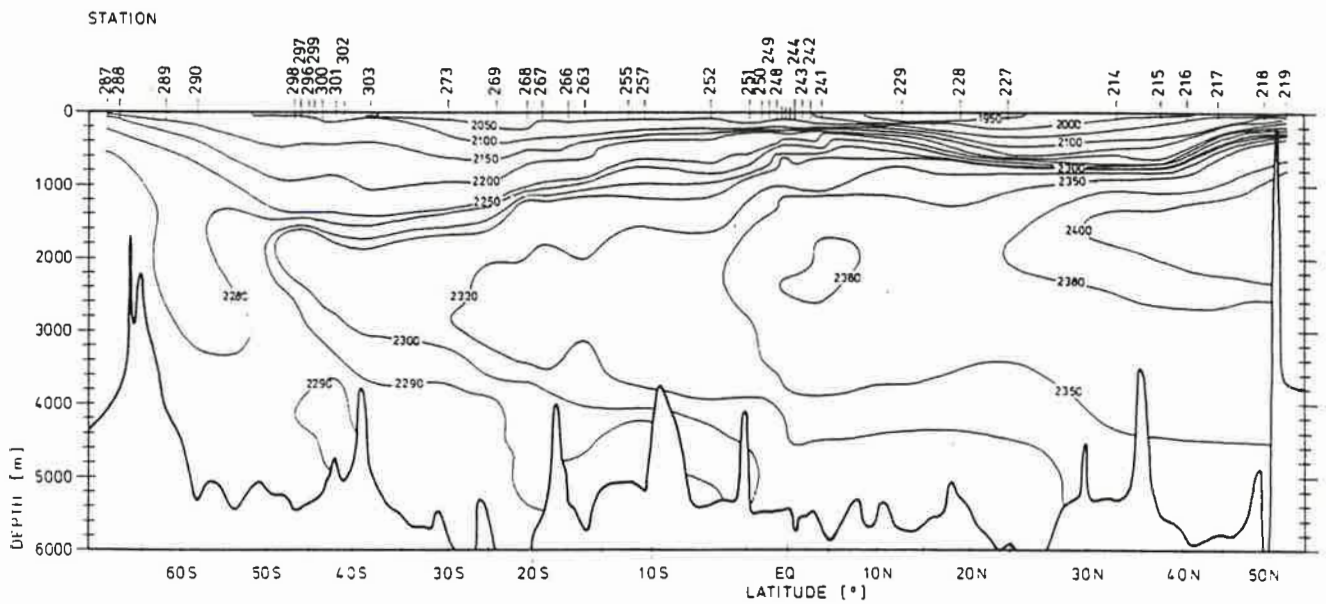
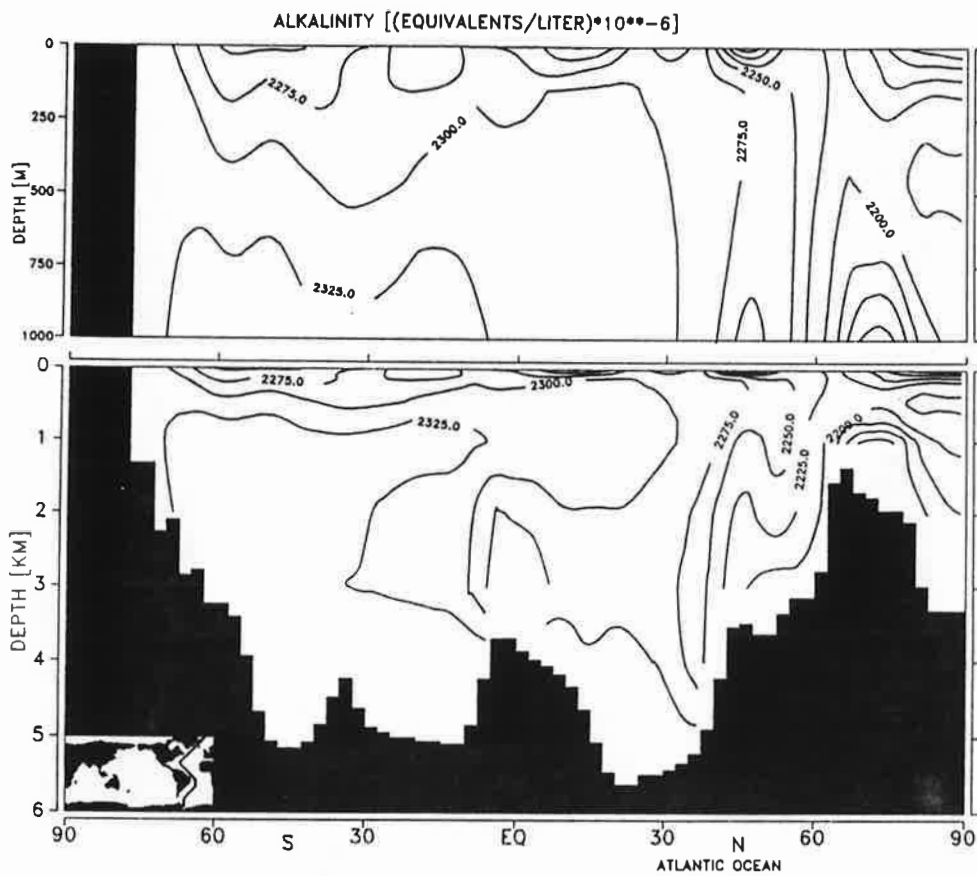


Abbildung 20: $[\Sigma\text{CO}_2]$. Meridionaler Schnitt, Pazifik. a) Kontrolllauf.
b) Beobachtungen, GEOSECS-Programm, nach Broecker et al., 1982.



(a)



WESTERN ATLANTIC

ALKALINITY [$\mu\text{Eq/kg}$]
SEP-DEC. 1972

(b)

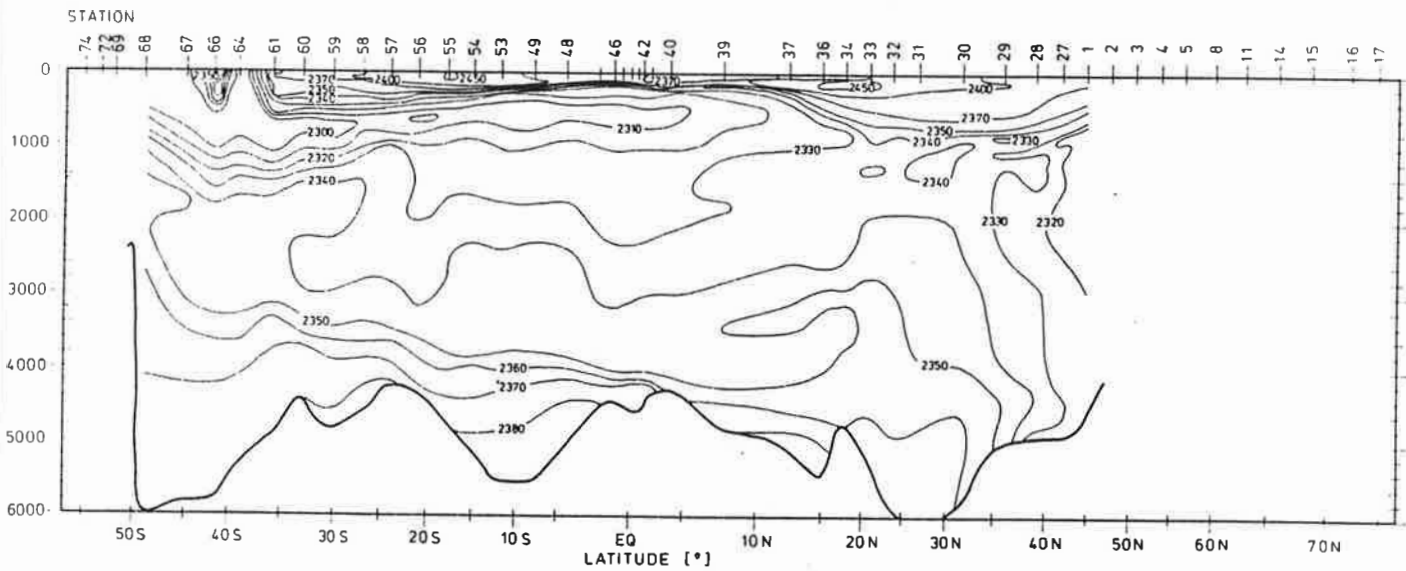
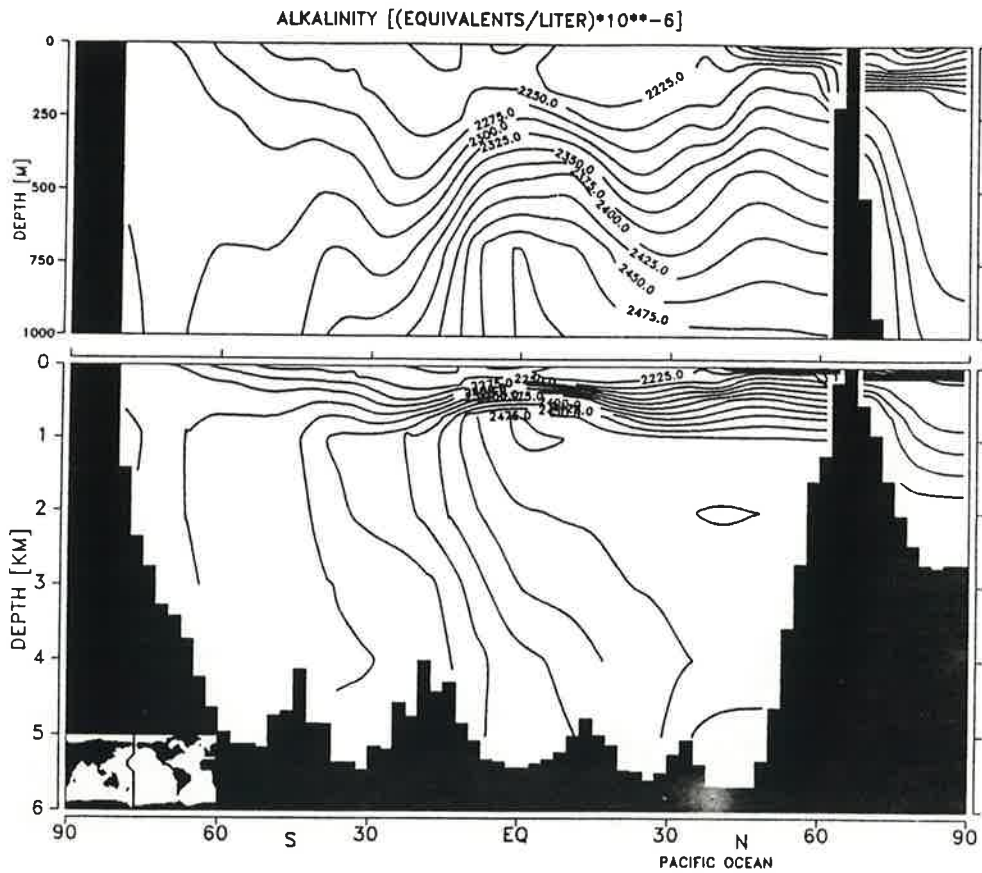


Abbildung 21: [Talk]. Meridionaler Schnitt, Atlantik. a) Kontrolllauf.

b) Beobachtungen, GEOSECS-Programm, nach Bainbridge, 1981.



WESTERN PACIFIC

ALKALINITY [μ Eq/kg]
SEP. 1973 - MAR. 1974

(b)

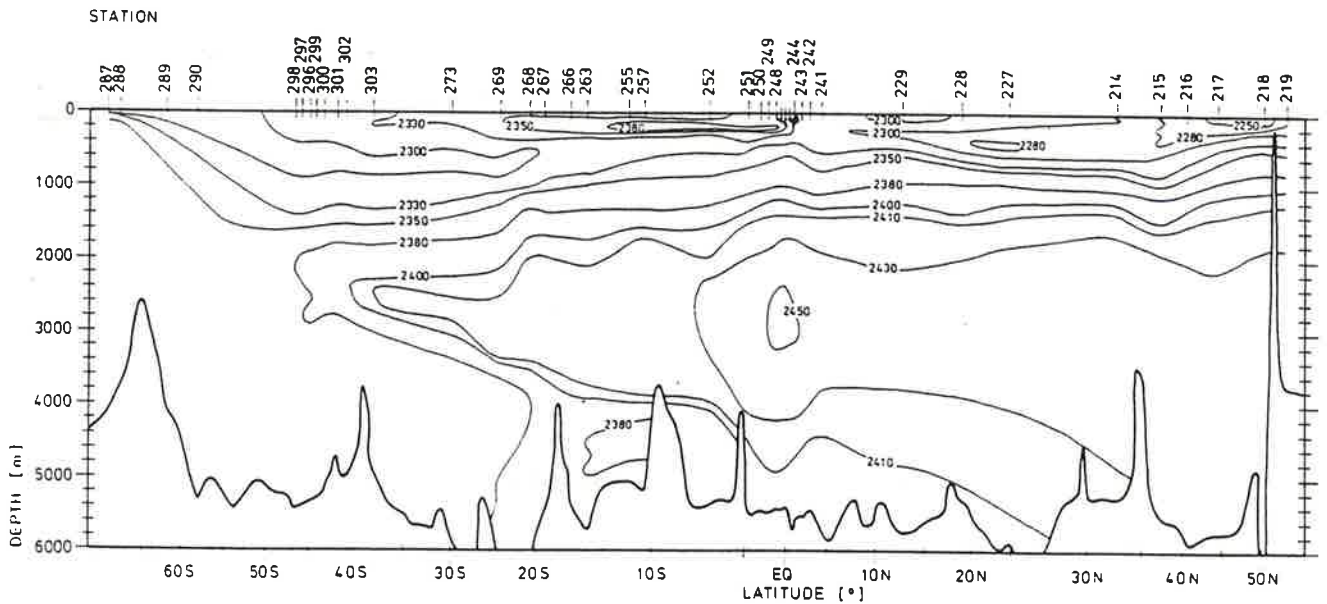
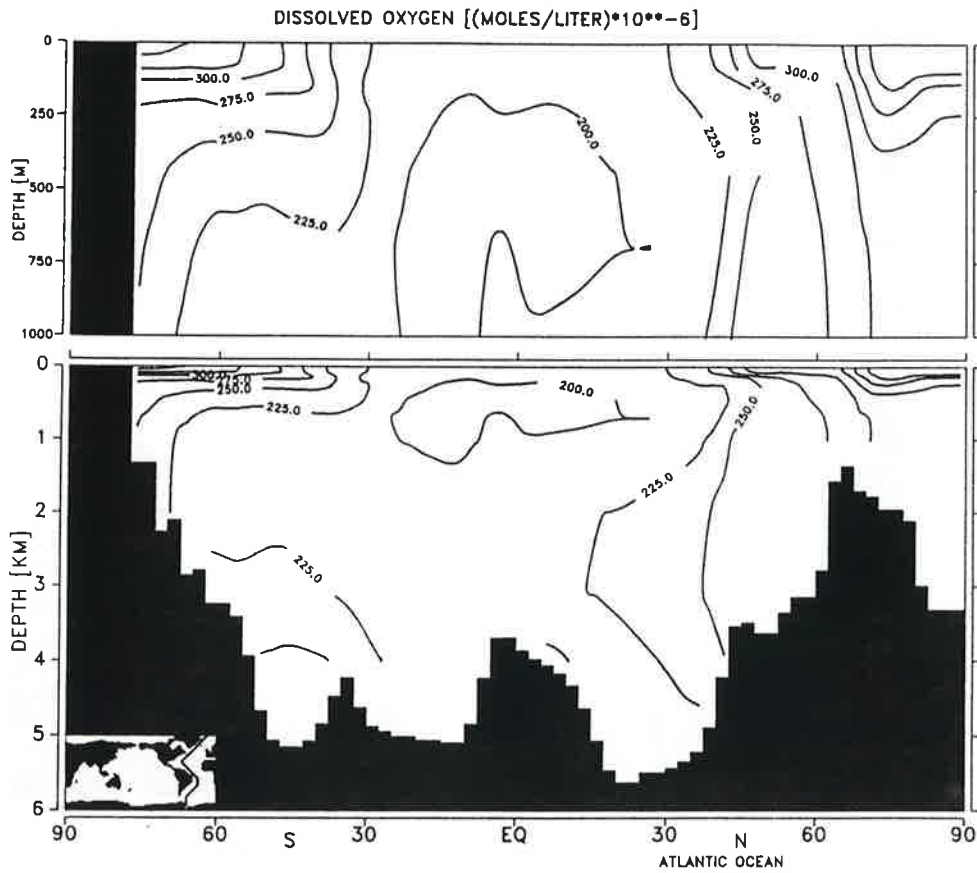


Abbildung 22: [Talk]. Meridionaler Schnitt, Pazifik. a) Kontrolllauf. b) Beobachtungen, GEOSECS-Programm, nach Broecker et al., 1982.



(a)



WESTERN ATLANTIC

OXYGEN [$\mu\text{M}/\text{kg}$]
JUL - DEC. 1972

(b)

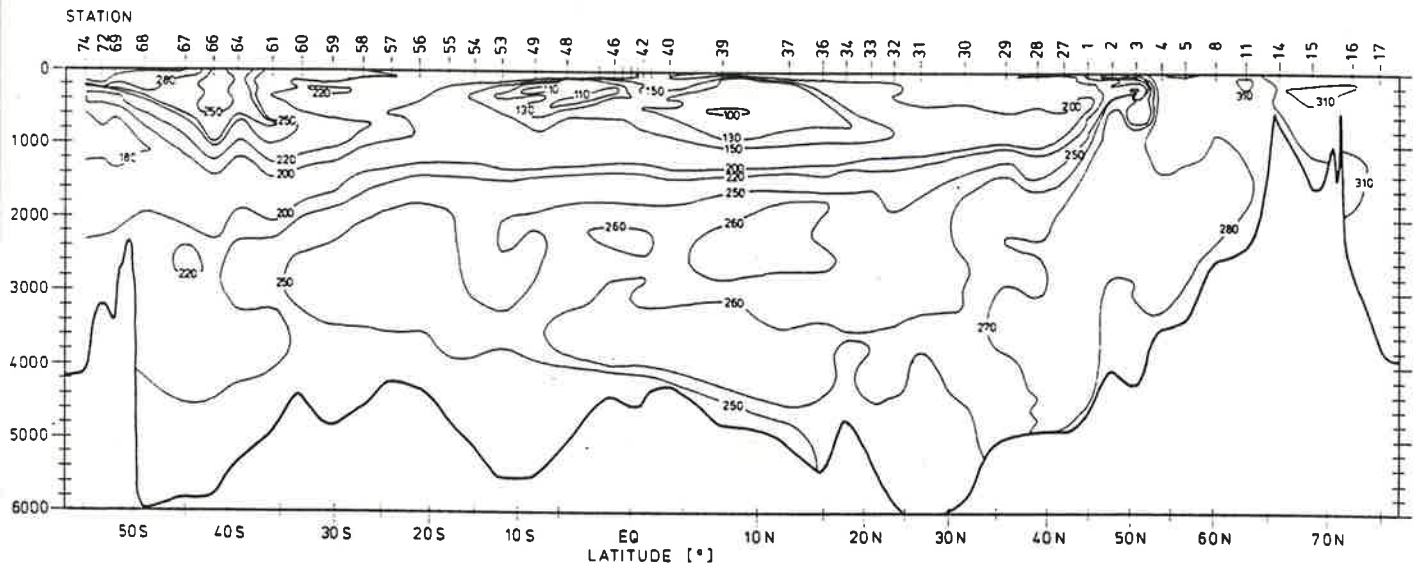
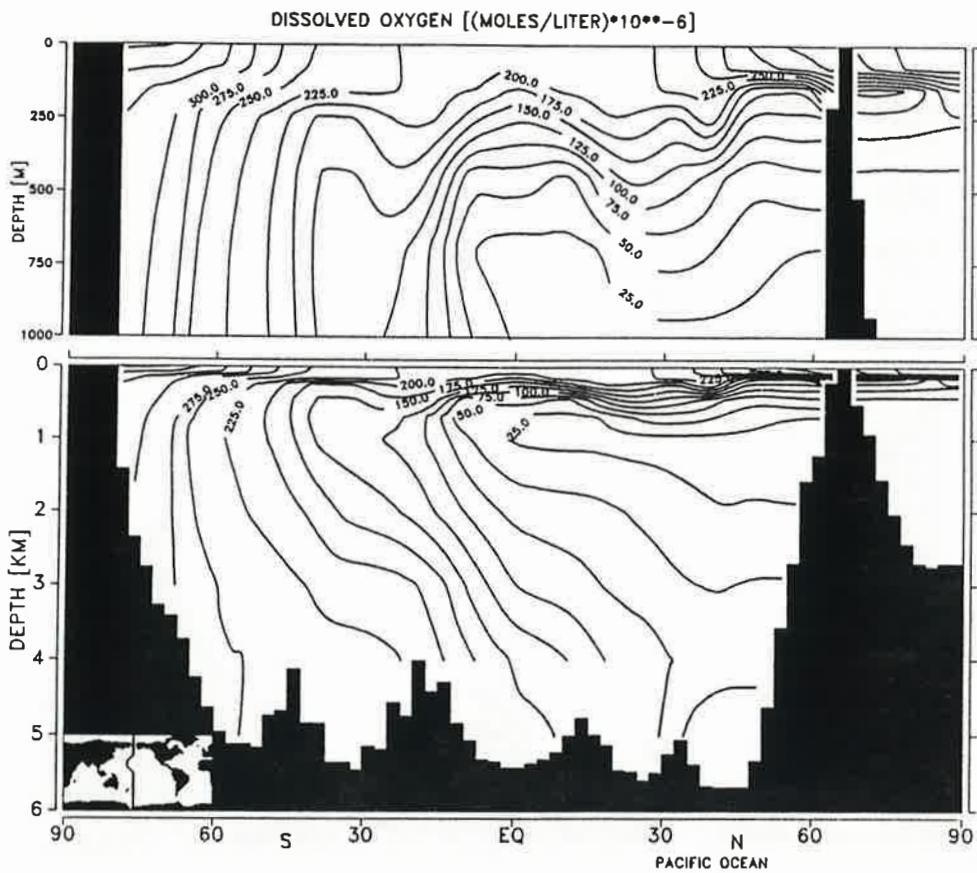


Abbildung 23: $[\text{O}_2]$. Meridionaler Schnitt, Atlantik. a) Kontrolllauf.

b) Beobachtungen, GEOSECS-Programm, nach Bainbridge, 1981.



(a)



WESTERN PACIFIC

OXYGEN [$\mu\text{M}/\text{kg}$]
SEP. 1973 - MAR. 1974

(b)

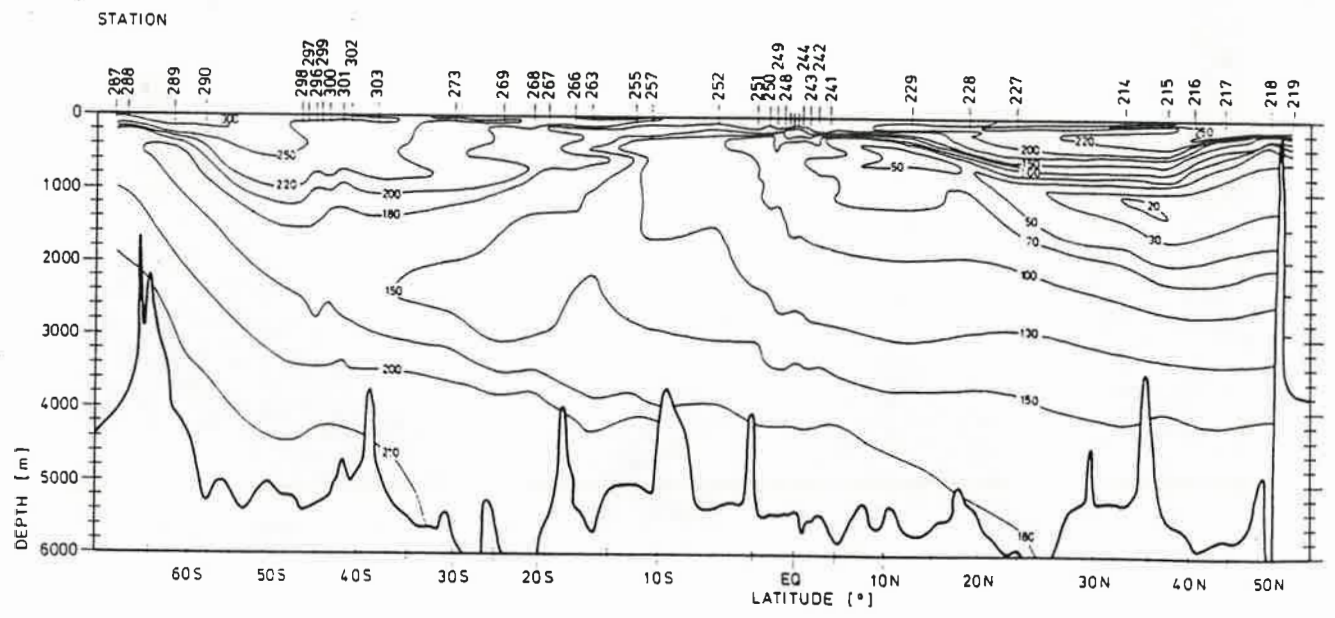


Abbildung 24: $[\text{O}_2]$. Meridionaler Schnitt, Pazifik. a) Kontrolllauf. b) Beobachtungen, GEOSECS-Programm, nach Broecker et al., 1982.

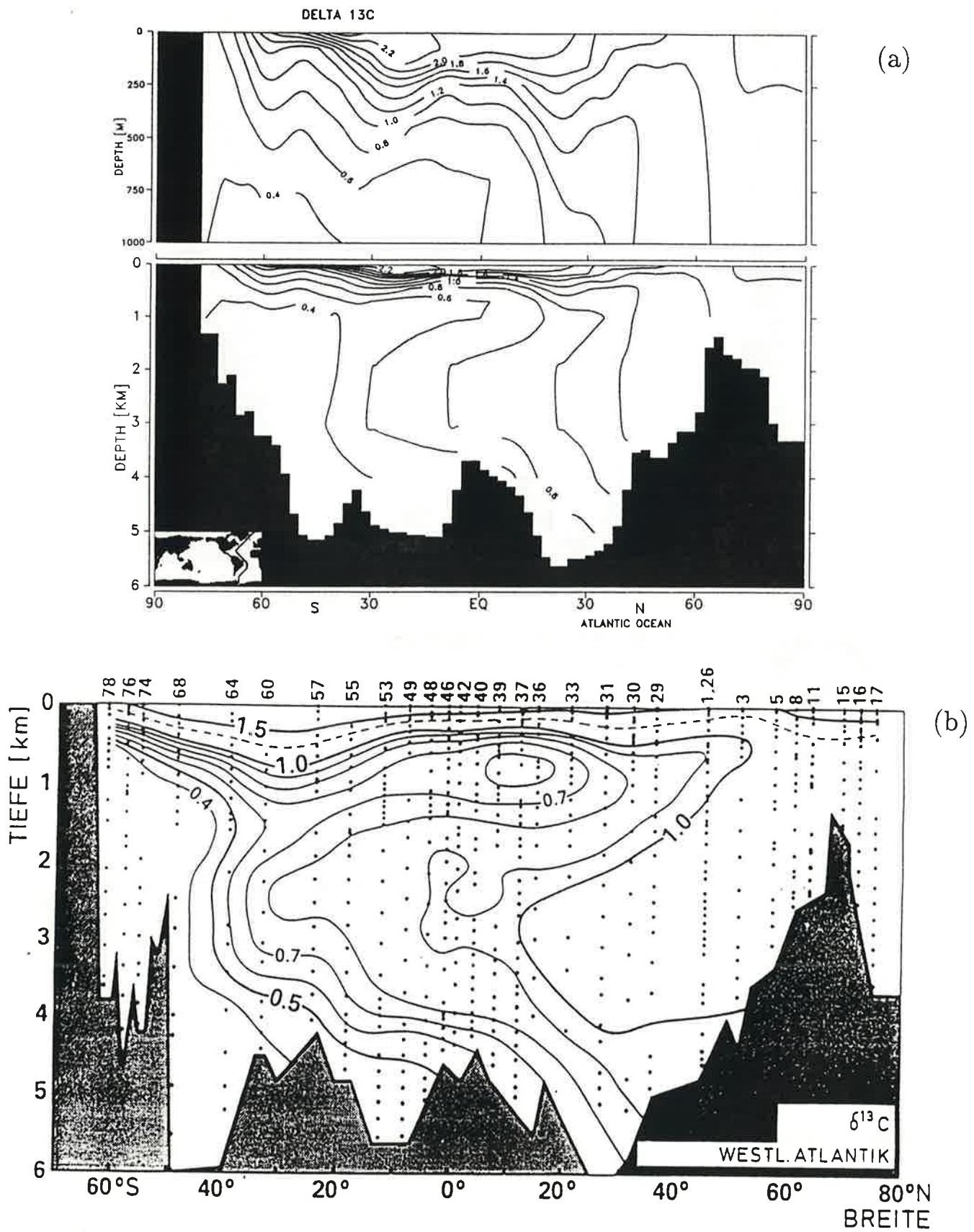
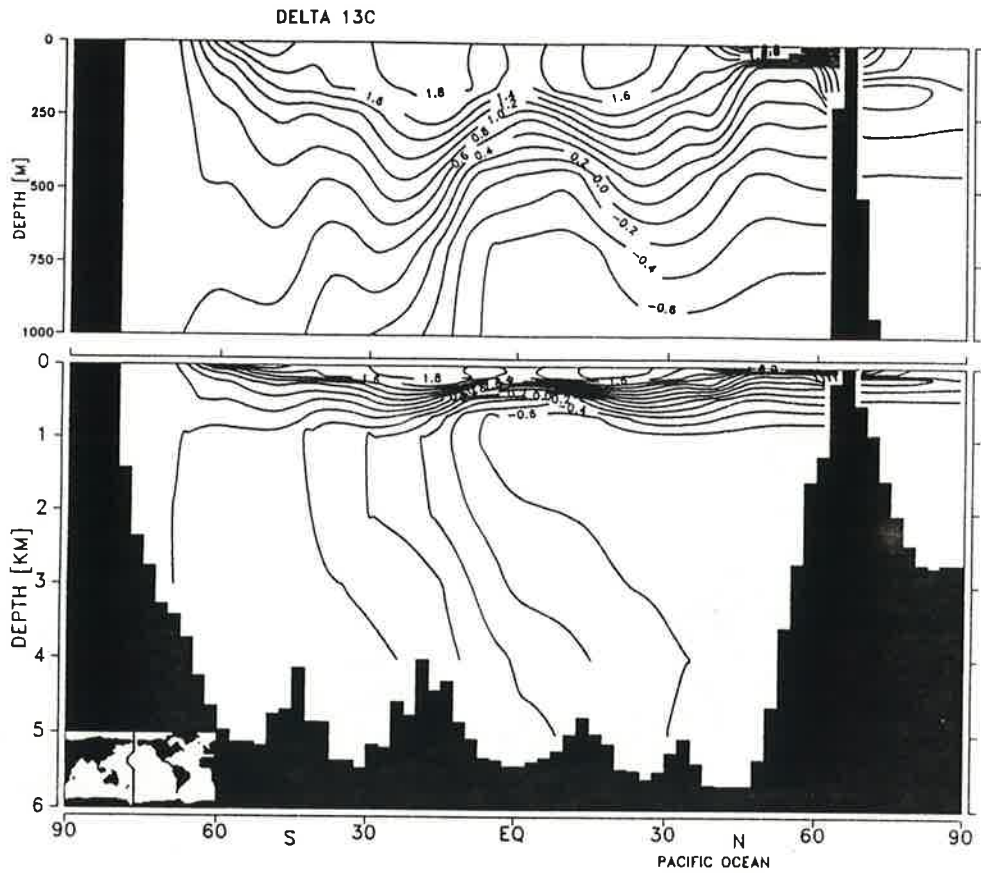
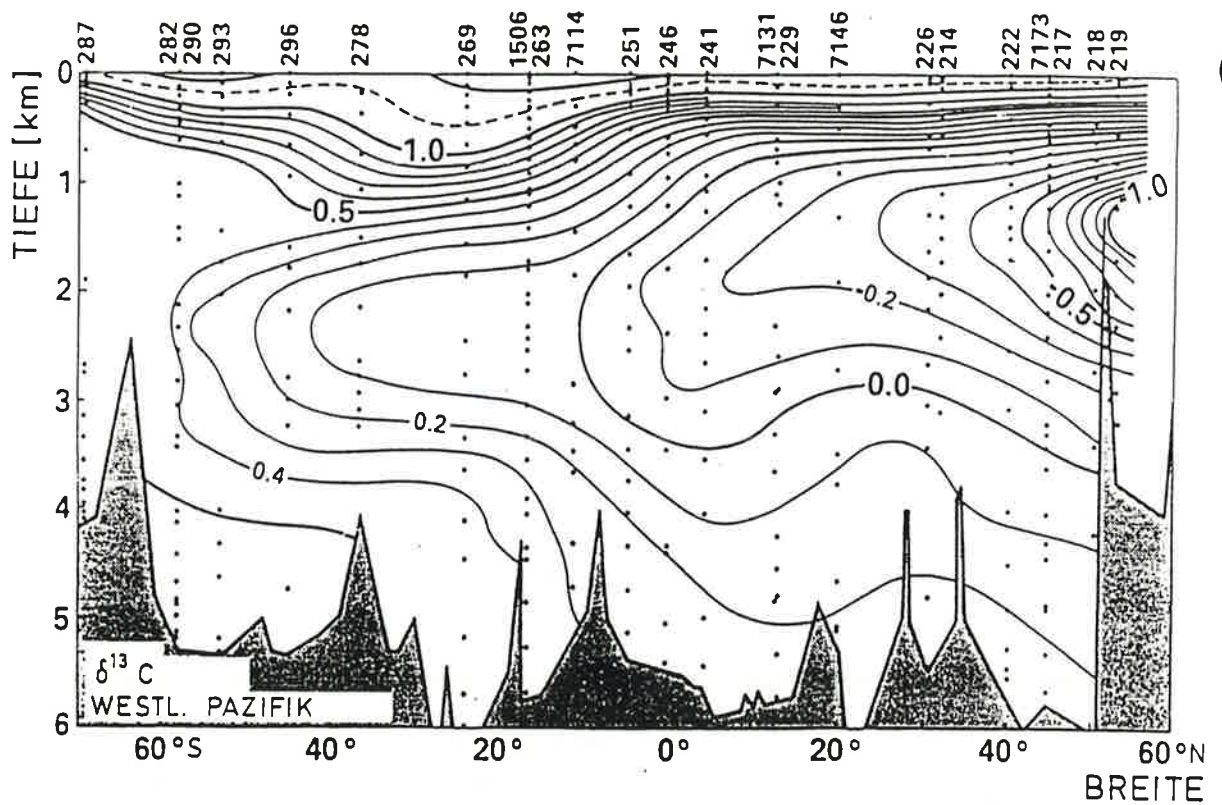


Abbildung 25: $\delta^{13}\text{C}$. Meridionaler Schnitt, Atlantik. a) Kontrolllauf.

b) Beobachtungen, GEOSecs-Programm, nach Kroopnick, 1985.



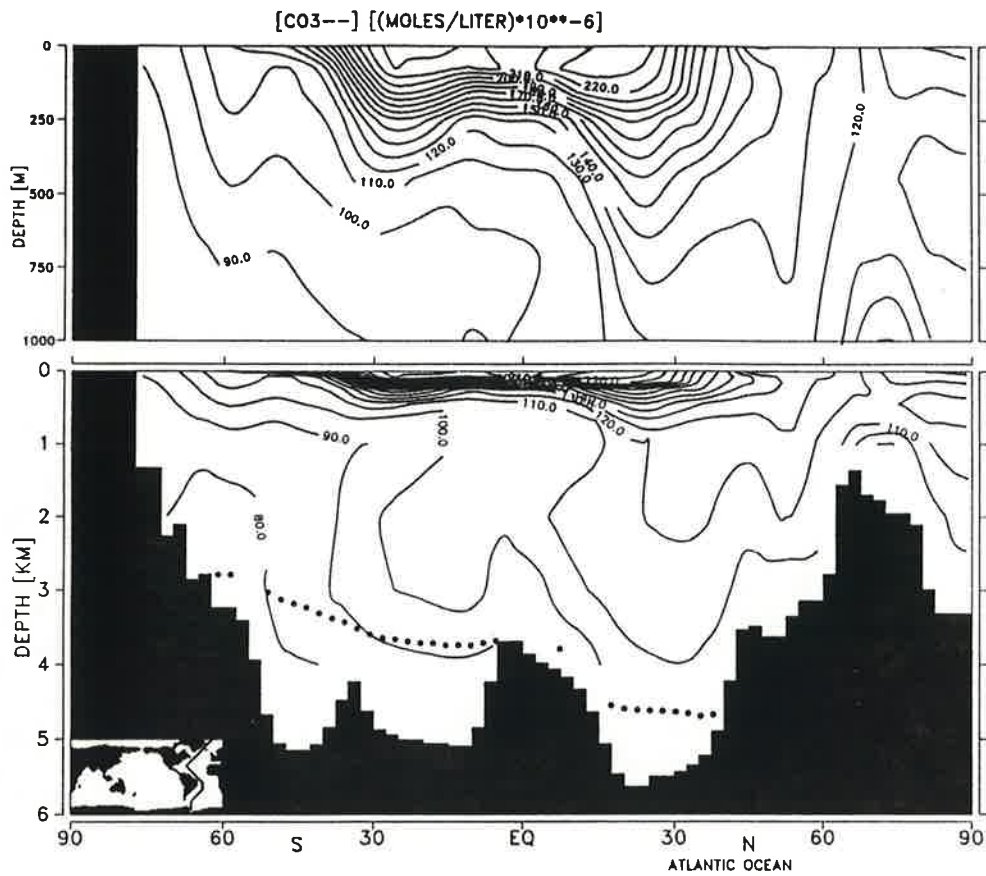
(a)



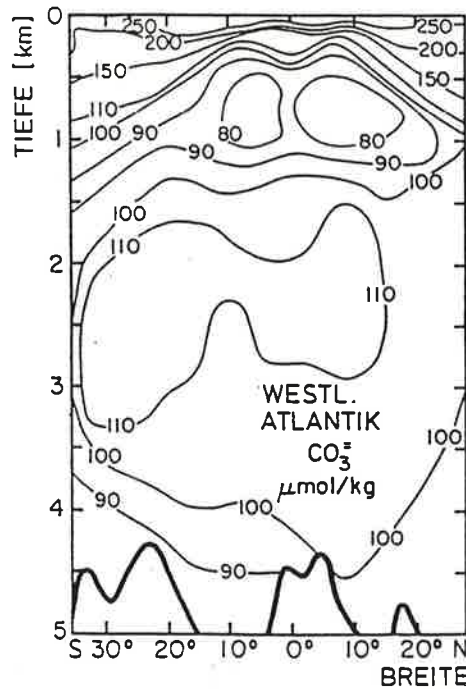
(b)

Abbildung 26: $\delta^{13}\text{C}$. Meridionaler Schnitt, Pazifik. a) Kontrolllauf.

b) Beobachtungen, GEOSECS-Programm, nach Kroopnick, 1985.

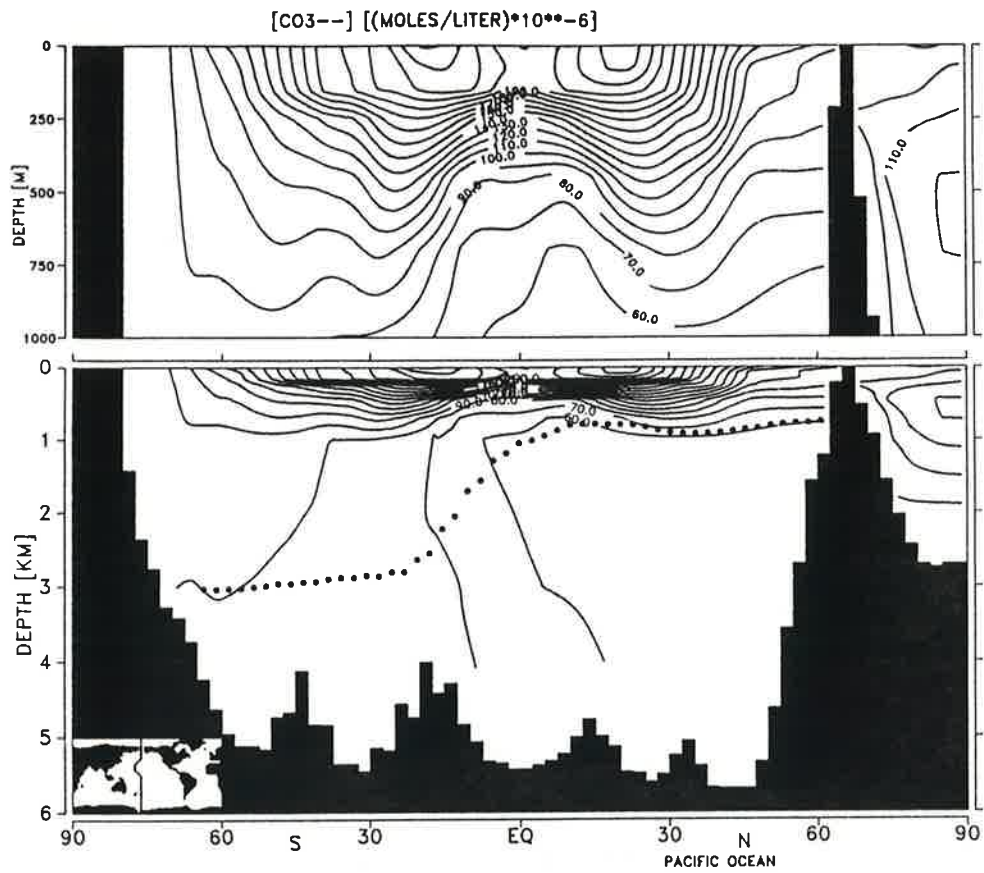


(a)

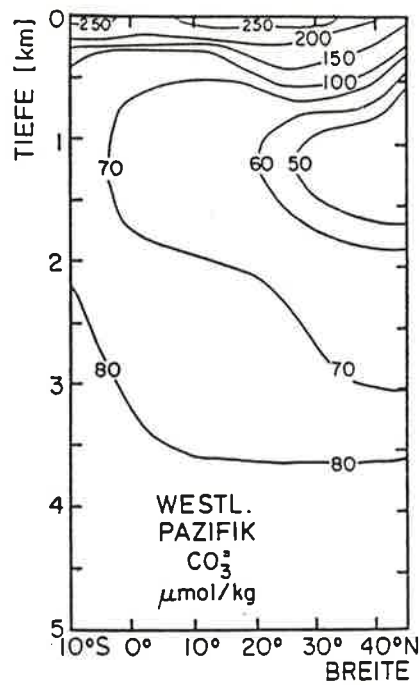


(b)

Abbildung 27: CO₃²⁻-Ionen-Konzentration. Meridionaler Schnitt, Atlantik.
 a) Kontrolllauf. b) Beobachtungen, GEOSECS-Programm, nach Broecker und Peng, 1982, Datenquelle: Takahashi et al., 1980. Die gepunktete Linie gibt die Tiefenlage der Calcitlysochlorine an, die über den kritischen [CO₃²⁻]-Wert berechnet wurde.



(a)



(b)

Abbildung 28: CO₃²⁻-Ionen-Konzentration. Meridionaler Schnitt, Pazifik.
 a) Kontrolllauf. b) Beobachtungen, GEOSECS-Programm, nach Broecker und Peng, 1982, Datenquelle: Takahashi et al., 1980. Die gepunktete Linie gibt die Tiefenlage der Calcitlysookline an, die über den kritischen [CO₃²⁻]-Wert berechnet wurde.

empirische Formel von Broecker und Takahashi (1978) berechnet wurde (Tiefenhorizont, wo sich $[\text{CO}_3^{2-}]$ -Vertikalprofil und Kurve für den kritischen Carbonatgehalt schneiden). Das Absinken der Lysokline im Atlantik von Süden nach Norden auf ca. 5000 m Tiefe und der starke Anstieg von ca. 4000 m auf ca. 1000 m im äquatorialen Pazifik stimmen mit dem Befund aus beobachteten Daten überein (Broecker und Peng, 1982; Broecker und Takahashi, 1978; Pytkowicz, 1970).

Für den Kontrolllauf wurde eine globale Neuproduktionsrate von 8.99 GtC/a ermittelt. Dieser Wert liegt etwa 100 % höher als die in Eppley und Peterson (1979) aus Beobachtungen abgeleitete Rate von 3.4-4.7 GtC/a. Jüngere Untersuchungen auf der Basis von ETS-Messungen ergaben eine Abschätzung für die globale Neuproduktion von 21.9 GtC/a (Packard et al., 1988), der bereits im Bereich der Angaben für die Bruttoprimärproduktion liegt (s. Tab. 1). Eine Korrektur der von Eppley und Peterson (1979) angegebenen Neuproduktionsrate bis zu 100 % nach oben wurde von Longhurst und Harrison (1988) aus Untersuchungen des marinen Stickstoffkreislaufs vorgeschlagen. Die aus Messungen abgeleiteten globalen Raten für die Neuproduktion sind demnach mit erheblichen Unsicherheiten behaftet. Der modellierte Wert für die Neuproduktion liegt innerhalb der Abschätzungen.

In Abb. 29 sind die modellierte Neuproduktion als Horizontalverteilung und die Produktionskarte nach Berger et al. (1987) wiedergegeben. Die Modellwerte (für die Neuproduktion) fallen geringer aus als die Werte in der auf Beobachtungen beruhenden Karte mit Bruttoprimärproduktionsraten. Das Modell zeigt die beobachtete regionale Struktur mit den ausgeprägtesten Hochproduktionszonen im östlichen äquatorialen Pazifik und im Antarktischen Wasserring, sowie die oligotrophen Subtropenwirbel.

Ergänzend ist in Abb. 30 die modellierte Verteilung der biogenen CaCO_3 -Produktion dargestellt, für die eine Vergleichsdatenbasis nicht vorliegt. Das Bild ähnelt abgesehen von den Polarregionen mit verminderter Kalkproduktion (niedrige Wassertemperaturen) stark der Verteilung der Neuproduktion organischen Kohlenstoffs.

Die Inhalte der Sedimentreservoirs des Kontrolllaufs sind in Abb. 31 dargestellt. Das organische Sedimentreservoir zeigt eine deutliche Ausprägung unter den biologischen Hochproduktionszonen, insbesondere im östlichen äquatorialen Pazifik. Die CaCO_3 -Sedimentverteilung ist primär topographisch (bzw. durch den hydrostatischen Druck) bedingt. Die ozeanischen Rücken sind oberhalb des CaCO_3 -Sättigungshorizontes mit CaCO_3 -Sediment

| Neuproduktion (GtC/a) | Quelle | Methode | Kommentar |
|--------------------------------------|--|--|-----------|
| 3.4-4.7 (6.8-9.4) 21.9 | Eppley und Peterson (1979) Longhurst und Harrison (1988) Packard et al. (1988) | ¹⁴ C N-Haushalt (Verdopp- lung älterer Schätzungen) ETS-Messungen | |
| Bruttoproduktion (GtC/a) | | | |
| 126 | Riley (1946) | O ₂ -Gehalt | 1) |
| 15 | Stemann Nielsen (1953) | ¹⁴ C | 1) |
| 20 | Ryther (1969) | ¹⁴ C, mittlere Werte | 1) |
| 23 | Koblentz-Mishke et al. (1970) | ¹⁴ C | 1) |
| 44 | Bruevich and Ivanenkov (1971) | Korrektur nach oben von Koblentz-Mishke et al. (1970) | 1) |
| 60-80 | Sorokin (1973) | ¹⁴ C mit Korrektur nach oben | 1) |
| 31 | Platt and Subba Rao (1975) | - | 1) |
| 32 | De Vooy (1979) | Korrektur nach oben von Koblentz-Mishke et al. (1970) | |
| 43 | De Vooy (1979) | Korrektur nach oben von Platt und Subba Rao (1975) | |
| 25-30 | Koblentz-Mishke and Vedernikov (1977) | - | 2) |
| 25 | Woodwell et al. (1978) | - | 2) |
| 27 | Berger et al. (1987) | fast ausschließl. ¹⁴ C | 3) |

(auf ganze GtC/Jahr gerundete Werte)

1) zitiert nach De Vooy (1979)

2) zitiert nach Romankevich (1984)

3) zitiert nach Berger et al. (1987)

Tabelle 1: Globale, experimentell ermittelte Neuproduktionsraten und nach De Vooy (1979) angegebene Bruttoprimärproduktionsraten (GtC/Jahr).

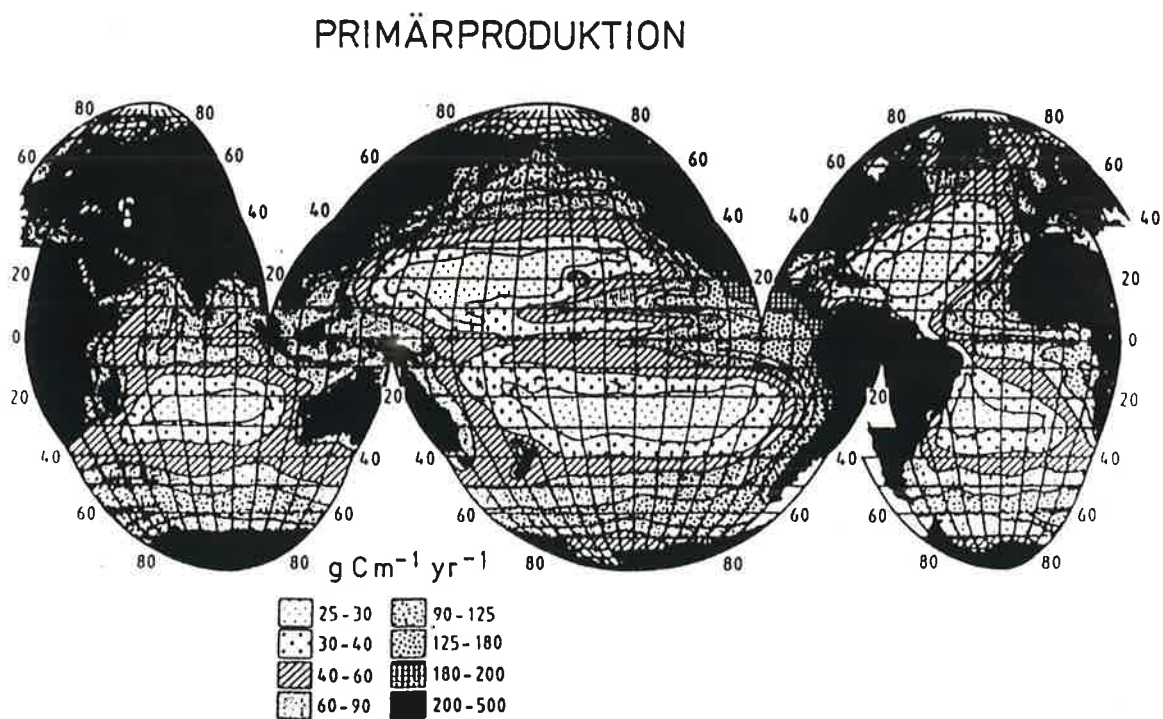
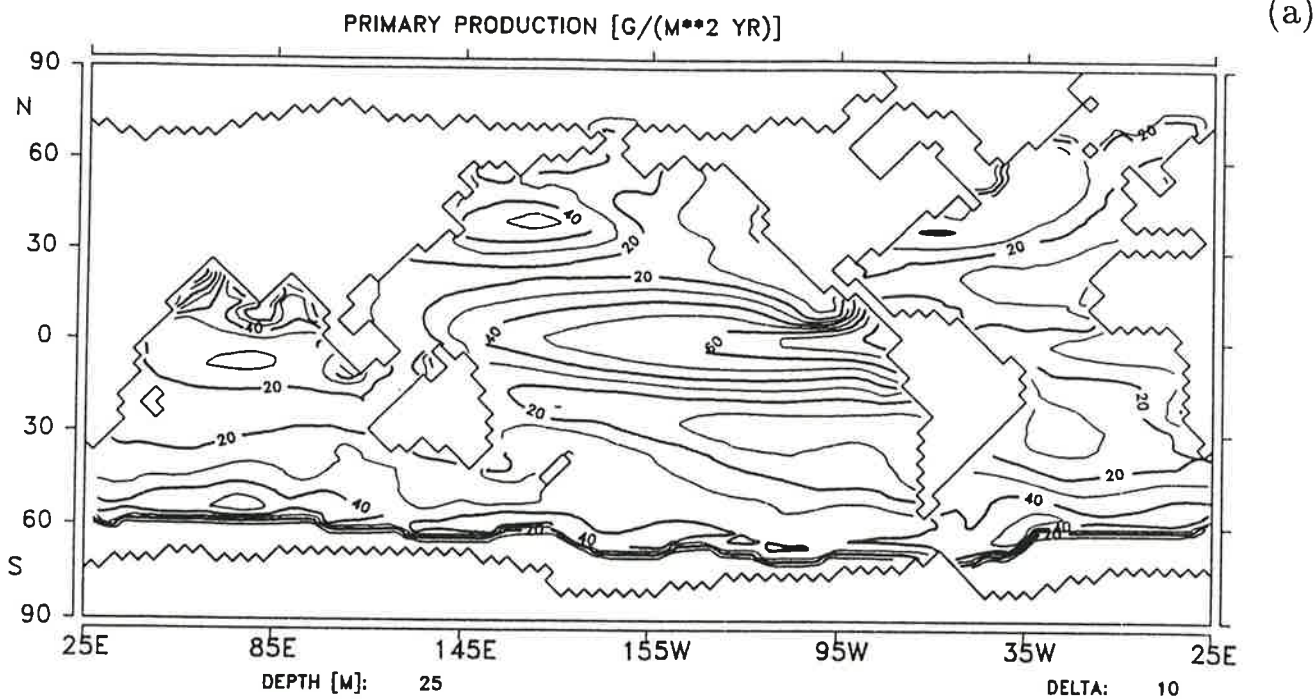


Abbildung 29: a) Modellresultat für die Neuproduktion von POC.

b) Globale jährliche Bruttoprimärproduktion nach Beobachtungen. (nach Berger et al., 1987).

Einheit: $\text{gC m}^{-2} \text{ a}^{-1}$.

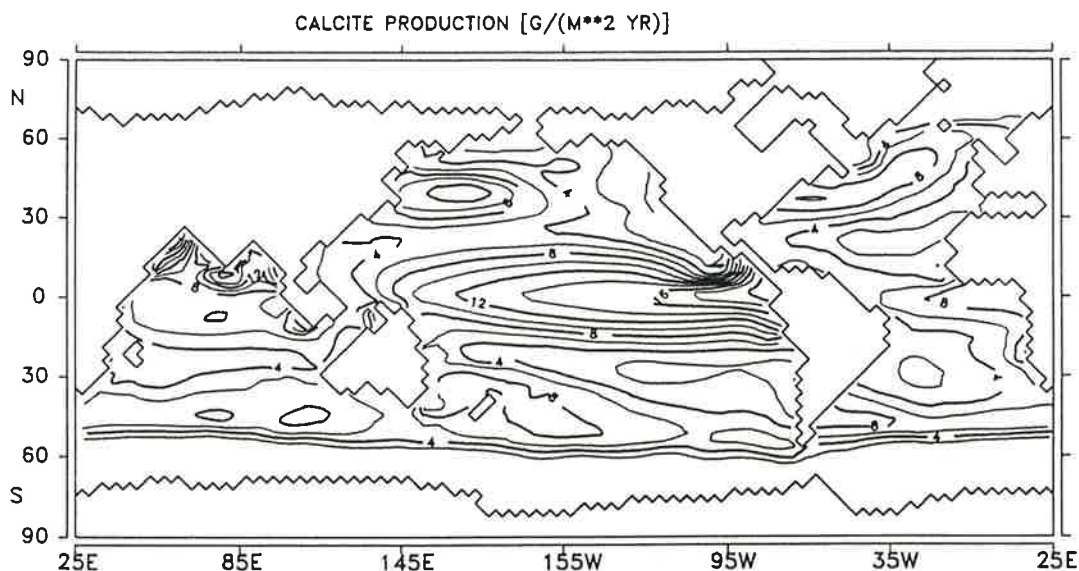


Abbildung 30: Modellresultat für die Produktion partikulären Calciumcarbonats. Einheit: $\text{gC m}^{-2} \text{a}^{-1}$.

bedeckt. Die Speicherung von CaCO_3 im Modellsediment ist im Nordatlantik, also im Gebiet mit dem jüngsten Tiefenwasser, am stärksten ausgeprägt.

Für einen Vergleich der Partialdruckdifferenz für CO_2 zwischen der Ozeanoberflächenschicht und der Troposphäre sind in Abb. 32 die modellierte Verteilung und das auf Messungen basierende Muster nach Broecker et al. (1986) dargestellt. Das aus Messungen abgeleitete Bild ist relativ unsicher. Immerhin zeigt sich, daß die modellierten Werte qualitativ und quantitativ realistisch sind.

Abschließend sind für den Kontrolllauf die Wassermassendiagramme $[\text{Talk}]$ gegen $[\Sigma\text{CO}_2]$ ("Deffeyes-Diagramm") und $[\text{PO}_4]$ gegen $\delta^{13}\text{C}$ in Abb. 34 und Abb. 35 dargestellt. Die geographischen Bereiche und Tiefenbereiche für die jeweils zur Mittelung herangezogenen Modellwassermassen sind in Abb. 33 zusammengefaßt. Insgesamt werden die im vorigen Kapitel dargestellten, auf Beobachtungen beruhenden Diagramme, in ihrer wesentlichen Struktur qualitativ und quantitativ angenähert reproduziert (vgl. mit Abb. 5 bzw. Abb. 6.).

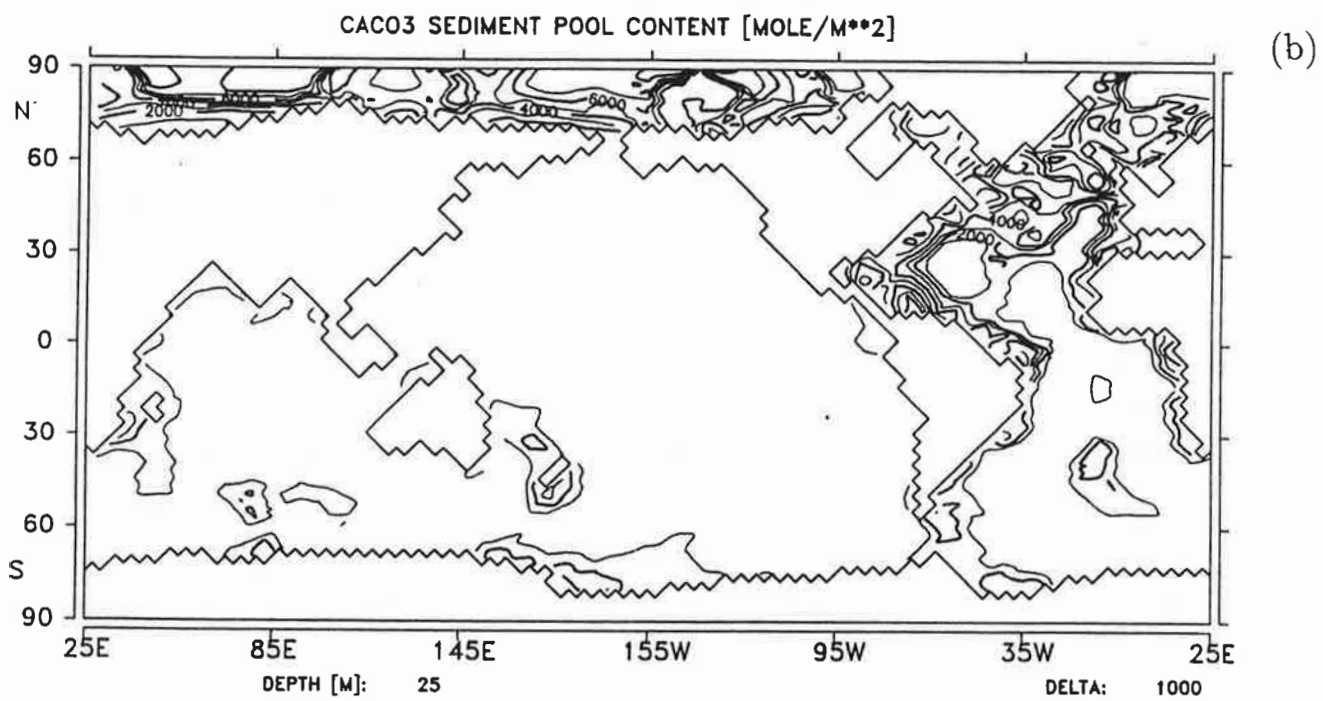
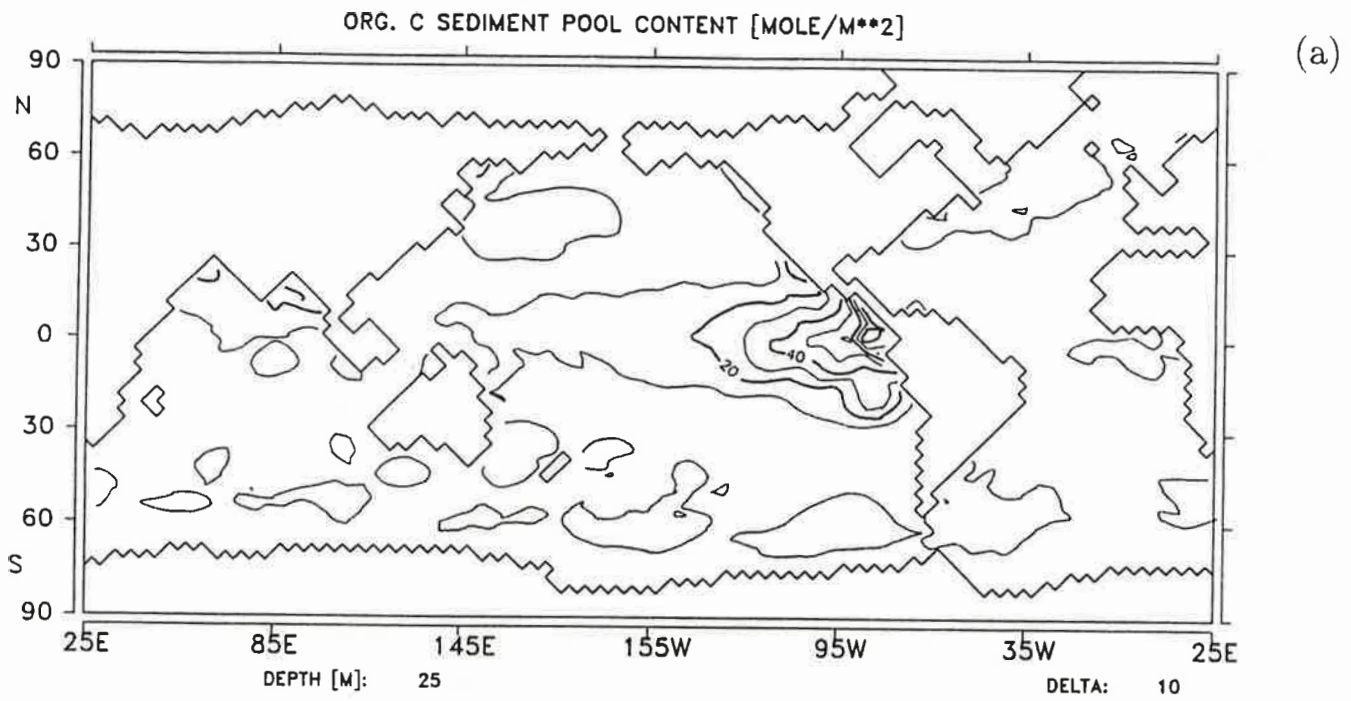


Abbildung 31: a) Modellresultat für den sedimentierten organischen Kohlenstoff. b) Modellresultat für das sedimentierte CaCO_3 .
Einheit: mol/m^2 .

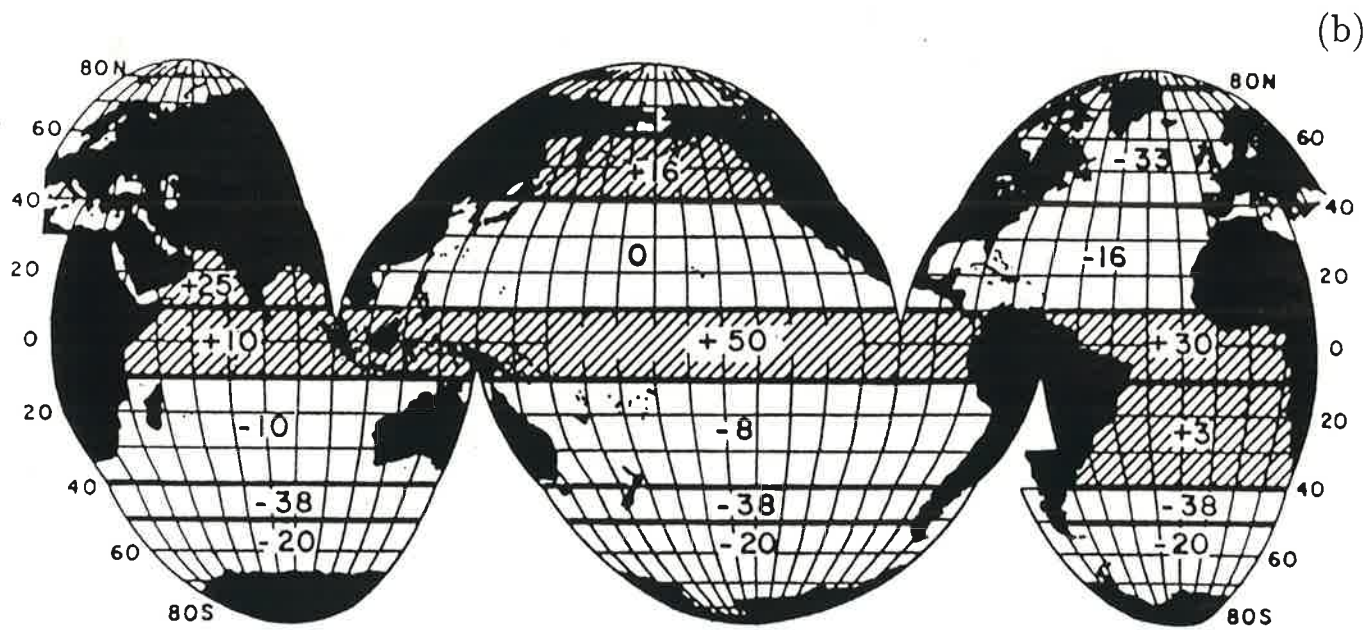
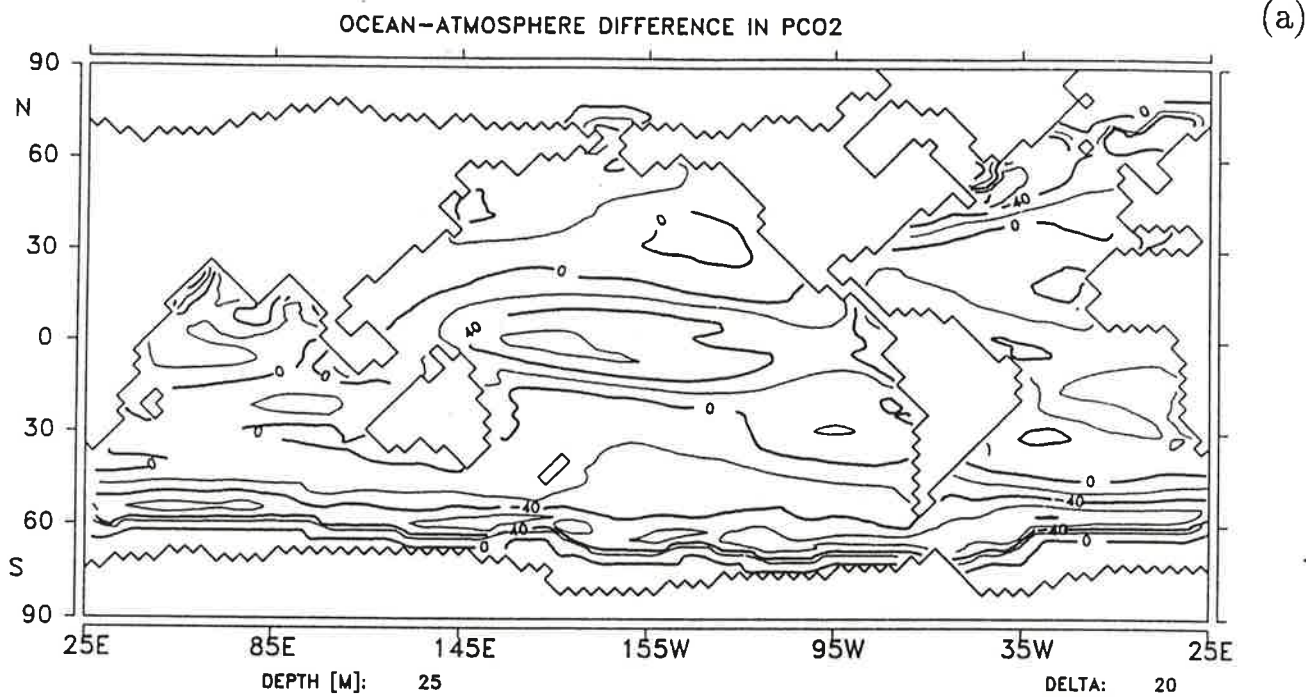
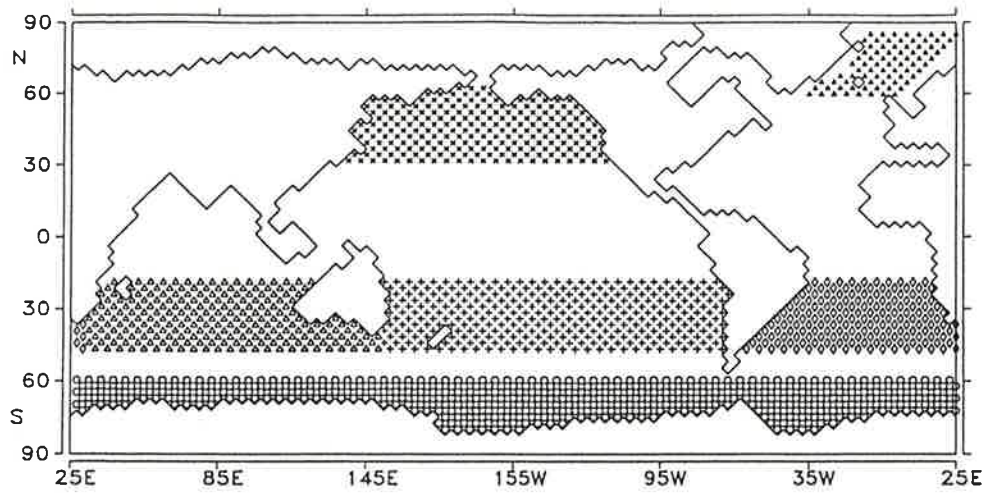
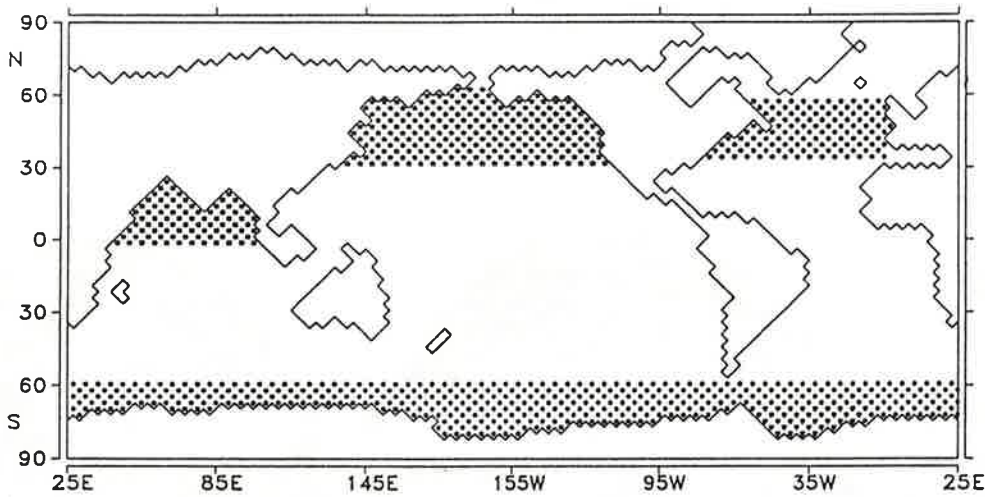


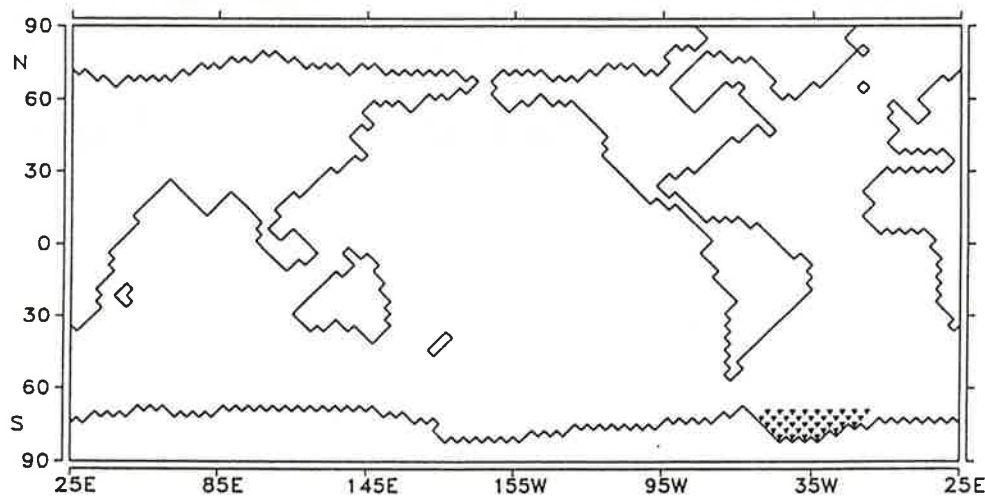
Abbildung 32: a) Modellresultat der Partialdruckdifferenz für CO₂ zwischen Ozeanoberfläche und Atmosphäre. Einheit: ppm.
 b) Auf Messungen basierende Partialdruckdifferenz für CO₂ zwischen Ozeanoberfläche und Atmosphäre (nach Broecker et al., 1986). Einheit: $\mu\text{atm} \approx \text{ppm}$.



- | | | |
|---|------------------------------|----------|
| ○ | ANTARCTIC SURFACE WATER | 0 - 50 M |
| △ | SOUTH INDIAN SURFACE WATER | 0 - 50 M |
| + | SOUTH PACIFIC SURFACE WATER | 0 - 50 M |
| × | NORTH PACIFIC SURFACE WATER | 0 - 50 M |
| ◇ | SOUTH ATLANTIC SURFACE WATER | 0 - 50 M |
| ▲ | NORTH ATLANTIC SURFACE WATER | 0 - 50 M |



- | | | |
|---|---------------------------------|---------------|
| ● | CPDW CIRCUMPOLAR DEEP WATER | 575 - 2500 M |
| ■ | NIBW NORTH INDIAN BOTTOM WATER | 3500 - 6000 M |
| ★ | NPBW NORTH PACIFIC BOTTOM WATER | 3500 - 6000 M |
| * | NADW NORTH ATLANTIC DEEP WATER | 1500 - 3500 M |



- | | | |
|---|-------------------------------|---------------|
| ▼ | WSBW WEDDELL SEA BOTTOM WATER | 3500 - 6000 M |
|---|-------------------------------|---------------|

Abbildung 33: Position und Tiefenerstreckung der Modellwassermassen für die Wassermassendiagramme.

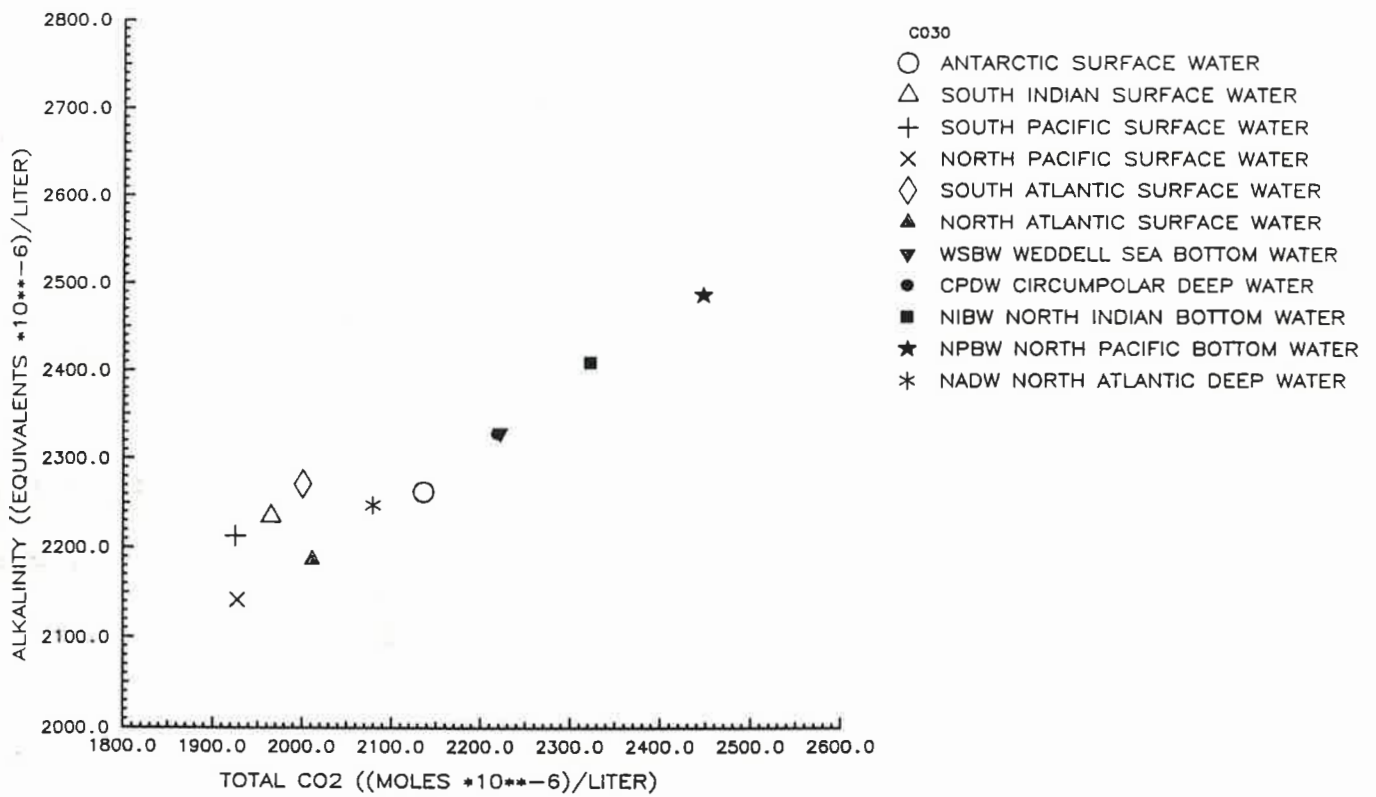


Abbildung 34: [TAlk] aufgetragen gegen [ΣCO_2] als Resultat aus dem Kontrolllauf mit dem Kohlenstoffmodell.

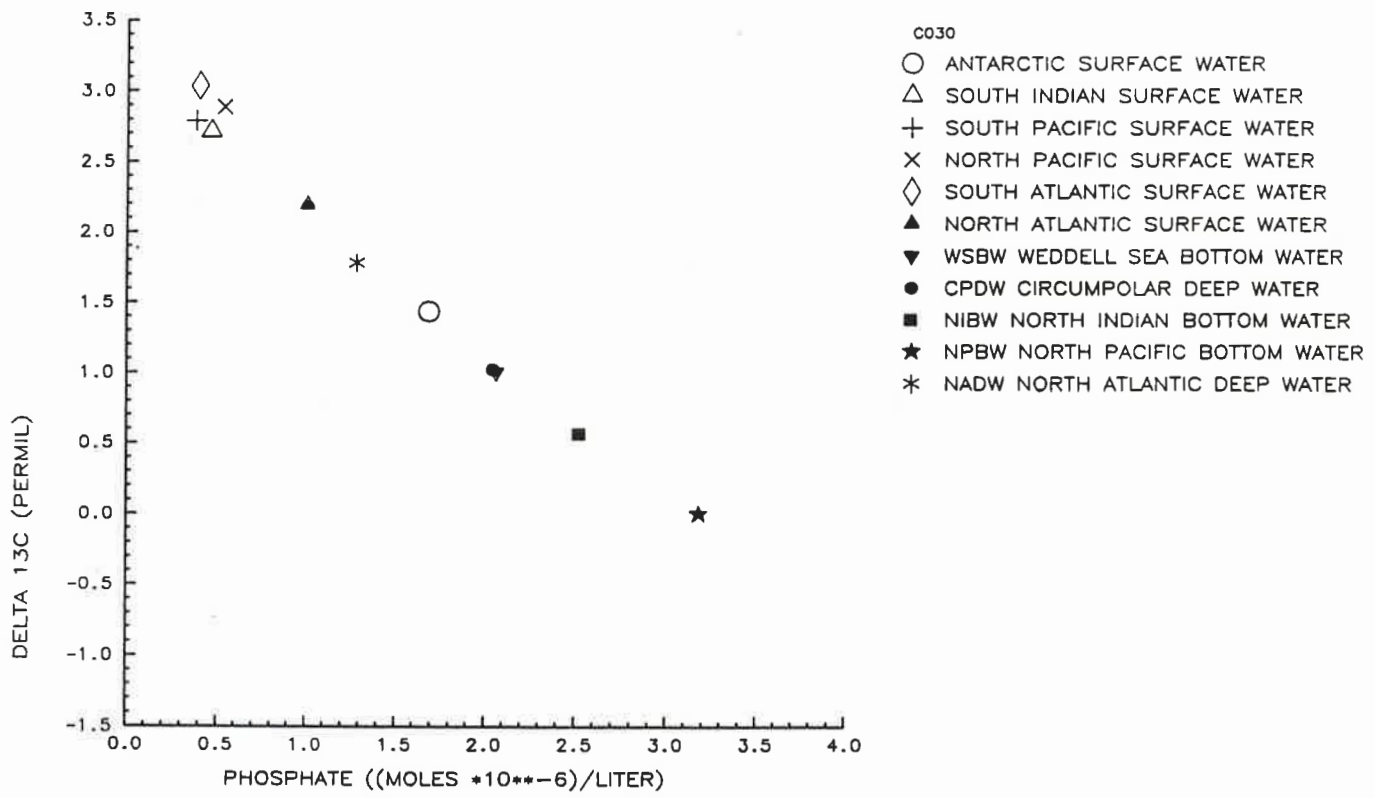


Abbildung 35: $\delta^{13}\text{C}_{\Sigma\text{CO}_2}$ aufgetragen gegen $[\text{PO}_4]$ als Resultat aus dem Kontrolllauf mit dem Kohlenstoffmodell.

5.2 Sensitivitätsläufe

Für die Sensitivitätsexperimente wurde jeweils ein Modellparameter in jedem der Sensitivitätsläufe geändert, während die Werte für alle anderen Parameter unverändert blieben.

Bei jedem Experiment wurde das Modell wie zur Erstellung des Kontrollaufs über einen Zeitraum von mindestens 20,000 Jahren integriert.

Folgende Experimente wurden durchgeführt:

- 1: Erhöhung der Produktivität in hohen Breiten (s.u.)
- 2: Erniedrigung der Redfield-Ratio P:C um 30 %
- 3: Erhöhung des PO_4 -Inventars um 30 %
- 4: Erhöhung des POC-Inventars (1431 GtC zusätzlich zu Beginn des Laufs, s.u.)
- 5: Erhöhung des CaCO_3 -Inventars (2862 GtC zusätzlich zu Beginn des Laufs, s.u.)
- 6: Erniedrigung der Rain-Ratio $C_{\text{CaCO}_3}:C_{\text{organisch}}$ um 50 %
- 7: Steigerung der CO_2 -Löslichkeit (entsprechend einer Zunahme der Meeresoberflächentemperatur um 2 K)
- 8: Herabsetzung der Ozeanventilierung
- 9: Änderung des advektiven Zirkulationsschemas

Die Experimente 1–4 befassen sich mit Modifikationen der biologischen organischen Kohlenstoffpumpe bzw. des Nährstoffhaushalts. (Im Gegensatz zu Kapitel 3 wird hier das polare Nährstoffszenario bei den Experimenten zur POC-Pumpe aufgeführt, da in dem durchgeführten Experiment das ozeanische Strömungsfeld unverändert blieb.) Experimente 5 und 6 betreffen die CaCO_3 -Gegenpumpe, Experiment 7 die Löslichkeitspumpe sowie Experiment 8 und 9 die Umverteilung von Stoffen mit dem Bewegungsfeld innerhalb des Ozeans.

Experiment 1 wurde stellvertretend für die vorgeschlagenen Hypothesen einer verbesserten Nährstoffnutzung in hohen Breiten durchgeführt. Dabei wurde hier das Bewegungsfeld

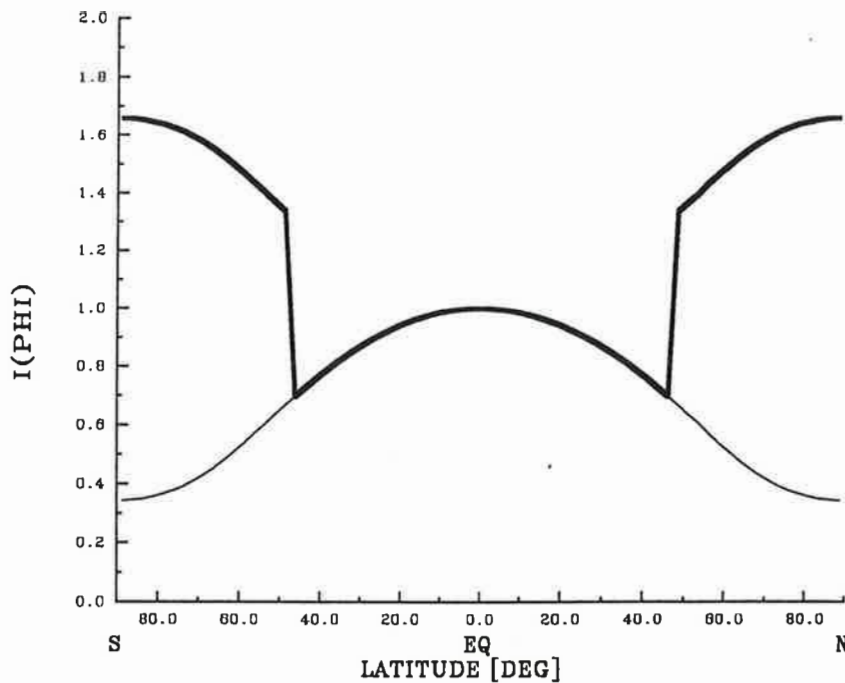


Abbildung 36: Verteilung des Lichtfaktors I mit der geographischen Breite ϕ . Dünne Linie: Kontrolllauf. Dicke Linie: Sensitivitätsexperiment zur Erhöhung der Nährstoffnutzung in hohen Breiten.

im Ozean nicht verändert. Es wurde vielmehr die Parametrisierung für die Wachstumsbedingungen, d.h. der Lichtfaktor $I(\phi)$, modifiziert. $I(\phi)$ wurde für Modellgitterpunkte polwärts von 50° geographischer Breite heraufgesetzt (Abb. 36). Als Maß für die vorgegebene Änderung dient die Abweichung vom maximalen Wert für $I(\phi)$ im Kontrolllauf ($I(\phi)_{max}^{Kontroll} = 1$):

$$I(\phi) = \begin{cases} I(\phi)^{Kontroll} & \text{für } \phi < 50^\circ \\ I(\phi)^{Kontroll} + 2.0 \cdot (I(\phi)_{max}^{Kontroll} - I(\phi)^{Kontroll}) & \text{für } \phi \geq 50^\circ \end{cases}$$

Im Redfield-Ratioexperiment (Experiment 2) wurde das Verhältnis von P:C bei der Nährstoffaufnahme der Organismen um 30 % reduziert (von 1:122 auf 0.7:122). Zusätzlich wurde die Reduktion des N:C-Verhältnisses um ebenfalls 30 % berücksichtigt. Dies wird in der vorliegenden Fassung des Modells jedoch lediglich zur Korrektur der Alkalinität bei der Phytoplanktonproduktion bzw. der POC-Remineralisierung verwendet.

Für die PO_4 -Inventarstudie (Experiment 3) wurden die Konzentrationen an gelöstem PO_4 am Start des Modelllaufs um 30 % erhöht. Dies entspricht einer Zunahme der mittleren PO_4 -Konzentration um $0.687 \mu\text{mol/l}$. Dieses Experiment ist äquivalent zu einem Szenario

bei dem PO_4 ohne jeglichen zusätzlichen Eintrag von organischem Kohlenstoff von den während der Eiszeit trocken liegenden Schelfen ins Meer geschwemmt wird bzw. äquivalent zu dem (invertierten) Denitrifizierungsmodell.

Zusätzlich wurde ein Experiment durchgeführt, bei dem nicht ausschließlich das PO_4 -Inventar erhöht wurde sondern jenes an POC (Experiment 4). Damit wurde der Fall getestet, daß das von den während der Eiszeit über dem Wasserspiegel liegenden Schelfgebieten ins Meer geschwemmte Material nicht allein aus PO_4 , sondern, gemäß der Redfield-Ratio P:C, organischen Kohlenstoff enthält. Dazu wurde zu Anfang des Modellaufs der Gehalt an suspendiertem POC soweit erhöht, daß die hinzugefügte Menge POC genau so viele P-Atome enthält wie die zusätzlich in den Modellozean eingebrachte Menge PO_4 in Experiment 3. Dies entspricht einem Eintrag von 1431 GtC POC. Im Verlauf der Integration wurde der größte Anteil dieses zusätzlichen Eintrags in die anorganisch gelösten Nährstoff- bzw. Kohlenstoffbestandteile umgewandelt.

Im ersten Experiment hinsichtlich der CaCO_3 -Gegenpumpe bzw. zur Kalkchemie wurde das CaCO_3 -Inventar zu Beginn des Laufs erhöht (Experiment 5), und zwar um die zweifache Menge der äquivalenten Menge Kohlenstoff der in Experiment (3) getesteten Erhöhung des POC-Inventars. Dies sind umgerechnet 2862 GtC CaCO_3 . Dieses Experiment entspricht dem umgekehrten "coral reef"-Szenario (Eintrag partikulären CaCO_3 's in den Ozean statt Auslagerung durch Ausfällung). Analog zum POC-Inventarexperiment wurde auch hier während der Integration des Modells ein erheblicher Anteil des zusätzlich eingetragenen CaCO_3 aufgrund der internen Modelldynamik wieder in die Ionenbestandteile übergeführt.

Im zweiten CaCO_3 -Experiment (6) wurde die Rain-Ratio $C_{\text{CaCO}_3}:C_{\text{organisch}}$ um 50 % erniedrigt. Dies entspricht – mit Ausnahme der polaren und subpolaren Regionen mit Oberflächentemperaturen kleiner 2°C – einer Abnahme der Rain Ratio von 1:4 auf 1:8, d.h. die biogene Kalkproduktion wird auf ihren halben Wert gedrosselt.

Der Sensitivitätslauf zur Untersuchung einer veränderten Löslichkeit für CO_2 im Meerwasser (Experiment 7) wurde mit einem Satz von chemischen Konstanten (Löslichkeiten, Dissoziationskonstanten, Ionenprodukt des Wassers, Löslichkeitsprodukt) durchgeführt, der einer Temperaturerniedrigung um 2 K in der obersten Modellschicht relativ zum Kontrolllauf entspricht. Die Rain-Ratio wurde jedoch bei diesem Experiment gegenüber dem

Kontrolllauf nicht verändert, um diesen (in Experiment 6 untersuchten) Effekt von der Wirkung anderer temperaturabhängiger Faktoren zu trennen.

Zur Modifikation des Bewegungsfelds im Ozean wurden zwei verschiedene Experimente (8 und 9) durchgeführt. Im ersten Versuch (Experiment 8) wurden die Geschwindigkeiten des Kontrolllaufs (komponentenweise) um 50 % reduziert. Dies führte zu einer deutlichen Erniedrigung der Tiefseeventilation, während das grundsätzliche Muster der Kontrolllaufzirkulation beibehalten wurde. Im zweiten Experiment (9) wurde das von Lautenschlager et al. (1989) vorgestellte Zirkulationsfeld herangezogen, für dessen Antrieb rekonstruierte Eiszeitrandbedingungen Verwendung fanden. Zur Erstellung dieses Zirkulationsfeldes wurde von Lautenschlager et al. (1989) folgender Weg beschritten. Das T21-Modell für die Atmosphäre (Modell des ECMWF, Hamburger Version) wurde mit den von CLIMAP project members (1981) rekonstruierten Meeresoberflächentemperaturen angetrieben. Die gegenüber dem Kontrolllauf des Atmosphärenmodells für heutige Bedingungen auftretenden Anomalien in den Frischwasserflüssen, der Meeresoberflächentemperatur und dem Windschub wurden auf das Ozeanmodell als zusätzlicher Antrieb übertragen und das ozeanische Zirkulationsmodell wiederum bis zum quasi-stationären Gleichgewicht integriert. Das Resultat gegenüber dem Kontrolllauf ist eine globale Ozeanzirkulation, bei der Atlantik und Pazifik ihre Rollen nahezu vertauschen. Die beiden für die Versuche 8 und 9 verwendeten Zirkulationsfelder stellen zwei Extremfälle dar. Während für das erste Zirkulationsexperiment (8) das allgemeine Bild der heutigen Zirkulation bei allgemeiner Herabsetzung der Strömungsgeschwindigkeiten beibehalten wurde, ist im zweiten Experiment (9) das advective Zirkulationsmuster dem heutigen entgegengesetzt, das globale Durchschnittsalter der Wassermassen jedoch dem heutigen Wert vergleichbar. Zur Illustration der Effekte einer Veränderung des Bewegungsfelds gegenüber dem Kontrolllauf sind in Abb. 38 bzw. Abb. 39 Differenzen in den konventionellen ^{14}C -Alter zwischen Experiment 8 bzw. 9 und dem Kontrolllauf dargestellt. Die Verteilung der ^{14}C -Alter (konventionelle ^{14}C -Alter, berechnet gemäß Stuiver und Pollach, 1977) für den Kontrolllauf sind in Abb. 37 für Vergleichszwecke beigefügt.

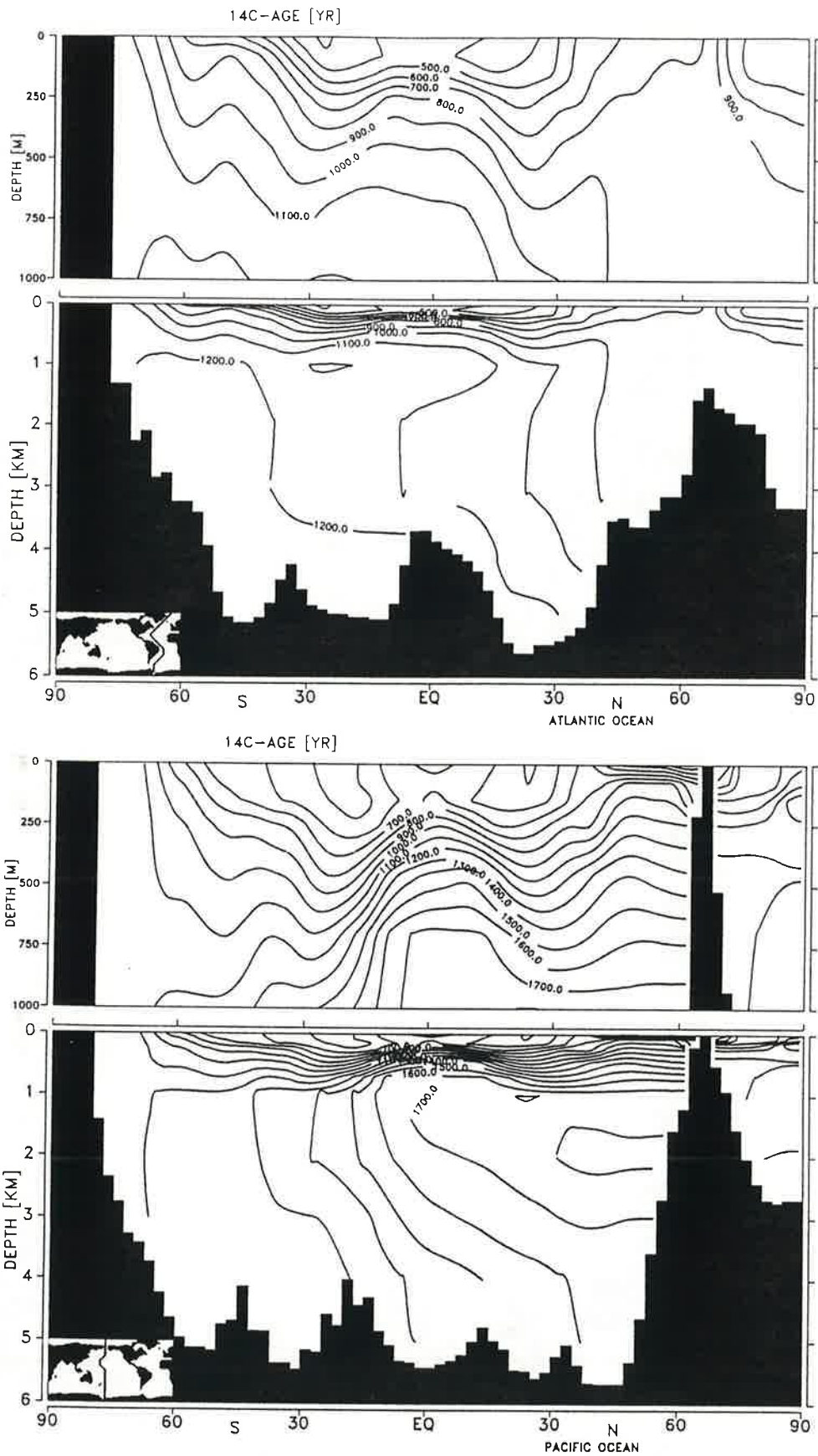
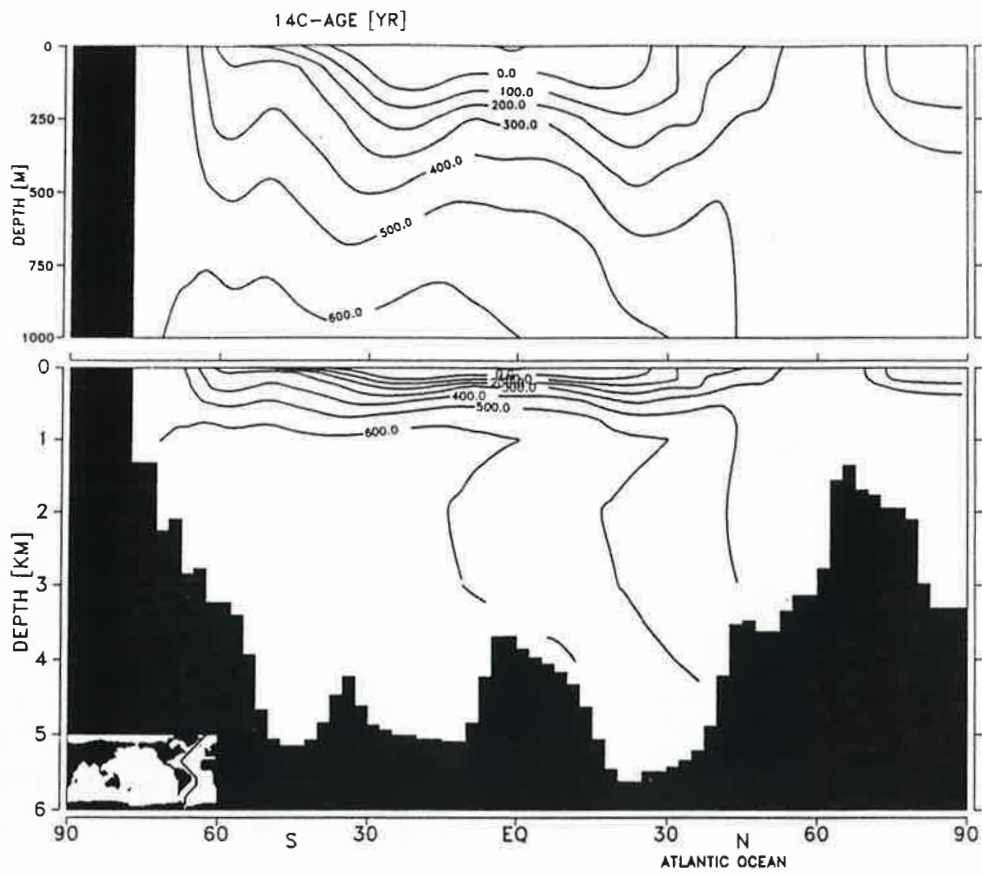
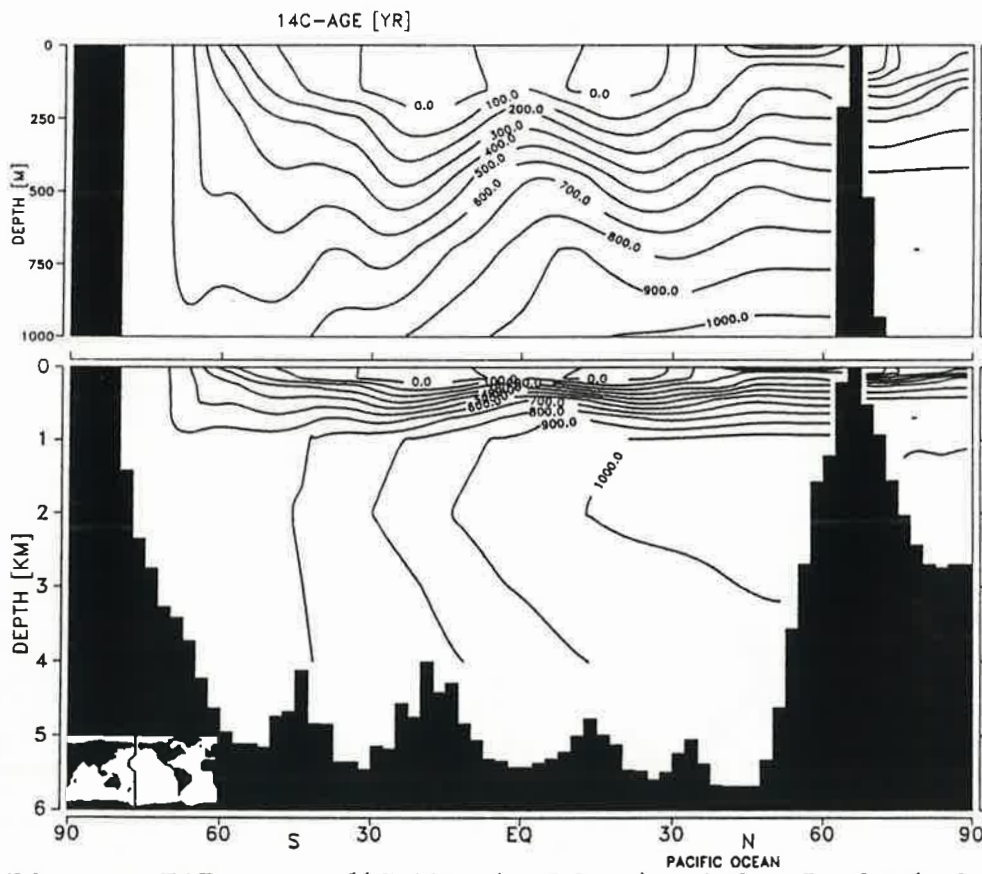


Abbildung 37: Konventionelles ^{14}C -Alter (in Jahren). Kontrolllauf.
a) Atlantik. b) Pazifik.



(a)



(b)

Abbildung 38: Differenz im ^{14}C -Alter (in Jahren) zwischen Lauf 8 (reduzierte Ventilation) und dem Kontrolllauf. a) Atlantik. b) Pazifik.

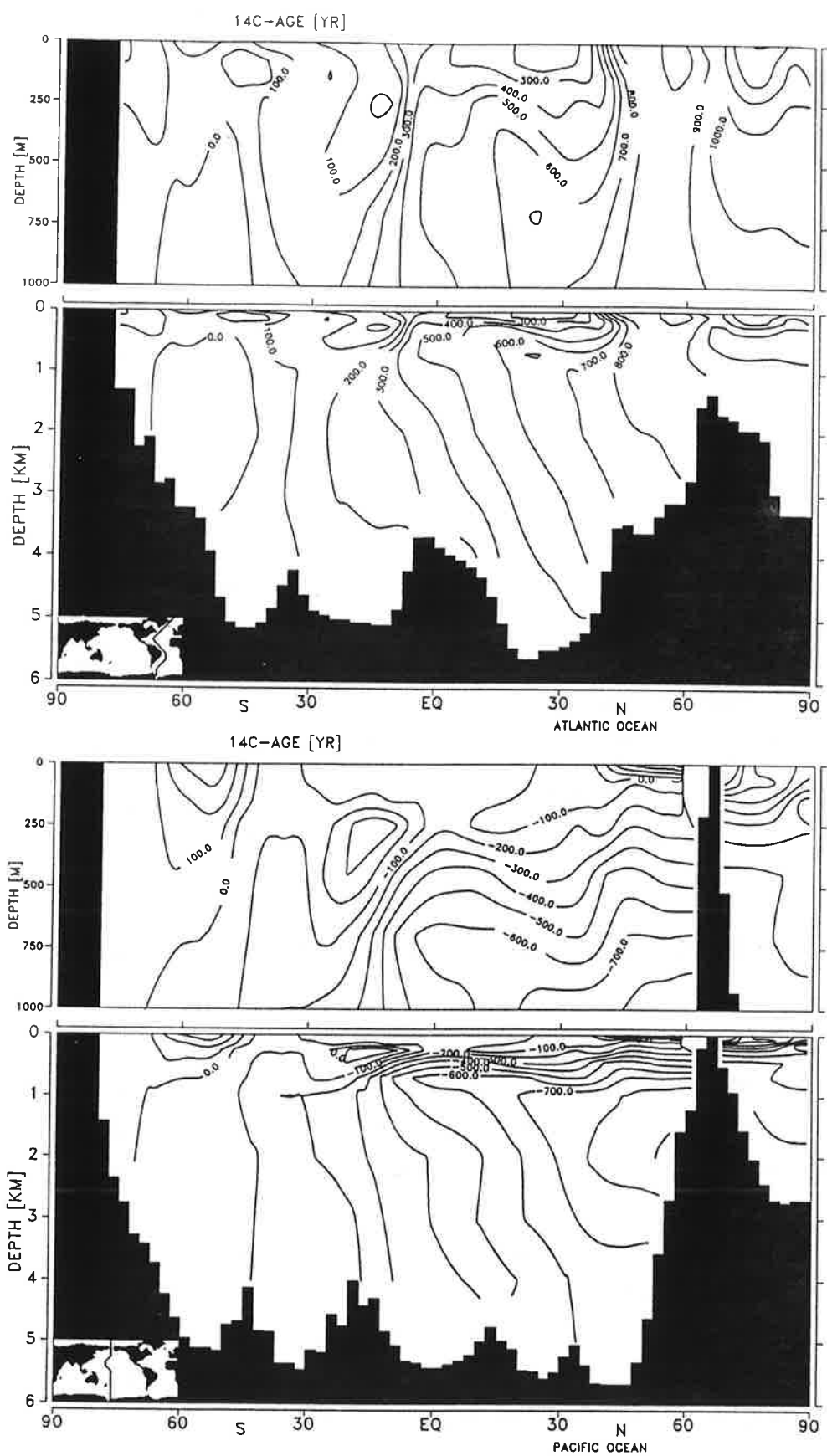


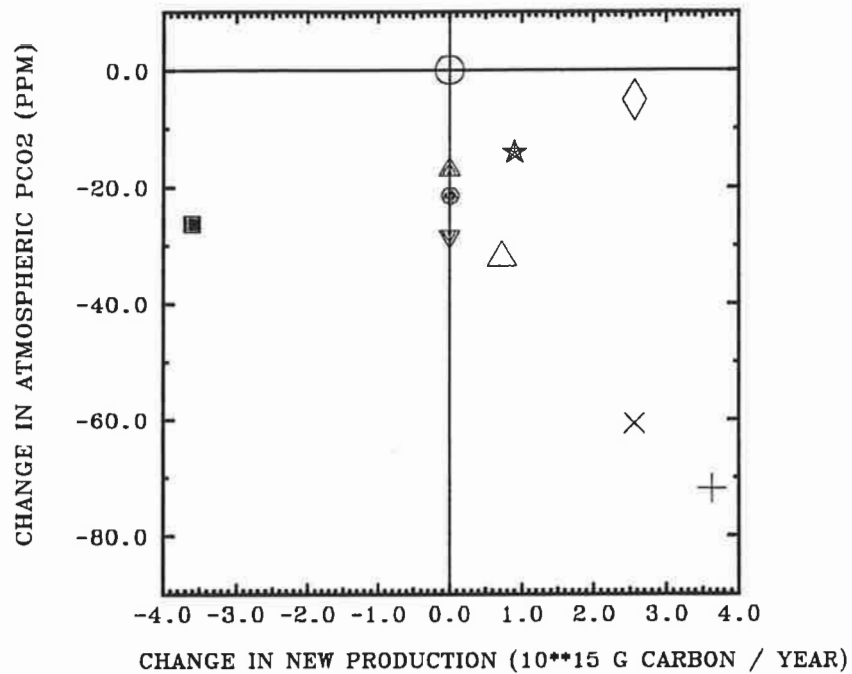
Abbildung 39: Differenz im ^{14}C -Alter (in Jahren) zwischen Lauf 9 (verändertes advektives Muster) und dem Kontrolllauf. a) Atlantik.
b) Pazifik.

| Nr. | Szenario | pCO ₂ (ppm) | Neu- produktion (GtC/a) | CaCO ₃ - Produktion (GtC/a) |
|-----|------------------------------------|---------------------------|-------------------------------|--|
| 0 | Kontrolllauf | 278.5 | 8.99 | 1.97 |
| 1 | (Sub-)Polare Produktionszunahme | 246.9 | 9.73 | 1.95 |
| 2 | Redfield-Ratioreduktion | 206.7 | 12.62 | 2.76 |
| 3 | PO ₄ -Inventarzunahme | 217.9 | 11.55 | 2.53 |
| 4 | POC-Inventarzunahme | 273.4 | 11.55 | 2.53 |
| 5 | CaCO ₃ -Inventarzunahme | 261.5 | 8.99 | 1.97 |
| 6 | Rain-Ratioreduktion | 250.0 | 8.99 | 0.98 |
| 7 | Löslichkeitszunahme | 257.0 | 9.00 | 1.97 |
| 8 | Ventilierungsabnahme | 252.2 | 5.39 | 1.12 |
| 9 | Änderung des advektiven Musters | 264.8 | 9.90 | 2.12 |

Tabelle 2: Ergebnisse der Sensitivitätsexperimente für den atmosphärischen CO₂-Partialdruck, die POC-Neuproduktion und die CaCO₃-Produktion.

5.3 Ergebnisse für atmosphärischen CO₂-Gehalt und Neuproduktion

Die Ergebnisse der Sensitivitätsexperimente für atmosphärischen Partialdruck, POC-Neuproduktion und CaCO₃-Produktion sind in Tab. 2 und 3 zusammengefaßt. Abb. 40 gibt die Ergebnisse als Diagramm des atmosphärischen pCO₂ aufgetragen gegen die Neuproduktion (jeweils als Abweichungen vom Kontrolllauf) wieder. Die Nährstoffszenarien zeigen mit Ausnahme des POC-Inventarexperiments eine beträchtliche pCO₂-Reduktion bei gleichzeitig anwachsender Neuproduktion. Bei Erhöhung des POC-Inventars um dieselbe Menge P-Äquivalente wie beim PO₄-Inventarszenario ergibt sich dieselbe Zunahme in der Produktionsrate, hingegen nur eine leichte atmosphärische pCO₂-Erniedrigung. Aus dem Rain-Ratioexperiment resultiert eine pCO₂-Abnahme, die ungefähr 25 % der beobachteten Reduktion entspricht, ohne daß eine Änderung in der Neuproduktion auftritt. Beim Experiment zur Erhöhung des CaCO₃-Inventars wird eine Erniedrigung des atmosphärischen CO₂-Gehalts erzielt, während sowohl die Produktionsrate für POC als auch diejenige für CaCO₃ gegenüber dem Kontrolllauf unverändert bleiben. Das Experiment zur Löslichkeit hat eine pCO₂-Abnahme in der Atmosphäre um 21.5 ppm zum Ergebnis. Die Verringerung



- CONTROL RUN
- △ HIGH LATITUDE PRODUCTIVITY INCREASE
- + REDFIELD RATIO P:C REDUCED BY 30 PERCENT
- × PO4 INVENTORY INCREASED INITIALLY BY 30 PERCENT
- ◇ POC INVENTORY INCREASED INITIALLY BY 1431 GTC
- ▲ CACO3 INVENTORY INCREASED INITIALLY BY 2862 GTC
- ▼ RAIN RATIO C(CACO3):C(ORG) HALFED
- ⊙ SOLUBILITY INCREASE, SURFACE CHEM. FOR T=T-2 DEG
- VENTILATION DECREASE
- ★ CHANGE OF ADVECTIVE PATTERN

Abbildung 40: Ergebnisse der Sensitivitätsexperimente im Vergleich zum Kontrolllauf. Abweichungen in atmosphärischem CO₂-Gehalt und Neuproduktion.

des CO₂-Partialdrucks fällt hier etwas stärker aus als der analog zu Broecker und Peng (1986; 14 ppm Erniedrigung bei Abnahme der Meeresoberflächentemperatur um 1.7 K) abgeschätzte Wert von 16.4 ppm. Die Diskrepanz von 5 ppm kann durch ein geringfügiges Auflösen von CaCO₃-Sediment im Modell aufgrund des temperaturbedingt leicht erhöhten ΣCO₂-Inventars erklärt werden. Das Experiment mit global abgeschwächter Zirkulation demonstriert die Möglichkeit einer gleichzeitigen Abnahme von atmosphärischem pCO₂

| Nr. | Szenario | pCO ₂ (ppm) | Neu- produktion (GtC/a) | CaCO ₃ - Produktion (GtC/a) |
|-----|------------------------------------|---------------------------|-------------------------------|--|
| 0 | (Kontrolllauf) | (0.0) | (0.0) | (0.0) |
| 1 | (Sub-)Polare Produktionszunahme | -31.6 | +0.74 | -0.02 |
| 2 | Redfield-Ratioreduktion | -71.8 | +3.63 | +0.79 |
| 3 | PO ₄ -Inventarzunahme | -60.6 | +2.56 | +0.56 |
| 4 | POC-Inventarzunahme | -5.1 | +2.56 | +0.56 |
| 5 | CaCO ₃ -Inventarzunahme | -17.0 | 0 | 0 |
| 6 | Rain-Ratioreduktion | -28.5 | 0 | -0.99 |
| 7 | Löslichkeitszunahme | -21.5 | +0.01 | 0 |
| 8 | Ventilierungsabnahme | -26.3 | -3.60 | -0.85 |
| 9 | Änderung des advektiven Musters | -13.7 | +0.91 | +0.15 |

Tabelle 3: Ergebnisse der Sensitivitätsexperimente für den atmosphärischen CO₂-Partialdruck, die POC-Neuproduktion und die CaCO₃-Produktion. Abweichungen vom Kontrolllauf.

und Neuproduktion, die das Resultat einer erhöhten Nährstoff- und Kohlenstoffakkumulation im Tiefenwasser sind. Das Experiment mit geändertem advektivem Muster zeigt demgegenüber eine pCO₂-Reduktion bei gleichzeitiger Zunahme der Neuproduktion.

6 Vergleich mit Eis- und Sedimentkerndaten

6.1 Die Vergleichsdatenbasis

Zunächst werden die auf Beobachtungen basierenden Daten beschrieben, die für den Vergleich mit den Modellergebnissen bzw. die weiter unten vorgenommene Kalibrierung eines einfachen linearen Modells verwendet wurden. Danach wird der Vergleich für die einzelnen Experimente durchgeführt.

Die in marinen Sedimenten gespeicherten Informationen über den Kohlenstoffkreislauf betreffen in erster Linie die beiden Größen $\delta^{13}\text{C}$ des im Meerwasser gelösten anorganischen Kohlenstoffs (ΣCO_2) und die Sättigung bzw. Korrosivität des Meerwassers für CaCO_3 . Daneben dient die Zusammensetzung der Sauerstoffisotope im sedimentierten Material zur Datierung bzw. zur relativen zeitlichen Zuordnung verschiedener Proben.

Eine Übersicht mit Informationen über die zum Vergleich verwendeten Sedimentkerne liefern die unten aufgeführten Tabellen Tab. 4, 5 und 6. Es werden grundsätzlich nur Differenzen gegenüber den heutigen Werten der Kenngrößen betrachtet. Diese Differenzen werden daher jeweils gegenüber dem jüngsten in der Literatur zitierten Wert gebildet und nicht für mittlere Werte des Holozän. Alle Sediment- und Eiskerndaten werden für den Zeitraum 0–120 kyr BP betrachtet (maximales Alter der Lysoklinienkurven des Nordatlantiks, s.u.).

6.1.1 Atmosphärischer CO_2 -Gehalt

Für den Vergleich der Modellergebnisse mit gemessenen Werten des CO_2 -Partialdrucks wurde auf die Daten des Vostok-Eiskerns (östliche Antarktis) zurückgegriffen (Barnola et al., 1987). Dabei wurde hier als Fehler jeweils die oberste zu jedem Zeitpunkt in Barnola et al. (1987) angegebene Schranke angenommen.

| Identifikation | Autor(en) | Kern(e) | Position |
|----------------|------------------------------------|---|---|
| 1 | Shackleton und Pisias (1985) | V19-30 | 03° 23' S 83° 21' W |
| 2 | Shackleton, Imbrie und Hall (1983) | V19-30 | 03° 23' S 83° 21' W |
| 3 | Winn (persönl. Mitteilg.) | Sonne 12-98 | 10° 32' S 109° 45' W |
| 4 | Curry und Crowley (1987) | "stacked record" von EN066-38GGC M13519 KNR110-43PC KNR110-82GGC DSDP 502B | 04° 55' N 20° 30' W 05° 40' N 19° 51' W 04° 43' N 43° 39' W 04° 20' N 43° 29' W 11° 29' N 79° 23' W |
| 5 | Sarnthein et al. (1984) | M13519 | 05° 40' N 19° 51' W |
| 6a | Zahn et al. (1986) | M13519 | 05° 40' N 19° 51' W |
| 6b | Zahn et al. (1986) | M12392 | 25° 10' N 16° 51' W |
| 7 | Shackleton (1977) | M12392 | 25° 10' N 16° 51' W |

Tabelle 4: Sedimentkerne, die die Grundlage für den Vergleich der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte bildeten.

6.1.2 $\Delta\delta^{13}\text{C}$ und $\delta^{13}\text{C}_{\text{bent}}$

Über das atmosphärische $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Verhältnis während der letzten Eiszeit gibt es derzeit nur ungenügendes Datenmaterial. (Die spärlichen Messungen (Friedli et al., 1984) zeigen Werte um $\delta^{13}\text{C} = -7.5\text{‰}$ bei ca. 50 kyr BP an gegenüber ca. $\delta^{13}\text{C} = -6.5\text{‰}$ vor Beginn der industriellen Revolution. Da für die zugrunde gelegten Eiskernproben aus der Zeit um 50 kyr BP eine erhebliche Kontamination nicht ausgeschlossen werden kann, sind diese Werte nicht gesichert.) Eine abschließende Interpretation der absoluten $\delta^{13}\text{C}$ -Werte innerhalb des Ozeans ist deshalb nicht möglich. Eine Rekonstruktion der $\delta^{13}\text{C}$ -Differenzen zwischen den Wassermassen des Eiszeitozeans ermöglicht es (unter diesem Vorbehalt), Rückschlüsse auf das Integral entsprechender Differenzen in Alter, Nährstoffgehalt, vertikalem POC-Fluß, in der Produktivität und Remineralisierungsrate zu ziehen. So bedeutet eine Zunahme im $\Delta\delta^{13}\text{C}$ -Wert ($\delta^{13}\text{C}$ -Differenz zwischen Oberflächenschicht und Tiefenwasser, s.u.) eine relative Anreicherung des Tiefenwassers mit Nährstoff und Kohlenstoff gegenüber dem Oberflächenwasser. Eine Abnahme der Differenz von $\delta^{13}\text{C}$ -Werten zwischen zwei Wassermassen spiegelt eine Angleichung der Alter (älteres Wasser hat aufgrund der Akkumulation organischer Substanz einen niedrigeren $\delta^{13}\text{C}$ -Wert als junges Wasser) sowie wechselnde Produktions- und Partikelflußvorgänge wider (Abb. 41). Eine differenzierte Trennung der

| Identifikation s. Tab. 4 | Kenngößen-Typ | Ort | Foraminiferen- art | Fehlerabschätzung (ohne Datierungsfehler) |
|-----------------------------|---|---|--|--|
| 1 | $\Delta\delta^{13}\text{C}$ | Pazifik | planktonisch: <i>Neogloboquadrina dutertrei</i> benthisch: <i>Uvigerina senticosa</i> | +/- 0.057 ‰ |
| 1, 3 | $\Delta\delta^{13}\text{C}$ | Pazifik | planktonisch: <i>Neogloboquadrina dutertrei</i> benthisch: <i>Cibicoides wuellerstorfi</i> | +/- 0.064 ‰ |
| 4 | $\Delta\delta^{13}\text{C}$ | Atlantik | planktonisch: <i>Globigerinoides sacculifer</i> benthisch: <i>Uvigerina senticosa</i> | +/- 0.15 ‰ (einschl. Datis- rungsfehler) |
| 5, 6 | $\Delta\delta^{13}\text{C}$ | Atlantik | planktonisch: <i>Globigerinoides sacculifer</i> benthisch: <i>Cibicoides wuellerstorfi</i> | +/- 0.071 ‰ |
| 2, 7 | $\delta^{13}\text{C}_{\text{bent/Atl-Pac}}$ | Atlantik minus Pazifik | Atlantik: <i>Uvigerina peregrina</i> , <i>Planulina wuellerstorfi</i> , <i>Melonis pompilloides</i> Pazifik: <i>Uvigerina senticosa</i> | +/- 0.13 ‰ |
| 3, 5 | $\delta^{13}\text{C}_{\text{bent/Atl-Pac}}$ | Atlantik minus Pazifik | <i>Cibicoides wuellerstorfi</i> | +/- 0.071 ‰ |
| 6a,b | $\delta^{13}\text{C}_{\text{bent/Atl1-Atl2}}$ | Atlantik 1 (M12392) minus Atlantik 2 (M13519) | <i>Cibicoides wuellerstorfi</i> | +/- 0.071 ‰ |

Tabelle 5: Zusammenstellung von $\delta^{13}\text{C}$ Kurven für den Vergleich zwischen Modell und Beobachtungen.

Effekte einzelner Parameter voneinander ist dabei in der Regel nicht möglich. Eine ansatzweise Rekonstruktion von Paläoströmungsfeldern wird jedoch unter Berücksichtigung einer zunehmenden Alterung einer Wassermasse bei abnehmendem $\delta^{13}\text{C}$ -Wert versucht (Duplessy et al., 1988).

Der $\delta^{13}\text{C}$ -Wert des Umgebungswassers wird bei der Produktion von Kalkschalen durch marine Organismen auf die Zusammensetzung des Schalenmaterials übertragen. Für die ^{13}C -Analyse werden verschiedene Arten von Foraminiferen (Kalkschalen bildende Zooplankter) verwendet, deren Überreste im Sediment eingelagert wurden. Die absoluten $\delta^{13}\text{C}$ -Werte in den Schalen können von denjenigen im umgebenden Wasser abweichen. Die

| Kurve | Autor(en) | Kern(e) | Position |
|---------------------------------|---------------------------|------------------|-----------------------|
| Lysoklinientiefe Indik | Peterson und Prell (1985) | V34-55 | 06° 02' S 88° 57.4' E |
| | | V34-54 | 06° 05' S 89° 10' E |
| | | V34-48 | 06° 15' S 90° 33' E |
| | | V34-53 | 06° 07' S 89° 35' E |
| | | V34-52 | 06° 10' S 89° 48' E |
| | | V34-49 | 06° 22' S 90° 36' E |
| | | V34-51 | 06° 11' S 89° 58' E |
| Lysoklinientiefe Pazifik | Farrell und Prell (1989) | V24-55 | 02° 03' N 134° 38' W |
| | | W8402A-14GC | 00° 57' n 138° 57' W |
| | | DSDP hole 573A | 00° 30' N 133° 19' W |
| | | SDSE59 | 03° 05' N 133° 06' W |
| | | RC11-209 | 03° 39' N 140° 04' W |
| | | RC11-210 | 01° 49' N 140° 03' W |
| | | PLDS 130 and 131 | 04° 00' N 136° 00' W |
| | | V24-58 | 02° 16' N 141° 40' W |
| | | V28-179 | 04° 37' N 139° 36' W |
| | | SDSE60 | 01° 35' N 134° 57' W |
| | | DSDP hole 574 | 04° 13' N 133° 20' W |
| | | V24-59 | 02° 34' N 145° 32' W |
| | | RC12-66 | 02° 37' N 148° 13' W |
| | | V24-62 | 03° 04' N 153° 35' W |
| | | RC12-65 | 04° 39' N 144° 58' W |
| RC12-63 | 05° 58' N 142° 39' W | | |
| Lysoklinientiefe NW-Atlantik | Balsam (1983) | A164-44 | 33° 57' N 62° 39' W |
| | | A173-4 | 33° 52' N 62° 32' W |
| | | E2D-79-1 | 34° 28' N 63° 55' W |
| | | E2D-79-2 | 33° 55' N 62° 33' W |
| | | E2D-79-3 | 33° 24' N 61° 40' W |
| | | E2D-79-9 | 33° 26' N 61° 31' W |
| | | E2D-79-12 | 33° 24' N 61° 37' W |
| | | E2D-79-15 | 33° 22' N 62° 30' W |
| | | E2D-79-16 | 33° 23' N 62° 38' W |
| | | E2D-79-17 | 33° 26' N 62° 29' W |
| | | E2D-79-24 | 33° 36' N 62° 20' W |
| | | E2D-79-30 | 33° 35' N 62° 23' W |
| | | E2D-79-31 | 33° 55' N 62° 42' W |
| | | RC8-145 | 33° 35' N 62° 23' W |
| Lysoklinientiefe NE-Atlantik | Crowley (1983) | V23-100 | 21° 18' N 22° 41' W |
| | | A180-32 | 29° 07' N 26° 15' W |
| | | (V26-41) | (19° 19' N 26° 08' W) |
| | | (V27-171) | (21° 44' N 32° 34' W) |
| | | (V26-37) | (16° 38' N 31° 06' W) |
| | | (A180-39) | (25° 50' N 19° 18' W) |

Tabelle 6: Sedimentkerne, auf deren Analyse die zu Vergleichszwecken verwendeten Calcitlysoklinenniveaus basieren.

Werte in Klammern: nur zur Kalibrierung verwendet.

OCEAN PALEO-CLIMATE TRACERS

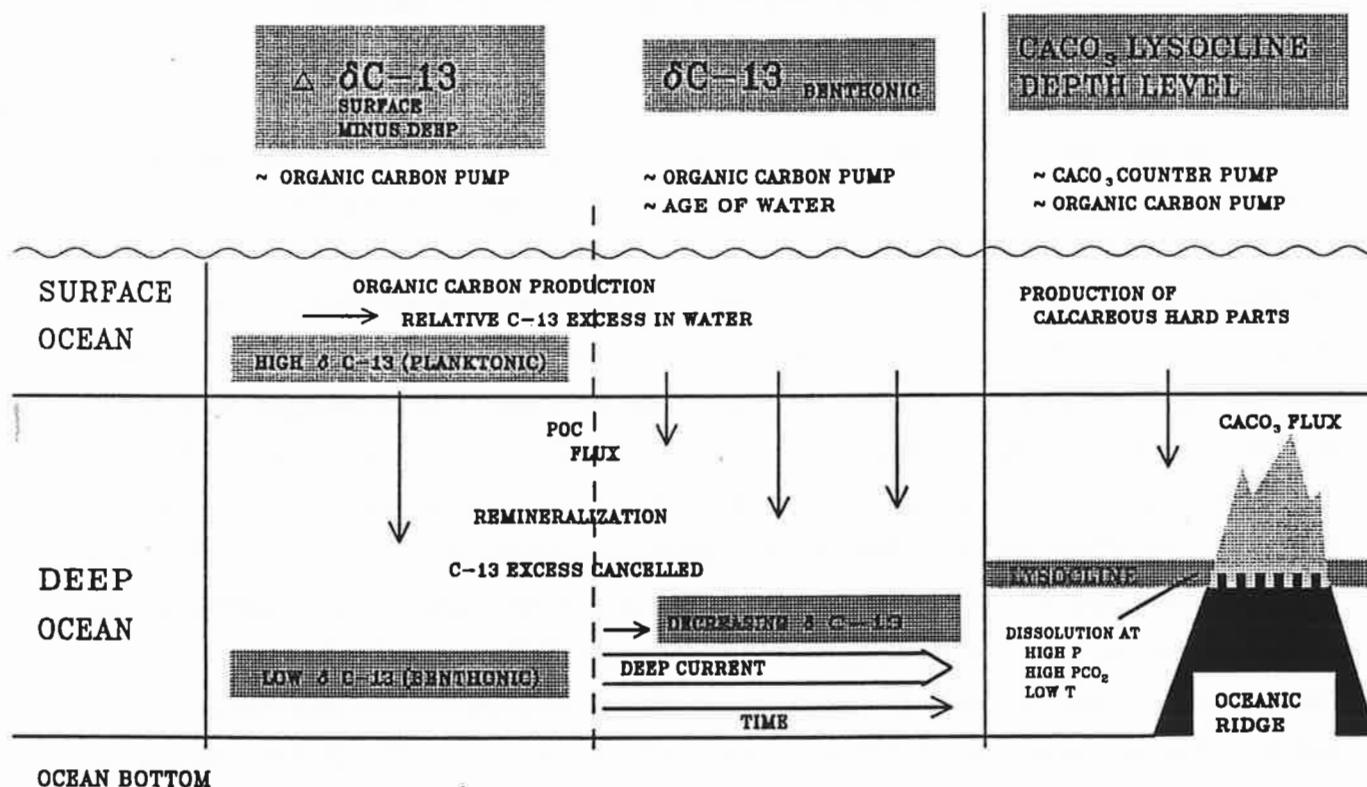


Abbildung 41: Prinzipskizze zu den verwendeten Paläoklimatracern.

Isotopenfraktionierung bei der Einlagerung von Kohlenstoff in Kalkschalensubstanz ist generell gering. Voneinander abweichende Fraktionierungen treten jedoch durch artspezifische, nicht schlüssig geklärte Mechanismen auf und werden als "vital effects" bezeichnet (Broecker und Peng, 1982). Bei konstantem Fraktionierungsfaktor innerhalb einer Foraminiferenart entsprechen die Differenzen im $\delta^{13}\text{C}$ jedoch den aufgetretenen Differenzen im unmittelbaren Umgebungswasser der Organismen (Duplessy et al., 1984). Die in den Schalen mancher Foraminiferenarten gespeicherten $\delta^{13}\text{C}$ -Werte werden von den Lebensbedingungen bzw. dem Aufenthaltsort der betreffenden Spezies beeinflusst. Bei manchen,

nicht unmittelbar an der Sedimentoberfläche, sondern etwas tiefer im Sediment lebenden Foraminiferenspezies wird der ^{13}C -Gehalt der Schalen vom lokalen vertikalen POC-Fluß beeinflusst und äußert sich in einem geringeren $\delta^{13}\text{C}$ -Wert, als er im Bodenwasser unmittelbar oberhalb der Sedimentoberfläche herrscht (z.B. Altenbach und Sarnthein, 1989). Durch Remineralisierungsprozesse und Stoffwechselfvorgänge benthischer Organismen innerhalb der obersten Sedimentschicht enthält das Porenwasser zwischen den sedimentierten Partikeln einen geringeren relativen ^{13}C -Gehalt als das unmittelbar oberhalb der Sedimentschicht vorbeispirulende ozeanische Bodenwasser. Die Foraminiferenarten der Uvigerina-Familie gehören zu denjenigen, die nicht unmittelbar an der Sedimentoberfläche leben sondern etwas tiefer, die Arten der Cibicidoides-Familie leben direkt auf der Sedimentoberfläche. Letztere geben daher den relativen ^{13}C -Gehalt des im Bodenwasser anorganisch gelösten Kohlenstoffs zuverlässiger wieder. Eine Übersicht über die gängigsten Foraminiferenarten, die zur Ermittlung der Paläo- $\delta^{13}\text{C}$ -Werte im Meerwasser herangezogen werden, ist in Tab. 7 gegeben. Foraminiferen leben in der euphotischen Zone (planktonische Foram., z.B. Gattung Globigerinoides) und am Meeresboden (benthische Foram., z.B. Gattung Uvigerina und Cibicidoides). Darüber hinaus gibt es Arten, die im Verhältnis zu anderen planktonischen Foraminiferen im Übergangsbereich der obersten gut durchmischten Wasserschicht und der Thermokline leben ("subsurface"-Foram., z.B. die Art Neoglobobulimina dutertrei). Im wesentlichen teilen sich die aus Sedimentkernen gewonnenen Daten auf in $\delta^{13}\text{C}_{\text{plank}}$ (planktonisch), $\delta^{13}\text{C}_{\text{bent}}$ (benthisch) und vertikale $\delta^{13}\text{C}$ -Differenzen $\Delta\delta^{13}\text{C}$:

$$\Delta\delta^{13}\text{C} = \delta^{13}\text{C}_{\text{plank}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{bent}}$$

Für den Vergleich mit den einzelnen Sensitivitätsexperimenten wurden je eine $\Delta\delta^{13}\text{C}$ -Kurve ($\delta^{13}\text{C}_{\text{plank}}$ minus $\delta^{13}\text{C}_{\text{bent}}$) für den Pazifik und den Atlantik, sowie eine Kurve für die Differenz der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte im Tiefenwasser zwischen Atlantik und Pazifik ($\delta^{13}\text{C}_{\text{bent/Atl-Paz}}$) herangezogen. Dabei beruhen die benthischen Werte hier nur auf Messungen an Schalen der Foraminiferenart Cibicidoides wuellerstorfi. Bei der Bildung der Differenzwerte wurden ggf. Werte der einen Kurve auf Zeitpunkte, zu denen ein Wert der anderen Kurve vorlag (linear) interpoliert.

Folgende Kurven wurden zusammengestellt (vgl. Tab. 5):

$\Delta\delta^{13}\text{C}$ Pazifik: $\delta^{13}\text{C}_{\text{plank}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{bent}}$

$\delta^{13}\text{C}_{\text{plank}}$: Kern V19-30 (Foram.-Art: Neoglobobulimina dutertrei; Analysefehler: $\pm 0.04\text{‰}$; Shackleton und Pisias, 1985)

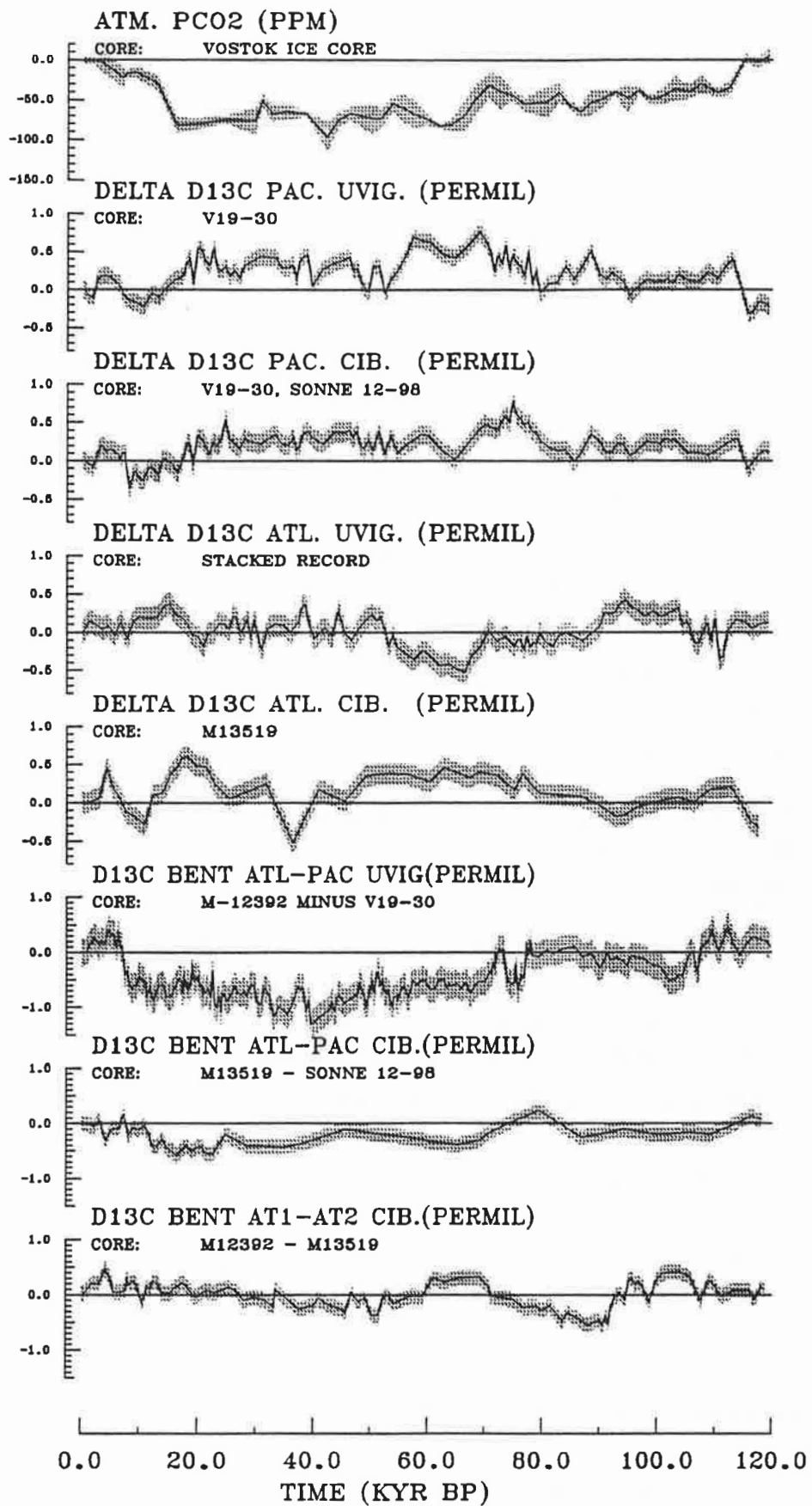


Abbildung 42: pCO_2 -, $\Delta\delta^{13}C$ - und $\delta^{13}C_{bent}$ -Zeitkurven, die zum Vergleich mit den Modellergebnissen herangezogen wurden.

(Daten aus Kern Sonne 12-98: Winn, persönliche Mitteilung.) (Schattierte Bereiche: geschätzter Fehler)

| Gattung und Art | Lebensbereich |
|--|---------------------------|
| Globigerinoides bulloides | planktonisch |
| Globigerinoides sacculifer | planktonisch |
| Globigerinoides ruber | planktonisch |
| Neogloboquadrina pachyderma (left coiling) | planktonisch |
| Neogloboquadrina dutertrei | planktonisch/"subsurface" |
| Cibicidoides wuellerstorfi | benthisch |
| Cibicidoides kullenbergi | benthisch |
| Globorotalia menardii | benthisch |
| Melonis pompilloides | benthisch |
| Planulina wuellerstorfi | benthisch |
| Pulleniatina obliquiloculata | benthisch |
| Uvigerina peregrina | benthisch |
| Uvigerina senticosa | benthisch |

Tabelle 7: Foraminiferenarten, die für ^{13}C -Analysen verwendet werden.

$\delta^{13}\text{C}_{\text{bent}}$: Kern Sonne 12-98 (Foram.-Art: Cibicidoides wuellerstorfi; Winn (persönl. Mitteilg.); Analysefehler angenommen zu $\pm 0.05 \text{‰}$)

Gesamtfehler: $e = \pm \sqrt{0.04^2 + 0.05^2} \text{‰} = 0.064 \text{‰}$

$\Delta^{13}\text{C}$ Atlantik: $\delta^{13}\text{C}_{\text{plank}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{bent}}$

$\delta^{13}\text{C}_{\text{plank}}$: Kern M13519 (Foram.-Art: Globigerinoides sacculifer; Analysefehler: $\pm 0.05 \text{‰}$; Sarnthein et al., 1984)

$\delta^{13}\text{C}_{\text{bent}}$: Kern M13519 (Foram.-Art: Cibicidoides wuellerstorfi; Analysefehler: $\pm 0.05 \text{‰}$; Zahn et al., 1986)

Gesamtfehler: $e = \pm \sqrt{0.05^2 + 0.05^2} \text{‰} = 0.071 \text{‰}$

$\delta^{13}\text{C}_{\text{bent}}$ Atlantik minus Pazifik: $\delta^{13}\text{C}_{\text{bent}/\text{Atl}-\text{Paz}}$

$\delta^{13}\text{C}_{\text{bent}/\text{Atl}}$: Kern M13519 (Foram.-Art: Cibicidoides wuellerstorfi; Analysefehler: $\pm 0.05 \text{‰}$; Zahn et al., 1986)

$\delta^{13}\text{C}_{\text{bent}/\text{Paz}}$: Kern Sonne 12-98 (Foram.-Art: Cibicidoides wuellerstorfi; Winn (persönl. Mitteilg.); Analysefehler angenommen zu $\pm 0.05 \text{‰}$)

$$\text{Gesamtfehler: } e = +/ - \sqrt{0.05^2 + 0.05^2}‰ = 0.071‰$$

Für die im nächsten Kapitel durchgeführte Anpassung eines linearen Modells an Sedimentkerndaten wurden zusätzlich weitere $\delta^{13}\text{C}$ -Daten herangezogen. Für den Vergleich mit den Einzelexperimenten wurden diese Kurven der Übersichtlichkeit halber nicht verwendet. Drei dieser kombinierten vier zusätzlichen Zeitreihen basieren teils auf möglicherweise nicht zuverlässig den Tiefenwasser- $\delta^{13}\text{C}$ -Wert widerspiegelnden Messungen an benthischen Foraminiferen der *Uvigerina*-Familie (Kern V19-30). Die Verwendung dieser Kurven rechtfertigt sich jedoch aus der höheren zeitlichen Auflösung der pazifischen $\delta^{13}\text{C}_{bent}$ -Kurve aus Kern V19-30 verglichen mit der Zeitreihe aus Kern Sonne 12-98. Darüber hinaus ist die Zeitreihe aus Kern V19-30 (Shackleton et al., 1983; Shackleton und Pisias, 1985) die einzige derzeit publizierte $\delta^{13}\text{C}_{bent}$ -Zeitkurve, die einen längeren Zeitraum als etwa 50 kyr BP ohne größere Lücken überstreicht. (Die in Boyle und Keigwin, 1985/86, publizierte Kurve weist einen längeren Hiatus auf und ist deshalb nicht zuverlässig.) Neben je einer weiteren $\Delta\delta^{13}\text{C}$ -Kurve für den Atlantik und den Pazifik wurde eine weitere Differenzenkurve für die $\delta^{13}\text{C}_{bent}$ -Werte aus Atlantik und Pazifik und schließlich noch eine solche für zwei atlantische Kerne zusammengestellt:

$$\underline{\Delta\delta^{13}\text{C Pazifik: } \delta^{13}\text{C}_{plank} - \delta^{13}\text{C}_{bent}}$$

$\delta^{13}\text{C}_{plank}$: Kern V19-30 (Foram.-Art: *Neoglobobulimina dutertrei*; Analysefehler: ± 0.04 ‰; Shackleton und Pisias, 1985)

$\delta^{13}\text{C}_{bent}$: Kern V19-30 (Foram.-Art: *Uvigerina senticosa*; Analysefehler: ± 0.04 ‰; Shackleton und Pisias, 1985)

$$\text{Gesamtfehler: } e = +/ - \sqrt{0.04^2 + 0.04^2}‰ = 0.057‰$$

$$\underline{\Delta\delta^{13}\text{C Atlantik: } \delta^{13}\text{C}_{plank} - \delta^{13}\text{C}_{bent}}$$

$\delta^{13}\text{C}_{plank}$: Kombination mehrerer Kerne aus dem äquatorialen Atlantik (s. Tab. 4) (Foram.-Art: *Globigerinoides sacculifer*; Curry und Crowley, 1987)

$\delta^{13}\text{C}_{bent}$: Kern V19-30 (Foram.-Art: *Uvigerina senticosa*; Shackleton und Pisias, 1985)

$$\text{Gesamtfehler: } e = +/ - 0.15‰$$

$$\underline{\delta^{13}\text{C}_{bent} \text{ Atlantik minus Pazifik: } \delta^{13}\text{C}_{bent/Atl-Paz}}$$

$\delta^{13}\text{C}_{\text{bent}/\text{Atl}}$: Kern M12392 (Foram.-Art: *Uvigerina peregrina*, *Planulina wuellerstorfi*, *Melonis pompiloides*; Analysefehler: $\pm 0.12\text{‰}$; Shackleton, 1977; die Zusammenstellung wurde nach dem in Shackleton, 1977, geschilderten Verfahren vorgenommen)

$\delta^{13}\text{C}_{\text{bent}/\text{Paz}}$: Kern V19-30 (Foram.-Art: *Uvigerina senticosa*; Shackleton und Pisias, 1985)

Gesamtfehler: $e = \pm \sqrt{0.12^2 + 0.05^2}\text{‰} = 0.13\text{‰}$

(Beide Kurven wurden einander über die Kontrollpunkte aus Shackleton et al., 1983, angeglichen.)

$\delta^{13}\text{C}_{\text{bent}}$ Atlantik 1 minus Atlantik 2: $\delta^{13}\text{C}_{\text{bent}/\text{Atl1}-\text{Atl2}}$

$\delta^{13}\text{C}_{\text{bent}/\text{Atl1}}$: Kern M12392 (Foram.-Art: *Cibicidoides wuellerstorfi*; Analysefehler: $\pm 0.05\text{‰}$; Zahn et al., 1986)

$\delta^{13}\text{C}_{\text{bent}/\text{Atl2}}$: Kern M13519 (Foram.-Art: *Cibicidoides wuellerstorfi*; Analysefehler: $\pm 0.05\text{‰}$; Zahn et al., 1986)

Gesamtfehler: $e = \pm \sqrt{0.05^2 + 0.05^2}\text{‰} = 0.071\text{‰}$

Unter Einbeziehung der nicht exakt festlegbaren Datierung der Zeitkurven wurde für alle ^{13}C -Kurven (wichtig bei der späteren Anpassung eines linearen Modells) als endgültiger Fehlerbereich der jeweils doppelte Wert des Analysegesamtfehlers verwendet. Die ^{13}C -Kurven sind in Abb. 42 mit der Vostok-Kurve für den atmosphärischen CO_2 -Partialdruck zusammengefaßt.

6.1.3 CaCO_3 -Indizes

Die Tiefenlage der Calcitlysokline spiegelt die Sättigung des Meerwassers bezüglich CaCO_3 wider. Sie schwankt proportional zum vertikalen Fluß sowohl an CaCO_3 als auch an organischem Material. Je mehr CaCO_3 in die Tiefe gepumpt wird, desto weiter sinkt die Lysokline ab, je mehr POC in die Tiefe verlagert wird, desto mehr zeigt sie eine Aufstiegs-tendenz und gibt daher über Zustand und Veränderungen des marinen Kohlenstoffsystems Aufschluß (Abb. 41).

Die aus der Sedimentkernanalyse beobachteten Differenzen im $\delta^{13}\text{C}$ -Gehalt des anorganischen im Meerwasser gelösten Kohlenstoffs können unmittelbar mit den entsprechenden modellierten $\delta^{13}\text{C}$ -Differenzen verglichen werden. Für Änderungen der CaCO_3 -Sättigung im Meerwasser ist dies nicht so einfach möglich. Informationen aus Sedimentkernen über Erhaltungs- bzw. Auflösungstendenzen für CaCO_3 -Partikel in der Wassersäule

werden im allgemeinen aus einer der vier folgenden Kenngrößen abgeleitet: über den (Gewichts-)Prozentsatz von Calciumcarbonat im Sediment ($\% \text{CaCO}_3$), über den Prozentsatz eingelagerter benthischer Foraminiferen, über den Prozentsatz planktonischer Foraminiferenschalen, die erhebliche Korrosionsmerkmale aufweisen, oder über artenspezifische Löslichkeitsindizes (kombinierte Betrachtung der Überreste mehr oder weniger korrosionsbeständiger Foraminiferenarten, z.B. Peterson und Prell, 1985; Berger, 1968; und Volat et al., 1980). Keine dieser Kenngrößen wird explizit im Modell wiedergegeben. Deshalb wurde für die CaCO_3 -Korrosivität des Meerwassers auf die Calcitlysokline als Vergleichsgröße zwischen Modell und Beobachtungen zurückgegriffen. Als Calcitlysokline wird hier das Tiefenniveau definiert, in dem durch die Wassersäule sinkende oder sich in der obersten Sedimentschicht befindende Calcitpartikel einen deutlichen Wechsel von nahezu völliger Erhaltung der Kalkschalensubstanz zu beginnender Auflösung zeigen.

Broecker und Takahashi (1978) weisen darauf hin, daß das Löslichkeitsprodukt für CaCO_3 nur sehr ungenau bestimmt ist. Demzufolge kann der aus Messungen von Kohlenstoffparameteren im Meerwasser (z.B. TALK, und pH-Wert) und dem Löslichkeitsprodukt für Calcit ermittelte Sättigungshorizont in einer beliebigen Tiefe zwischen 1000 und 6000 m liegen. Broecker und Takahashi (1978) schlagen deshalb eine empirisch aus in situ Experimenten zur Calcitauflösung gewonnene Formel zur Ermittlung des Lysoklinenniveaus ausschließlich aus der CO_3^{2-} -Konzentration vor. Dieses Verfahren wurde auch zur Auswertung der Sensitivitätsexperimente verwendet. Die Lysoklinentiefe der Modellläufe wurde entsprechend als Schnittpunkt des modellierten CO_3^{2-} -Tiefenprofils mit dem Vertikalprofil der kritischen CO_3^{2-} -Konzentration nach Broecker und Takahashi (1978) ermittelt. Für den Vergleich mit Meßbefunden wurde immer nur der tiefste Übergang zwischen Über- und Untersättigung verwendet.

Für den Vergleich zwischen Modell und Beobachtungen wurden Abschätzungen von Schwankungen der Calcitlysokline im Indischen Ozean, im äquatorialen Pazifik, sowie im westlichen und östlichen Nordatlantik verwendet. Die Kurve für den Indischen Ozean (erstellt aus mehreren über den Abhang des Ninety East Ridge verteilten Kernen) wurde Peterson und Prell (1985) entnommen. Die Kurve wurde über den "CDI" (composite dissolution index, s. Peterson und Prell, 1985) gewonnen. Die Abschätzung des Lysoklinenniveaus im Pazifik erfolgte unter Verwendung der Tiefenvariationen der 40%-, 60%- und 80%-Isolinien des $\% \text{CaCO}_3$ -Gehalts im Sediment aus Fig. 4 in Farrell und Prell

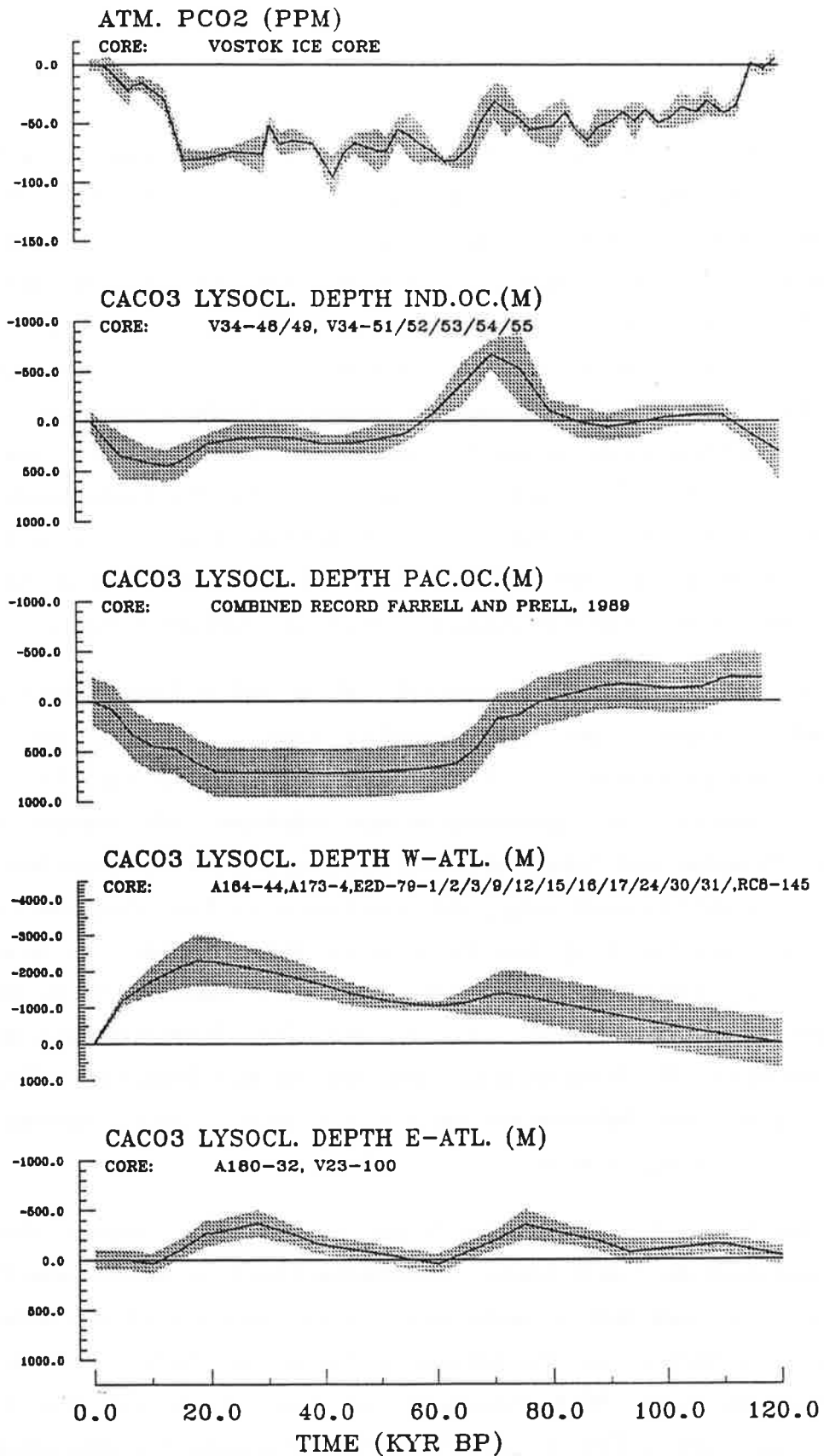


Abbildung 43: Zeitkurven von atmosphärischem CO₂-Gehalt und Calcitlyso-
soklinentiefen aus Eis- bzw. Sedimentkernanalysen.

(1989). Aus diesen Tiefenänderungen wurde der arithmetische Mittelwert gebildet. Die so gewonnene mittlere Zeitreihe wurde derart kalibriert, daß ihr Mittelwert im Intervall 18–65 kyr BP einer Absenkung der Lysokline von 700 m entspricht. Dieser Wert wird als Anhaltspunkt für die mittlere Lysoklinenverlagerung im äquatorialen Pazifik bei Eiszeitbedingungen genannt (Farrell und Prell, 1989). Die Abschätzung der Lysoklinientiefenlage für den westlichen Nordatlantik (Muir Seamount) wurde aus der in Balsam (1983) gegebenen Abbildung übernommen. Die Werte um das letzte glaziale Maximum herum und im weit zurückliegenden Teil der Kurve sind nicht sehr gut belegt (Balsam, 1983). Da die Kurve für den westlichen Atlantik mit erheblichen Unsicherheiten behaftet ist, wurde versucht, eine zweite Kurve für den Atlantik aufzustellen. Dazu wurden die Zeitserien für % Fragmente planktonischer Foraminiferen und % benthischer Foraminiferen im kanarischen Becken (östlicher Nordatlantik) aus Crowley (1983) als Löslichkeitsindizes verwendet. Diese Kurven wurden mit Hilfe der in Crowley (1983) für die Sauerstoffisotopenstadien 2 und 4 erstellten Abschätzung für eine Hebung des Lysoklinenniveaus um 300 m gegenüber dem Holozän kalibriert. Die Kurven wurden gemittelt, die halbe Differenz zwischen ihnen als Fehler angesetzt (wobei +/- 100 m als Minimalwert des Fehlers betrachtet wurde). Der Fehler der pazifischen Lysoklinenzeitkurve wurde zu +/- 250 m abgeschätzt (maximaler vertikaler Kernabstand ca. 120 m, Verdopplung dieser Spanne wegen Ableseungenauigkeit). Die Fehler der Lysoklineniveauänderungen für den Indik und den westlichen Nordatlantik wurden hier aus der vertikalen Distanz der Bohrkernkerne abgeschätzt. Eine Übersicht der verwendeten Kurven für die Lysoklinientiefenlagen findet sich in Abb. 43.

6.1.4 Datierung

Für jede der betrachteten Zeitserien von Kenngrößenänderungen wurde in der jeweiligen Originalarbeit eine unterschiedliche Datierung verwendet. Die $\delta^{13}\text{C}$ -Kurven wurden hier über eine Anpassung der $\delta^{18}\text{O}$ -Signale an die Chronologie von Martinson et al. (1987) synchronisiert (Abb. 44). Dazu wurde jede der $\delta^{18}\text{O}$ -Kurven zusammen mit der $\delta^{18}\text{O}$ -Referenzzeitserie aus Martinson et al. (1987) in ein Diagramm gezeichnet. Charakteristische Maxima und Minima wurden visuell einander zugeordnet (Bildung von Kontrollpunkten). Die Zeitzuordnung zwischen den Kontrollpunkten erfolgte durch lineare Interpolation zwischen diesen Stützstellen. Für die $\delta^{13}\text{C}_{Atl-Paz}$ -Kurve aus Kern V19-30 wurde

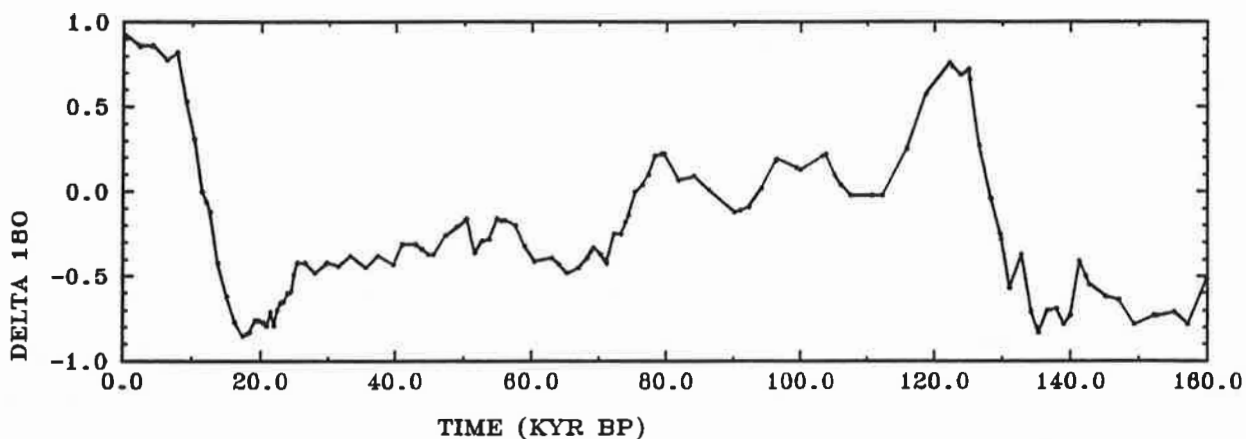


Abbildung 44: $\delta^{18}\text{O}$ -Zeitreihe, die zur Datierung bzw. Synchronisierung der ^{13}C -Kurven verwendet wurde (nach Martinson et al., 1987; normierte Einheiten).

nur das Pazifiksignal an die Referenzzeitserie angeglichen, um die relative Zuordnung der Atlantik- und Pazifikkurve nach Shackleton et al. (1983) beizubehalten. Für die $\delta^{13}\text{C}_{\text{bent}}$ -Zeitkurve des äquatorialen Pazifiks aus Kern Sonne 12-98 wurde aufgrund der mangelnden zeitlichen Auflösung keine Synchronisierung vorgenommen, sondern auf die von Sarnthein und Winn vorgeschlagene Datierung (Sarnthein und Winn, persönliche Mitteilung) zurückgegriffen. Die Synchronisierung erfolgte vor der Kombination der einzelnen $\delta^{13}\text{C}$ -Zeitreihen zu Differenzkurven.

Für die Calcitlysoklinen- und pCO_2 -Zeitkurven wurde keine Chronologieanpassung vorgenommen. Für die Lysoklinenzeitfunktionen sollte dadurch kein zusätzlicher, bedeutender Fehler entstehen, da die Kurven weniger Variabilität auf kurzen Zeitskalen aufweisen, als die $\delta^{13}\text{C}$ -Differenz-Kurven. Die Zeitzuordnung der Vostok-Eiskern- pCO_2 -Kurve nach der Methode von Lorius et al. (1985) weicht unter Umständen beträchtlich von der $\delta^{18}\text{O}$ -Chronologie mariner Sedimentkerne ab (Barnola et al., 1987). Es existiert gegenwärtig

jedoch keine Methode zur konsistenten Angleichung der Eiskernchronologien an diejenigen der marinen Sedimentkerne.

6.1.5 Der Zeitverlauf der Kurven

Der Zeitraum zwischen dem ausgehenden letzten Interglazial bei 120 kyr BP und 70 kyr BP zeichnet sich durch eine gemäßigte $p\text{CO}_2$ -Erniedrigung aus (s. Abb. 43). Die stärkste $p\text{CO}_2$ -Reduktion erfolgt dann etwa im Zeitintervall 18–65 kyr BP.

Die $\Delta\delta^{13}\text{C}$ -Zeitkurven (Abb. 42) zeigen deutlich anwachsende Ausschläge um die 70-kyr-BP-Zeitmarke, d.h. dort, wo $\delta^{18}\text{O}$ -Kurven das Einsetzen maximaler Vereisung durch Anwachsen des Inlandeisvolumens anzeigen. Das pazifische $\Delta\delta^{13}\text{C}$ -Signal steigt um 0.8 ‰ an. Für den Zeitraum 18–55 kyr BP ist ein immer noch beträchtlich über dem interglazialen Niveau liegender Wert zu verzeichnen. Die Atlantik- $\Delta\delta^{13}\text{C}$ -Kurve, die auf der Analyse von Foraminiferen der Art *Cibicidoides wuellerstorfi* basiert, zeigt ebenfalls ein glazial erhöhtes Niveau auf (bis auf ein temporäres Absinken bei 30–40 kyr BP). Die von Curry und Crowley (1987) publizierte Zeitkurve des $\Delta\delta^{13}\text{C}$ für den Atlantik zeigt diese Erhöhung nicht deutlich und verläuft zu Beginn der Eiszeit gegenläufig zu den übrigen $\Delta\delta^{13}\text{C}$ -Kurven. Dies ist auf die Verwendung der pazifischen $\delta^{13}\text{C}_{\text{bent}}$ -Referenzkurve (aus Kern V19-30) für die aus mehreren Kernen kombinierte $\Delta\delta^{13}\text{C}$ -Zeitreihe von Curry und Crowley (1987) zurückzuführen und erschwert deren Interpretation. Die bei den übrigen $\Delta\delta^{13}\text{C}$ -Zeitserien relativ zum Interglazial auftretende Zunahme während der Eiszeit ist mit einer verbesserten Effizienz der biologischen POC-Pumpe und somit mit einer vermehrten Akkumulation von Nährstoff- und Kohlenstoff in der Tiefsee gegenüber dem Holozän vereinbar.

Die beiden $\delta^{13}\text{C}_{\text{bent}/\text{Atl}-\text{Pac}}$ -Zeitserien für die Tiefenwasser- $\delta^{13}\text{C}$ -Differenz zwischen Atlantik und Pazifik zeichnen sich durch ein Absinken bei Einsetzen der Eiszeit um 70 kyr BP und ein Verbleiben auf diesem Niveau bis zum letzten glazialen Maximum hin aus. Die Differenzkurve $\delta^{13}\text{C}_{\text{bent}/\text{Atl}1-\text{Atl}2}$ für die – relativ dicht beieinander liegenden Kerne – zeigt im Glazial positive und negative Schwankungen um das interglaziale Niveau herum an. Bei 70 kyr BP steigt sie im Gegensatz zu den atlantisch-pazifischen Differenzkurven sogar leicht an. Danach zeigt sich jedoch auch hier ein Absinken der Tiefenwasser- $\delta^{13}\text{C}$ -Kontraste, was mit einer Abnahme der Ozeanventilation und einem stärkeren relativen Ausgleich zwischen

jungem und älterem Tiefenwasser verträglich ist.

Die Lysoklinenkurven zeigen übereinstimmend im Indik und im Atlantik um 70 kyr BP einen Trend zu höheren CaCO_3 -Auflösungsraten, hingegen eine gegenläufige Entwicklung im Bereich des letzten glazialen Maximums (um 18 kyr BP) mit einer Neigung zu vermehrter CaCO_3 -Erhaltung im Indischen und Pazifischen Ozean und einem zweiten Maximum für CaCO_3 -Auflösung im Atlantik (Abb. 43). Auf dieses Verhalten wurde bereits von Crowley (1985) hingewiesen. Eine Struktur mit zwei Auflösungsmaxima tritt im Nordatlantik sowohl im östlichen, als auch im westlichen Bereich auf. Die Amplitude der Schwankungen beträgt jedoch bei der nordwestatlantischen Lysokline ein Mehrfaches derjenigen im Nordostatlantik.

Die den Eis- und Sedimentkerndaten entsprechenden Modellwerte wurden als Differenzen gegenüber dem Kontrolllauf ermittelt. Für den Vergleich des Modells mit der Vostok-Eiskernkurve für den atmosphärischen CO_2 -Gehalt wurde das errechnete globale Mittel genommen. Im übrigen wurden die Modellkenngrößen an den Orten ermittelt, die denen der Sedimentprobenentnahme entsprechen (Abb. 45). Die modellierten $\Delta\delta^{13}\text{C}$ -Werte wurden durch Differenzbildung der Modellwerte in der Oberflächenschicht und der Bodenschicht errechnet. Da die beobachtete $\Delta\delta^{13}\text{C}$ -Kurve für den Atlantik nach Curry und Crowley (1987) durch Subtraktion der atlantischen $\delta^{13}\text{C}_{\text{plank}}$ -Werte von den zeitgleichen $\delta^{13}\text{C}_{\text{bent}}$ -Werten im Pazifik entstand (Kern V19-30, s. Curry und Crowley, 1987), wurde zur Bestimmung des atlantischen $\Delta\delta^{13}\text{C}$ -Modellwerts entsprechend verfahren. Die den beobachteten Tiefsee- $\delta^{13}\text{C}$ -Werten zur Berechnung von $\delta^{13}\text{C}_{\text{Atl-Paz}}$ analogen Modelldaten wurden aus dem $\delta^{13}\text{C}$ -Wert der Bodenschicht für das pazifische Signal und aus dem mittleren $\delta^{13}\text{C}$ -Wert von Schicht 7 und 8 (1500-2500 m, 2500-3500 m) für den Atlantik bestimmt (die Position von Kern M12392 aus dem Atlantik liegt nahe des Kontinentalabhangs vor Nordwest-Afrika in 2573 m Tiefe, also nahe der Grenze zwischen Modellschicht 7 und 8). Die Lysoklinientiefenlage im Modell wurde durch lineare Interpolation zwischen vertikal benachbarten Schichten mit Unter- bzw. Überschreitung der kritischen CO_3^{2-} -Konzentration ermittelt. Dabei fand nur die jeweils tiefstliegende Grenze zwischen Über- und Untersättigung Berücksichtigung, falls Bereiche untersättigten Wassers in weiter oben liegenden Schichten auftraten.

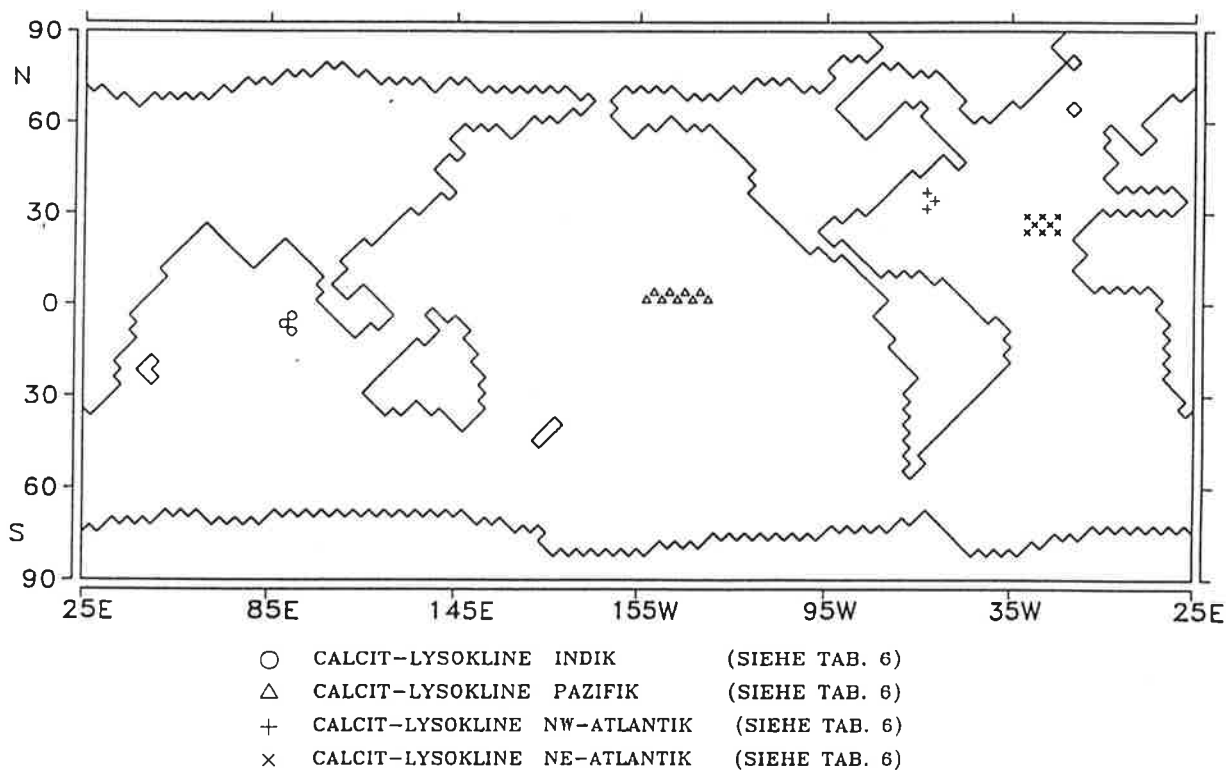
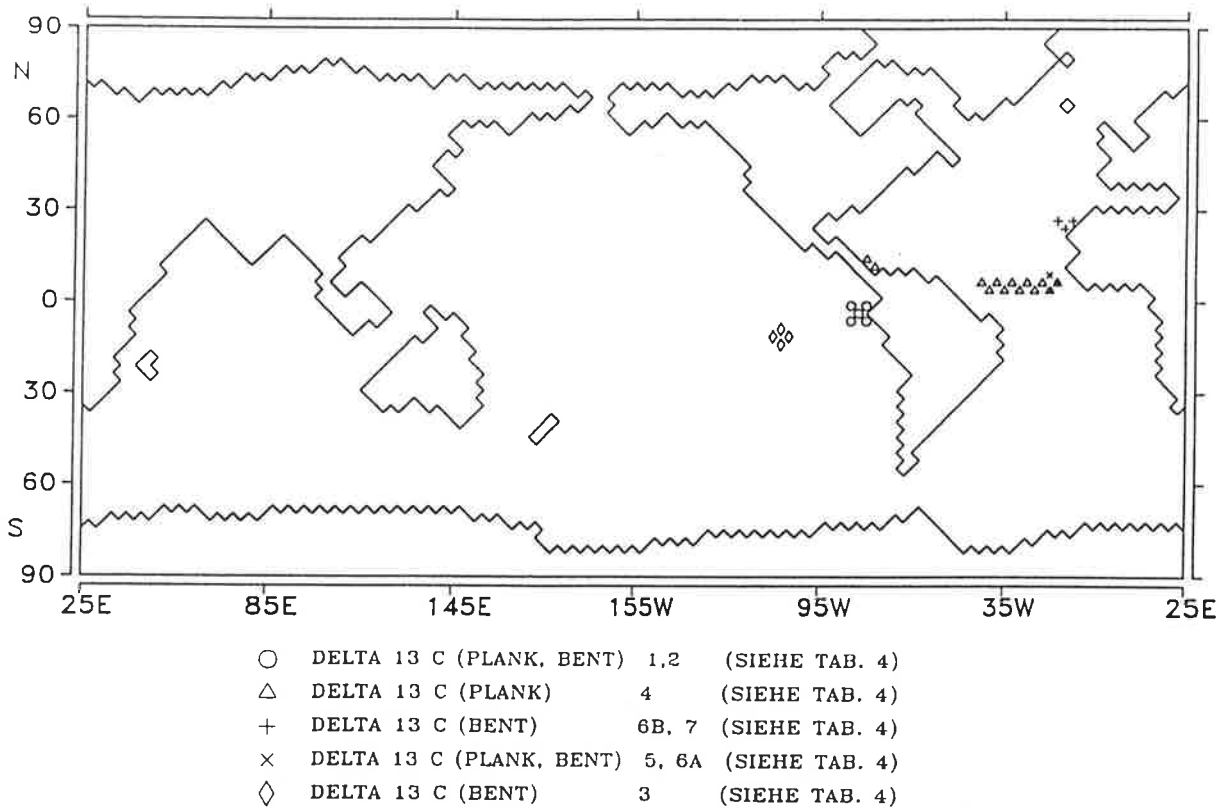


Abbildung 45: Positionen der Modellgitterpunkte für den Vergleich mit den Sedimentkerndaten.

| Nr. | Szenario | pCO ₂ (ppm) | Δδ ¹³ C Pazifik (‰) | Δδ ¹³ C Atlantik (‰) | Δ ¹³ C _{bent} Atl-Paz (‰) | Lyso.- tiefe Indik (m) | Lyso.- tiefe Pazifik (m) | Lyso.- tiefe NW-Atl. (m) | Lyso.- tiefe NE-Atl. (m) |
|-----|------------------------------------|---------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|---|---------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| 0 | Beobachtung | -72.5 | 0.26 | 0.20 | -0.31 | 130 | 696 | -1589 | -155 |
| 1 | (Sub-)Polare Produktionszunahme | -31.6 | 0.13 | 0.20 | 0.00 | -192 | 103 | 54 | 33 |
| 2 | Redfield-Ratioreduktion | -71.8 | 0.38 | 0.95 | -0.16 | -772 | 1423 | -10 | -173 |
| 3 | PO ₄ -Inventarzunahme | -60.6 | 0.29 | 0.68 | -0.08 | -679 | 876 | 36 | -65 |
| 4 | POC-Inventarzunahme | -5.1 | 0.14 | 0.44 | -0.13 | -1726 | 457 | -253 | -380 |
| 5 | CaCO ₃ -Inventarzunahme | -17.0 | 0.00 | 0.02 | -0.01 | 835 | 695 | xx 341 | 505 |
| 6 | Rain-Ratioreduktion | -28.5 | 0.07 | 0.04 | 0.05 | -1143 | -653 | 119 | 36 |
| 7 | Löslichkeitszunahme | -21.5 | 0.02 | 0.03 | 0.01 | 39 | -113 | 52 | 26 |
| 8 | Ventilierungsabnahme | -26.3 | 0.09 | -0.13 | 0.06 | 8 | -383 | 81 | 128 |
| 9 | Änderung des advektiven Musters | -13.7 | -0.77 | 0.87 | -1.91 | -1027 | x 3451 | -3294 | -2761 |

Tabelle 8: Vergleich beobachteter Kenngrößenmittelwerte mit den Resultaten der einzelnen Sensitivitätsexperimente.

Mittelwerte aus (äquidistant auf 0.5 kyr linear interpolierten) Zeitreihen von Eis- und Sedimentbohrkernen für den Zeitraum 18–65 kyr BP sowie die entsprechenden Modellwerte.

Dargestellt sind jeweils die Änderungen gegenüber der Situation vor der industriellen Revolution.

(Einheiten: [pCO₂]=[ppm], [δ¹³C]=[‰], [Lysoklinentiefe]=[m]. Eine Verschiebung der Calcitlysokline in flachere Tiefenhorizonte ist durch negative Werte gekennzeichnet.)

x = Differenz Bodentiefe minus Kontrollaufniveau

xx = extrapoliert aus einem Lauf mit 1/6 der Anomalie

6.2 Vergleich zwischen Modell und Beobachtungen für mittlere Eiszeitbedingungen

Zunächst wurden die Resultate der einzelnen Sensitivitätsexperimente mit mittleren beobachteten Werten für die Änderungen der Kenngrößen verglichen. Dadurch sollte ermittelt werden, ob Änderungen in einzelnen Kohlenstoffparametern das Muster der beobachteten Kenngrößenänderungen in Eis- und Sedimentkernen hervorrufen können. Die Werte der beobachteten Zeitserien für das Intervall 18–65 kyr BP wurden auf 0.5 kyr BP linear interpoliert (um alle Zeitintervalle mit gleichem Gewicht zu berücksichtigen) und gemittelt. Diese beobachteten Mittelwerte sind zusammen mit den entsprechenden Modellresultaten der Sensitivitätsläufe in Tabelle 8 und 9 sowie Abb. 46–54 zusammengefasst. Das beobachtete Muster zeigt die starke pCO₂-Erniedrigung in der Atmosphäre (72.5 ppm). Der mittlere Δδ¹³C-Wert im äquatorialen Pazifik liegt 0.26 ‰ höher als in vorindustrieller Zeit.

| Nr. | Szenario | pCO ₂ | $\Delta\delta^{13}\text{C}$ | $\Delta\delta^{13}\text{C}$ | $\Delta^{13}\text{C}_{\text{bent}}$ | Lyso.- | Lyso.- | Lyso.- | Lyso.- |
|-----|------------------------------------|------------------|-----------------------------|-----------------------------|-------------------------------------|-----------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| | | (ppm) | Pazifik (‰) | Atlantik (‰) | Atl-Paz (‰) | tiefe Indik (m) | tiefe Pazifik (m) | tiefe NW-Atl. (m) | tiefe NE-Atl. (m) |
| 0 | Beobachtung | -72.5 | 0.26 | 0.20 | -0.31 | 130 | 696 | -1589 | -155 |
| 1 | (Sub-)Polare Produktionszunahme | + | + | + | - | - | + | - | - |
| 2 | Redfield-Ratioreduktion | + | + | + | + | - | + | + | + |
| 3 | PO ₄ -Inventarzunahme | + | + | + | + | - | + | - | + |
| 4 | POC-Inventarzunahme | + | + | + | + | - | + | + | + |
| 5 | CaCO ₃ -Inventarzunahme | + | - | + | + | + | + | - | - |
| 6 | Rain-Ratioreduktion | + | + | + | - | - | - | - | - |
| 7 | Löslichkeitszunahme | + | + | + | - | + | - | - | - |
| 8 | Ventilierungsabnahme | + | + | - | - | + | - | - | - |
| 9 | Änderung des advektiven Musters | + | - | + | + | - | + | + | + |

Tabelle 9: Qualitativer Vergleich beobachteter Kenngrößenmittelwerte mit den Resultaten der einzelnen Sensitivitätsexperimente.

(Mit den Messungen in qualitativer Hinsicht übereinstimmende Resultate der Sensitivitätsexperimente sind durch ein "+" gekennzeichnet, abweichende Resultate durch ein "-".)

Das mittlere $\Delta\delta^{13}\text{C}$ -Signal im äquatorialen Atlantik zeigt ebenso eine Zunahme während der Eiszeit, die jedoch etwas geringer ausfällt als beim Pazifik. Die durchschnittliche Differenz der Tiefsee- $\delta^{13}\text{C}$ -Daten ($\delta^{13}\text{C}_{\text{bent}/\text{Atl-Paz}}$) ist während der voll entwickelten Eiszeit deutlich reduziert, wodurch eine Angleichung der Tiefenwasseralter von Pazifik und Atlantik angezeigt wird. Im Mittel sind die Änderungen im Tiefenniveau der Calcitlysocline für Atlantik und Pazifik bzw. Indik einander entgegengesetzt, mit einer Hebung im Atlantik und einer Absenkung im indopazifischen Raum.

Alle Nährstoffszenarien bzw. Experimente zur POC-Pumpe (polare Produktionszunahme, Redfield-Ratioszenario, PO₄-Inventarzunahme, POC-Inventarzunahme, Abb. 46–49) zeigen parallel zu einer Erniedrigung des atmosphärischen CO₂-Partialdrucks eine Zunahme im vertikalen $\delta^{13}\text{C}$ -Kontrast im Pazifik und Atlantik, d.h. bei beiden $\Delta\delta^{13}\text{C}$ -Signalen. Bei allen diesen Szenarien ist dabei die modellierte Änderung im Atlantik stärker als jene im Pazifik. Die atlantische Zunahme beim $\Delta\delta^{13}\text{C}$ wird bei allen Nährstoffszenarien überschätzt. Dies gilt insbesondere für das Redfield-Ratio- und das PO₄-Zunahmeexperiment, die beide eine starke, etwa dem tatsächlichen Signal entsprechende, Abnahme des atmosphärischen CO₂-Gehalts aufweisen. Die Tiefsee- $\delta^{13}\text{C}$ -Differenz $\delta^{13}\text{C}_{\text{bent}/\text{Atl-Paz}}$ zwischen Atlantik und Pazifik zeigt bei dem polaren Nährstoffexperiment keine Änderung gegenüber dem Kontrolllauf. Bei den übrigen Experimenten zur POC-

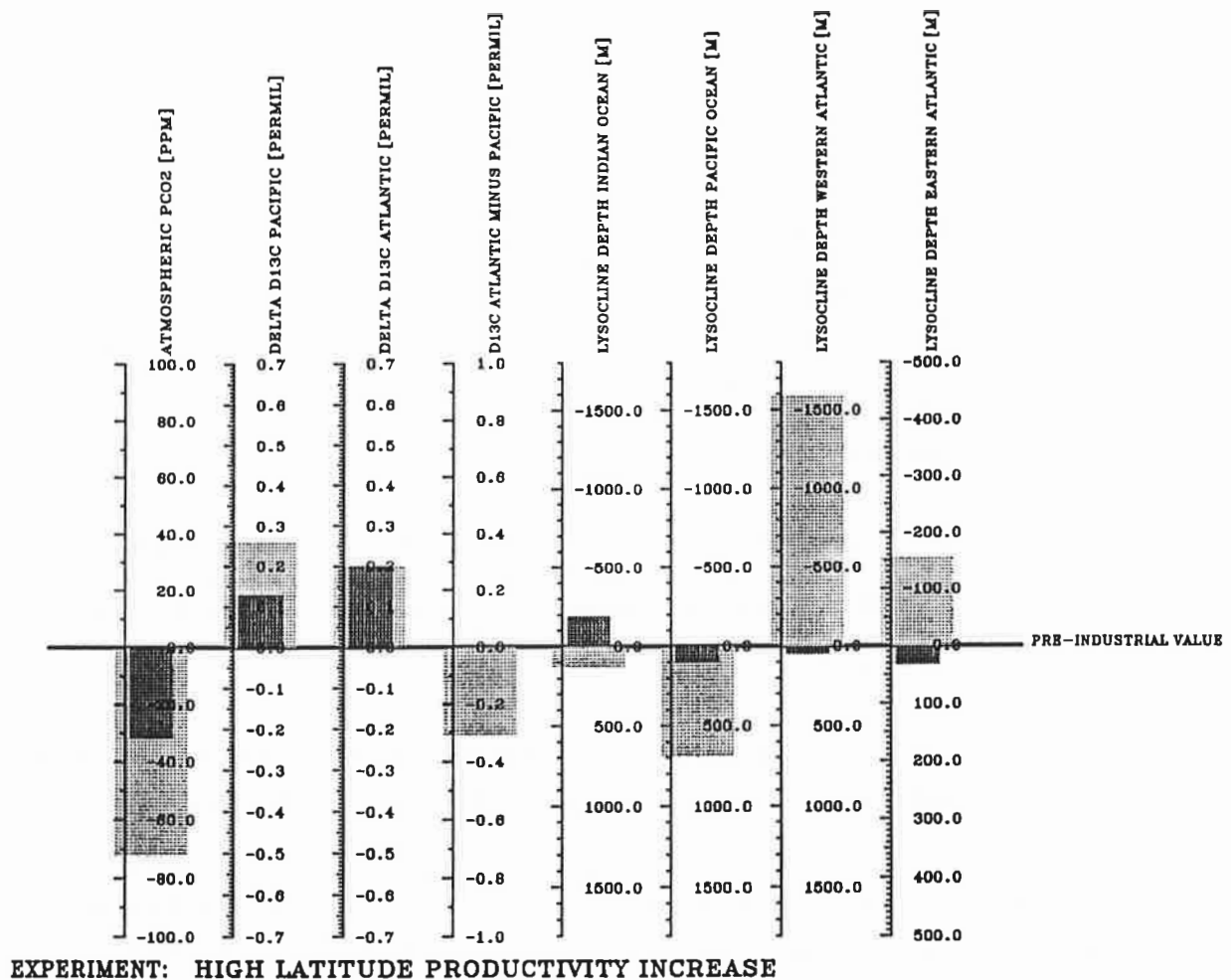


Abbildung 46: Vergleich Beobachtungen (hell) – Sensitivitätsexperiment 1 (dunkel) für den Lauf 1 mit Produktionszunahme in hohen Breiten.

Pumpe wird qualitative Übereinstimmung mit der beobachteten Abnahme der Differenz gezeigt. Gemeinsam ist allen vier Experimenten, daß sie die Lysoklinienänderung im Pazifik reproduzieren können, nicht jedoch jene im Indischen Ozean. Bei den Tiefenverlagerungen der atlantischen Calcitlysokline streuen die Ergebnisse. Die beste Übereinstimmung liefert das Szenario mit der Zunahme an POC, die schlechteste das polare Produktionsszenario. Das von Balsam (1983) angegebene starke Ansteigen der Calcitlysokline im nordwestlichen Atlantik wird bei allen POC-Pumpenexperimenten grundsätzlich zu schwach wiedergegeben.

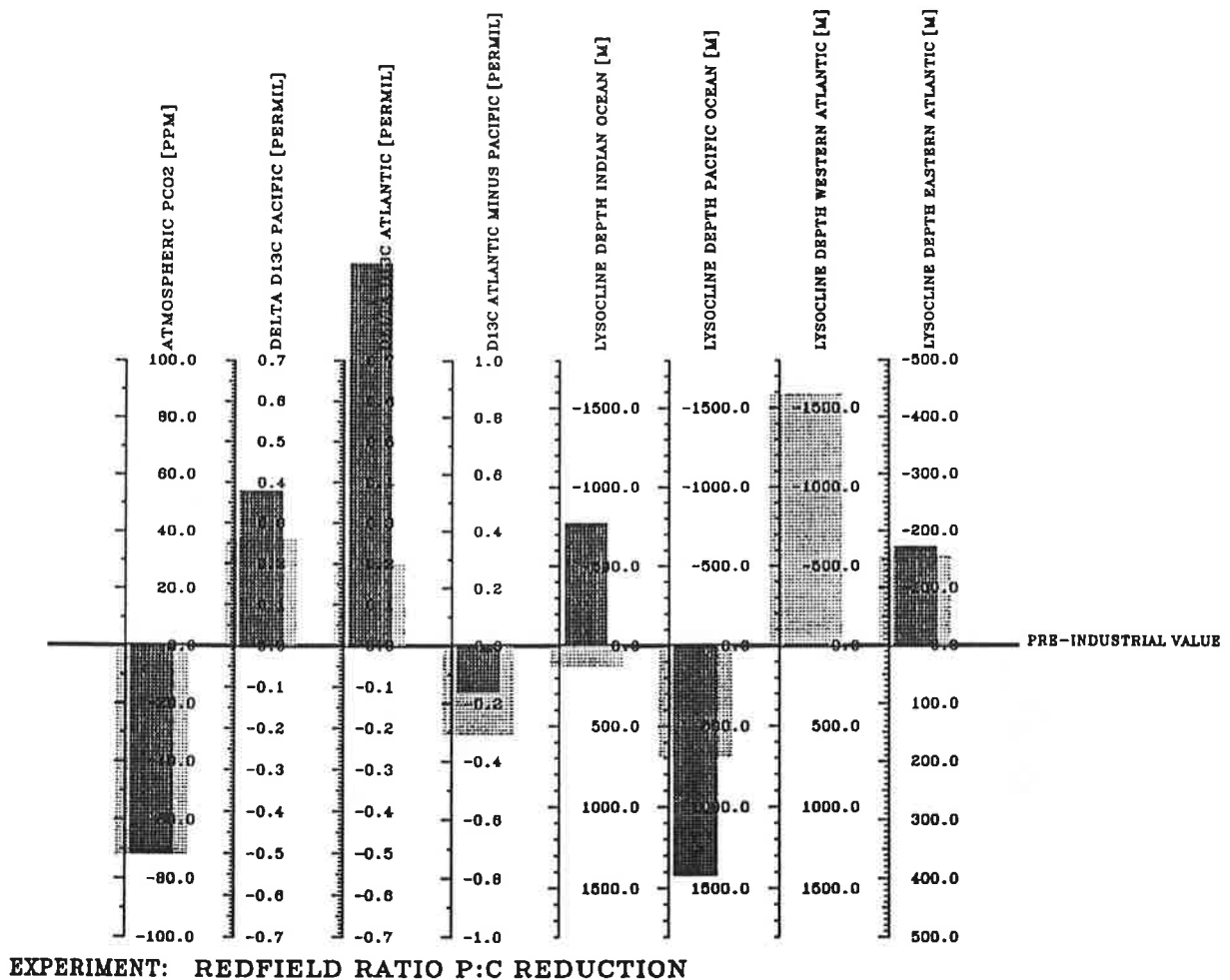


Abbildung 47: Vergleich Beobachtungen (hell) – Sensitivitätsexperiment (dunkel) für den Lauf 2 mit reduzierten Redfield-Ratios.

Die Experimente zur CaCO₃-Gegenpumpe bzw. zum CaCO₃-Haushalt (Abb. 50 und 51) führen generell zu schwächeren Signalen beim $\Delta\delta^{13}\text{C}$ als die Experimente zum Nährstoffhaushalt. Die $\Delta\delta^{13}\text{C}$ -Änderungen stimmen beim Rain-Ratio-Experiment qualitativ mit den Beobachtungen überein. Beim CaCO₃-Inventarszenario gilt dies nur für das atlantische Signal. Die $\delta^{13}\text{C}_{\text{bent/Atl-Paz}}$ -Änderungen fallen hier entweder deutlich geringer als in den geologischen Daten aus (CaCO₃-Inventarszenario), oder aber widersprechen diesen direkt (Rain-Ratioszenario). Das Verhalten hinsichtlich der Veränderungen im Lysoklinenniveau zeigt im Nordatlantik bei beiden Läufen einen direkten Widerspruch zu den Beobachtungsdaten. Im Indopazifik führen die Studien zu einer gegenläufigen Änderung.

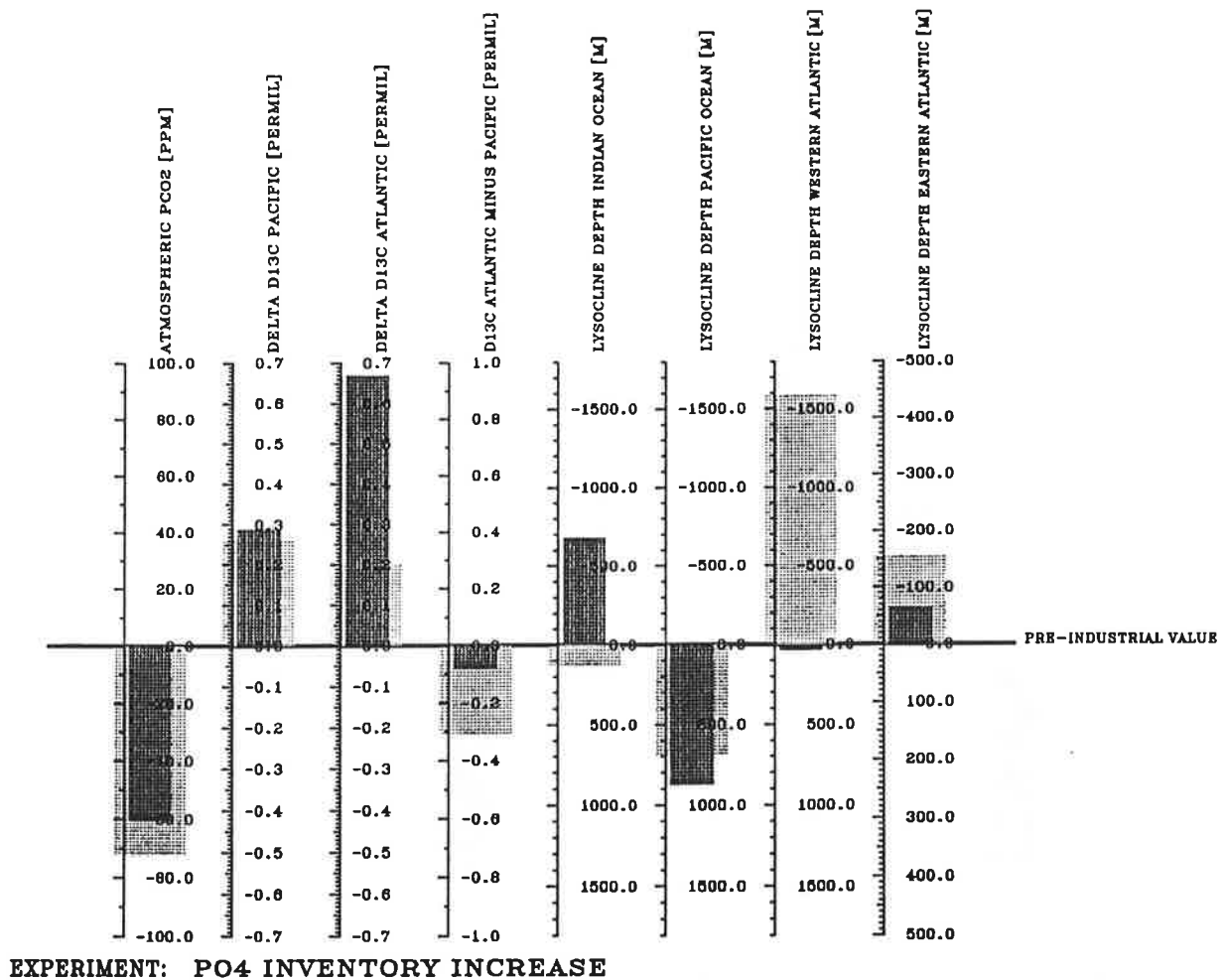


Abbildung 48: Vergleich Beobachtungen (hell) – Sensitivitätsexperiment (dunkel) für den Lauf 3 mit vergrößertem PO₄-Inventar.

Bei Zunahme des CaCO₃-Inventars sinken dort die Lysoklintiefen im Einklang mit den Beobachtungen ab, beim Rain-Ratio-Experiment steigen sie auf. Die Diskrepanz zwischen beiden Läufen ist für das Lysoklinien-Signal des Indischen Ozeans besonders krass. Das generelle Absinken der Calcitlysokline läßt sich bei einer Zunahme des CaCO₃-Inventars durch die generelle Zunahme der CaCO₃-Sättigung erklären. Das Aufsteigen der Lysokline im Indik und Pazifik bei verminderter CaCO₃-Produktion im Oberflächenwasser (Rain-Ratioabnahme) ist ebenfalls leicht plausibel zu machen: falls weniger CaCO₃-Partikel in die Tiefe verbracht werden, so nimmt die CaCO₃-Sättigung dort ab. Der Grund für das leichte Absinken der Calcitlysokline im Nordatlantik als Folge einer Rain-Ratioabnahme

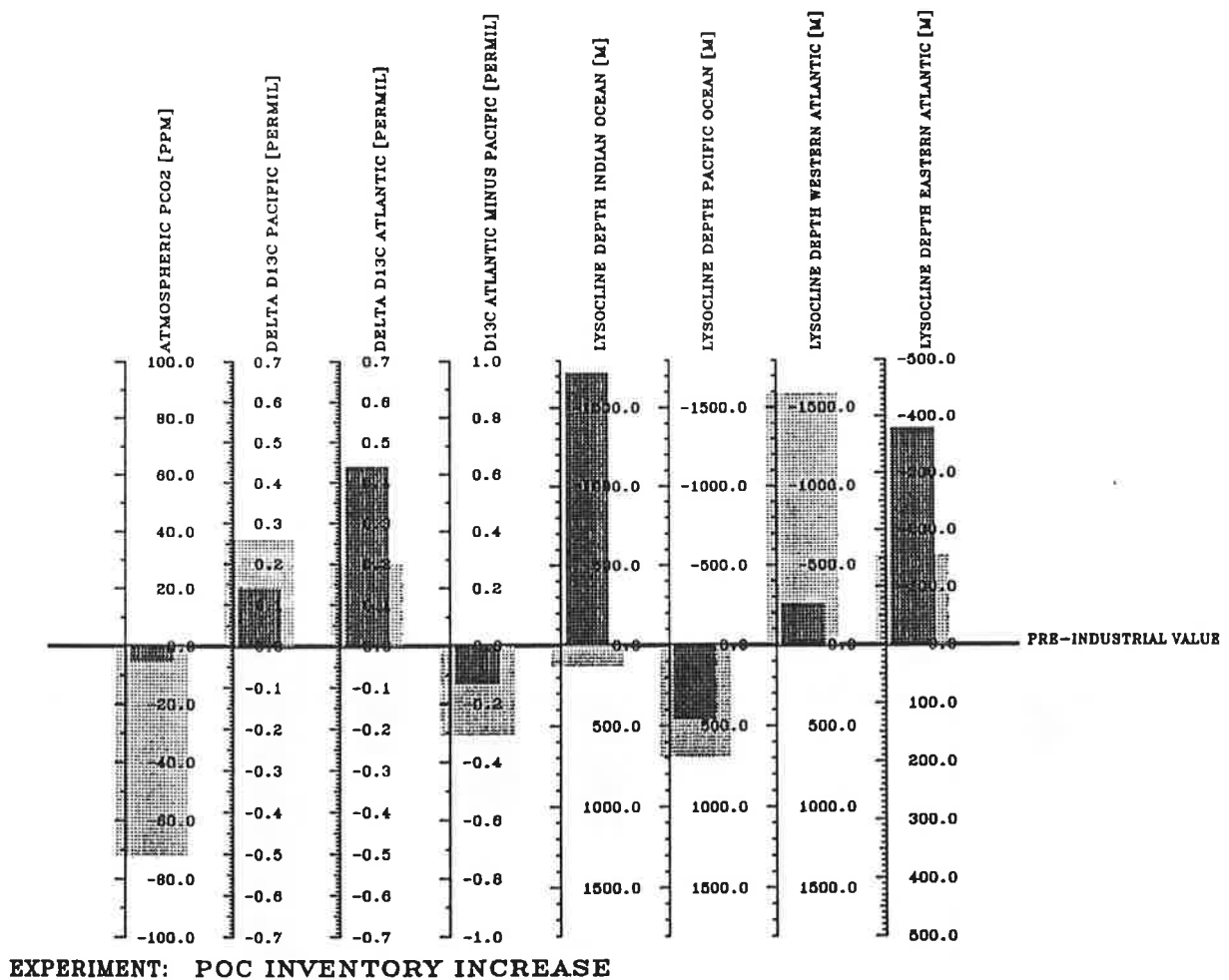


Abbildung 49: Vergleich Beobachtungen (hell) – Sensitivitätsexperiment (dunkel) für den Lauf 4 mit vergrößertem POC-Inventar.

bleibt demgegenüber offen.

Das Experiment zur Löslichkeit von CO₂-Gas im Meer (Berechnung der chemischen Konstanten im Oberflächenwasser für eine Temperaturabnahme von 2 K, Abb. 52) zeigt gegenüber den übrigen Experimenten bei allen geologischen Daten nur schwache Veränderungen relativ zum Kontrolllauf. Die $\Delta\delta^{13}\text{C}$ -Veränderungen und das tendenzielle Absinken der Lysokline im Indischen Ozean sind mit dem Sedimentkernbefund vereinbar. Bei allen anderen Kenngrößen ergeben sich Widersprüche. Die alleinige Änderung der CO₂-Löslichkeit aufgrund einer Veränderung der Meeresoberflächentemperatur vermag

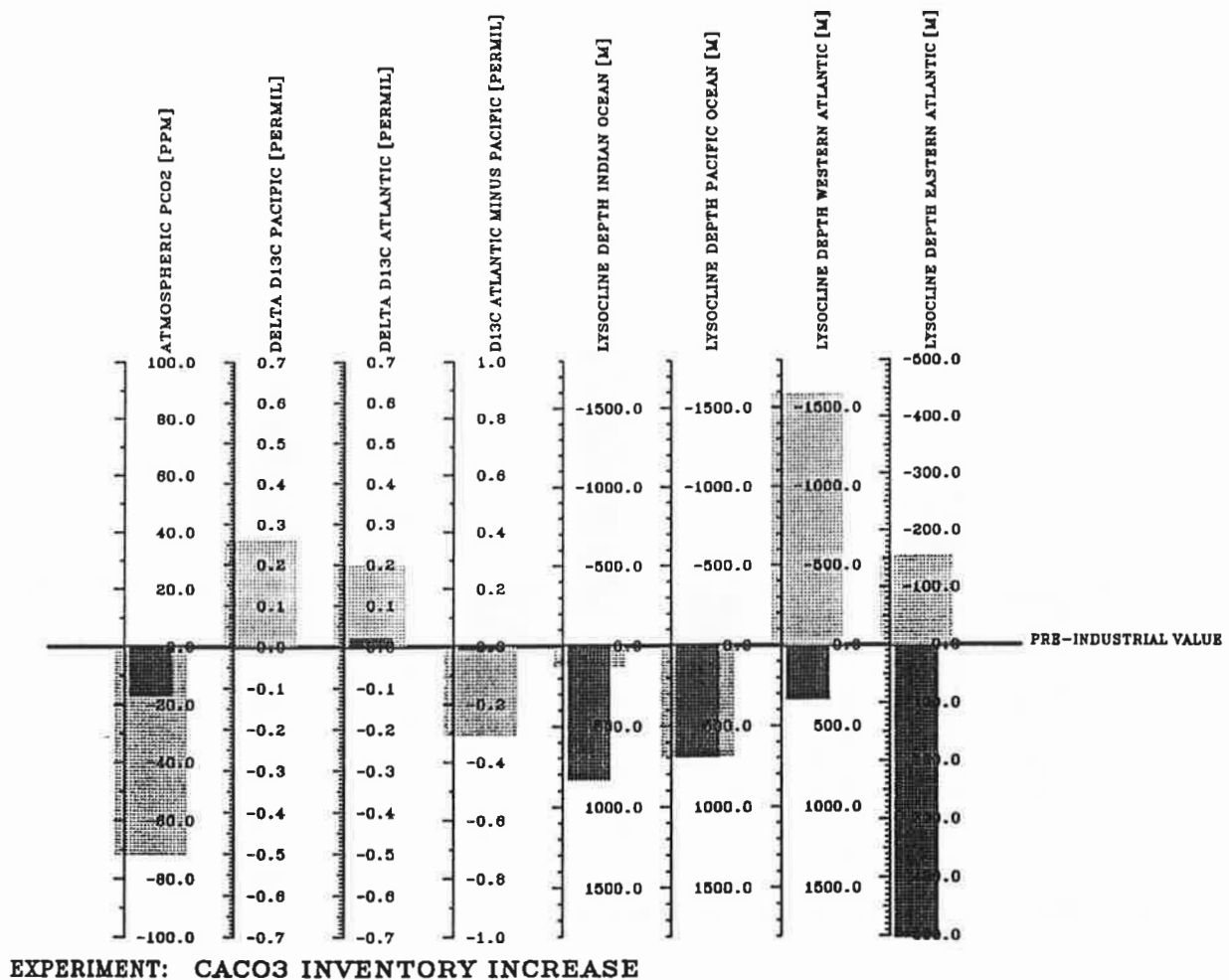


Abbildung 50: Vergleich Beobachtungen (hell) – Sensitivitätsexperiment (dunkel) für den Lauf 5 mit vergrößertem CaCO_3 -Inventar.

demnach nicht, die glaziale Erniedrigung des atmosphärischen CO_2 -Gehalts zu erklären.

Schließlich weisen die beiden Experimente zur Modifikation des ozeanischen Bewegungsfelds ein diametrales Verhalten in den Veränderungen der geologisch relevanten Kenngrößen auf. Bei beiden Szenarien ergibt sich jedoch eine Absenkung des atmosphärischen CO_2 -Partialdrucks. Beim Experiment mit verminderter Ventilation (Abb. 53) ergeben sich relativ zum Kontrolllauf allgemein weniger ausgeprägte Veränderungen als im Fall eines anderen advektiven Zirkulationsschemas (Abb. 54). Ausgenommen von diesem Verhalten ist das CO_2 -Signal, das bei der Ventilierungsverminderung ungefähr doppelt so stark ab-

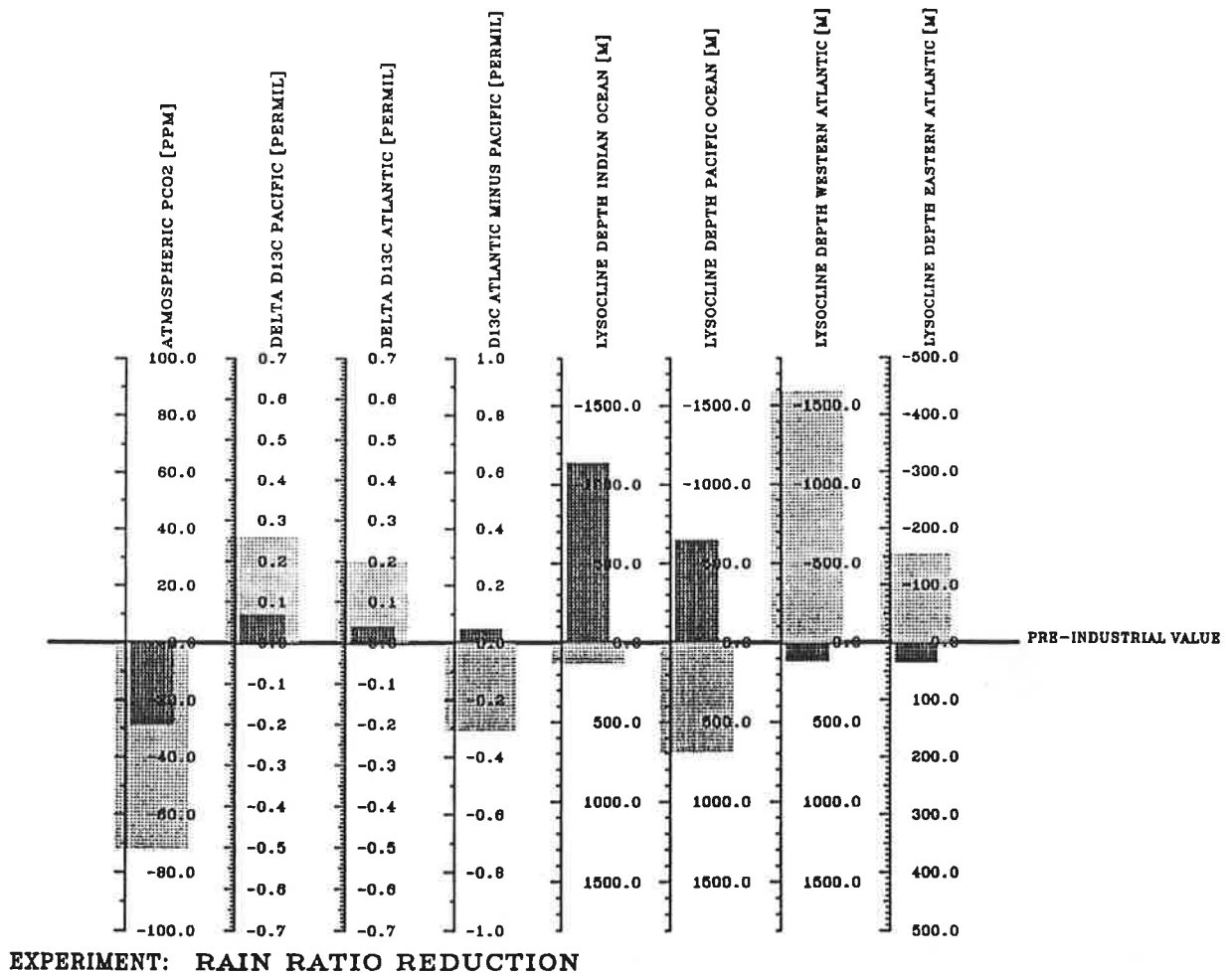


Abbildung 51: Vergleich Beobachtungen (hell) – Sensitivitätsexperiment (dunkel) für den Lauf 6 mit reduzierter Rain-Ratio.

sinkt wie bei dem Advektionsszenario. Das Experiment zur Abnahme der Ozeanbelüftung zeigt für das $\Delta\delta^{13}\text{C}$ im Pazifik und die Verlagerung der Calcitlysokline im Indik qualitative Übereinstimmung mit den aus Messungen abgeleiteten Kenngrößenänderungen. Das Ergebnis beim Umschlagen des advektiven Musters zeigt eine deutliche Diskrepanz beim vertikalen $\delta^{13}\text{C}$ -Kontrast im Pazifik. Der Grund dafür ist die bei diesem Modellauf zu stark und zu tiefreichend ausgeprägte Konvektion im Nordpazifik, wodurch zuviel frisches, d.h. an ^{13}C reiches Wasser in die Tiefe gepumpt wird. Dies schlägt sich auch in der abgesunkenen Tiefenlage der Lysokline im Pazifik nieder, was jedoch qualitativ den Beobachtungen entspricht. Für die übrigen Kenngrößen mit Ausnahme der Lysoklinientiefenlage

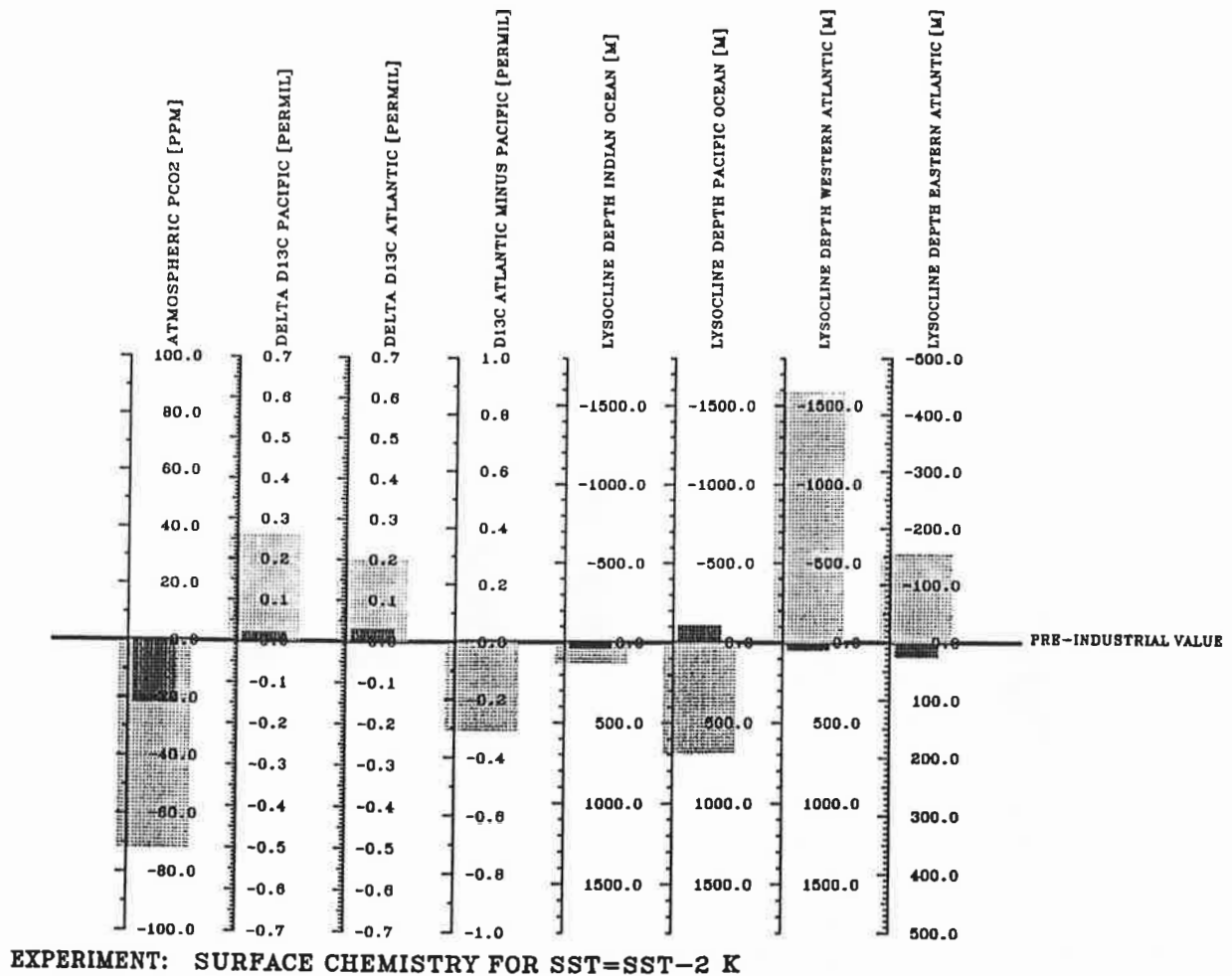


Abbildung 52: Vergleich Beobachtungen (hell) – Sensitivitätsexperiment (dunkel) für den Lauf 7 mit erhöhter CO₂-Löslichkeit.

des Indikis wird qualitative Übereinstimmung erzielt, wenngleich die modellierten Abweichungen gegenüber dem Kontrolllauf verglichen mit den glazial-interglazial beobachteten Signalen übertrieben stark ausfallen. Das Aufsteigen der Calcitsättigungshorizonte im Atlantik übertrifft die aus Sedimentkerndaten für die Eiszeit abgeleiteten Veränderungen gegenüber dem Holozän bei weitem.

Insgesamt läßt sich als Ergebnis der Sensitivitätsexperimente feststellen: Keines der Sensitivitätsexperimente für sich vermag eine Reduktion im CO₂-Partialdruck der Atmosphäre bei gleichzeitiger Konsistenz aller Kenngrößenänderungen mit den Sedimentkerndaten

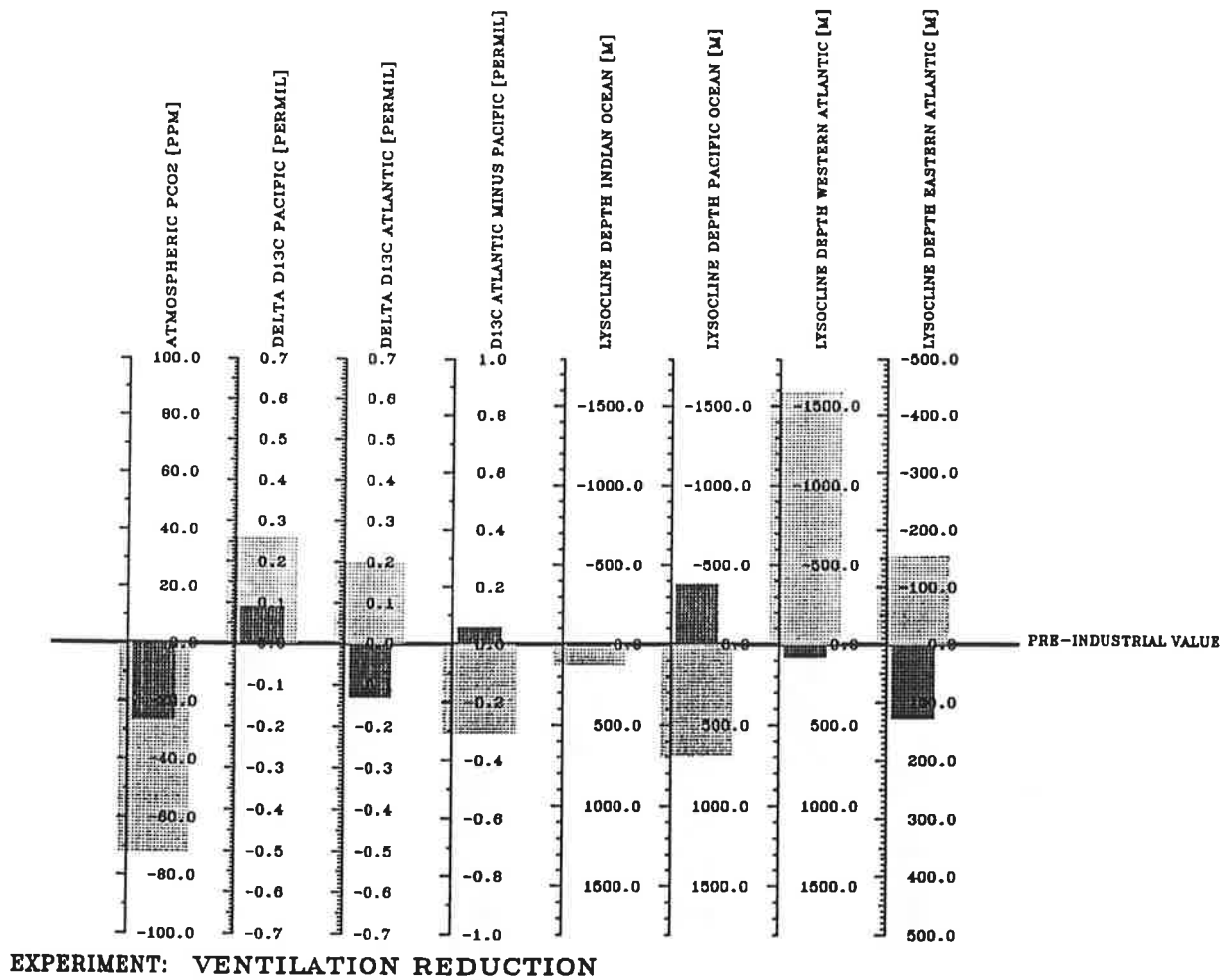
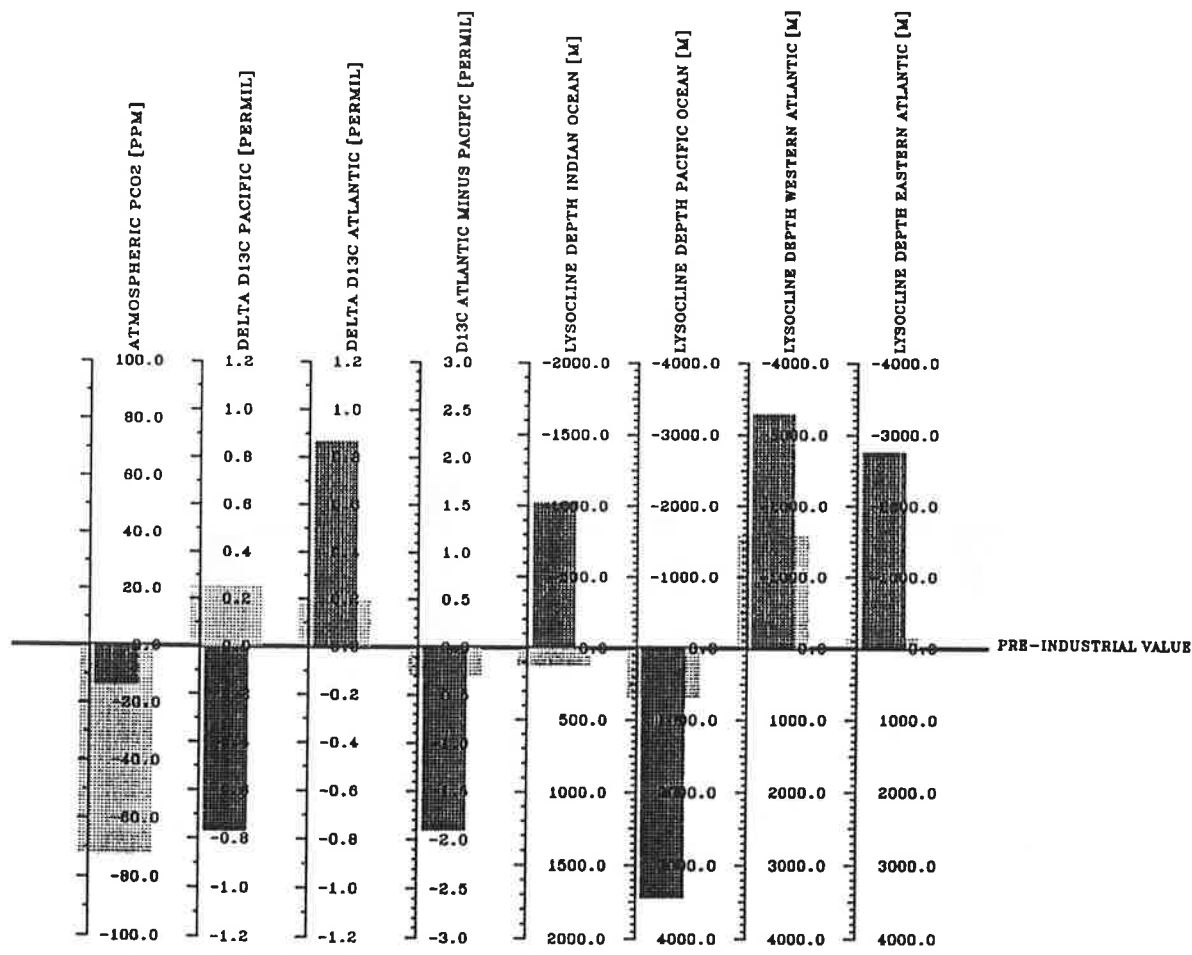


Abbildung 53: Vergleich Beobachtungen (hell) – Sensitivitätsexperiment (dunkel) für den Lauf 8 mit reduzierter Ventilation.

hervorzurufen. Deshalb wird im folgenden Kapitel die Möglichkeit eines Zusammenwirkens mehrerer Parameter untersucht.



EXPERIMENT: CHANGE OF ADVECTIVE PATTERN

Abbildung 54: Vergleich Beobachtungen (hell) – Sensitivitätsexperiment (dunkel) für den Lauf 9 mit verändertem advektivem Strömungsmuster. (Die Skalierung ist hier gegenüber den anderen Diagrammen geändert.)

7 Ableitung eines linearen Modells und Anpassung an Paläoklima-Daten

7.1 Das lineare Modell

Im vorangehenden Kapitel wurden einzelne Hypothesen zur glazialen CO₂-Erniedrigung in Modellexperimenten nachvollzogen und die Ergebnisse mit Beobachtungen aus Eis- und Sedimentkernen für mittlere Eiszeitbedingungen verglichen. Keine der einzelnen Hypothesen vermag demnach, alle Kenngrößenänderungen simultan (qualitativ und quantitativ) befriedigend zu reproduzieren. Deshalb wurde geprüft, ob sich dieses Ziel mit Kombinationen von Parameteränderungen erreichen läßt.

Um Kombinationen von Parameteränderungen zu untersuchen, wurden die in den Sensitivitätsexperimenten ermittelten Abhängigkeiten der Kenngrößen- oder "Tracer"-Verteilungen (CO₂-Partialdruck, $\delta^{13}\text{C}$, Calcitlysoklinentiefe) von den getesteten Parametern (biologische Produktivität, chemische Inventare, Redfield-Ratio, Rain-Ratio, Löslichkeit, Ventilierung, Zirkulationsmuster) herangezogen. Diese Modellsensitivitäten wurden in ein einfaches lineares Modell übertragen, das die i ($i=1, \dots, m$) Änderungen Δg_i in den Paläoklimakenngrößen Δg_i in Reaktion auf die j ($j=1, \dots, n$) Änderungen Δx_j^* in den steuernden Parametern des Kohlenstoffkreislaufs beschreibt. Dieses Modell wurde zur Ermittlung des während der letzten Eiszeit gegenüber dem Holozän veränderten Parametersatzes des Kohlenstoffkreislaufs an Eis- und Sedimentkerndaten angepaßt. Es wurde in vier Stufen vorgegangen:

1. Herleitung des Modells
2. Aufgabenstellung für die Anpassung
3. Technik zur Durchführung der Anpassung
4. Ergebnisse und deren Diskussion

7.1.1 Herleitung des Modells

Zunächst soll das lineare Modell hergeleitet werden. Die absoluten Werte der Kenngrößen g_i mögen vollständig durch die Funktion F in Abhängigkeit von den absoluten Werten x_j^* der steuernden Parameter dargestellt werden:

$$g_i = F(x_j^*) \quad (30)$$

Die Funktion $F(x_j^*)$ sei mehrfach stetig differenzierbar und möge sich in folgende Taylorreihe entwickeln lassen, wobei die Werte der Parameter x_{j0}^* die Parameterkombination des Kontrollaufbaus und $F(x_{j0}^*)$ die entsprechende Kenngrößenverteilung des Kontrollaufbaus bedeuten, die beide repräsentativ für den präindustriellen Zustand des marinen Kohlenstoffsystems sein sollen:

$$g_i = \sum_{j=1}^n \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{F^{\nu}(x_{j0}^*)}{\nu!} \cdot (x_j^* - x_{j0}^*)^{\nu} \quad (31)$$

F^{ν} bezeichne dabei die ν -te Ableitung von F nach den x_j^* . Bei einer kleinen Abweichung vom Grundzustand oder "Kontrollaufbauzustand" mögen die ersten beiden Glieder der Taylorreihe eine gute Näherung der Funktion g_i darstellen. Dann lassen sich die Änderungen relativ zu dem Grundzustand angenähert darstellen als:

$$\Delta g_i(\Delta x_j^*) := g_i(x_j^*) - g_i(x_{j0}^*) \approx \sum_{j=1}^n \frac{\partial F(x_{j0}^*)}{\partial x_j^*} \cdot (x_j^* - x_{j0}^*) = \sum_{j=1}^n \frac{\partial F(x_{j0}^*)}{\partial x_j^*} \cdot (\Delta x_j^*) \quad (32)$$

Die Änderungen der Kenngrößenfunktion F bei Änderungen in den Parametern x_j^* wurden in den Sensitivitätsstudien experimentell ermittelt. Ersetzt man nun die Differentialquotienten $\frac{\partial F(x_{j0}^*)}{\partial x_j^*}$ durch die Modellsensitivitäten, dann erhält man:

$$\Delta g_i(\Delta x_j^*, j = 1, \dots, n) = \sum_{j=1}^n \frac{\Delta m_{ij}}{\Delta p_j} \cdot \Delta x_j^* \quad (33)$$

$$= \sum_{j=1}^n a_{ij}^* \cdot \Delta x_j^*, \quad i = 1, \dots, m \quad (34)$$

mit

m : Anzahl der Kenngrößen (Tracer)

n : Anzahl der Parameter, die die Kenngrößenverteilungen steuern

Δg_i : Änderung der Kenngröße i in Abhängigkeit der Änderungen Δx_j^* der Kohlenstoffkreislaufparameter

Δm_{ij} : Änderung der Kenngröße i relativ zum Kontrolllauf (Ergebnis der Sensitivitätsexperimente) als Folge der Verstellung Δp_j des Parameters x_j^* (wie im Sensitivitätsexperiment vorgeschrieben)

Δp_j : Änderung des Parameters x_j^* (wie im Sensitivitätsexperiment vorgeschrieben)

a_{ij}^* : Modellsensitivität

Δx_j^* : Änderung des Kohlenstoffkreislaufparameters x_j^* , unabhängige Variable

Diese i ($i=1, \dots, m$) Funktionen Δg_i stellen das lineare Modell für die Abweichungen der i ($i=1, \dots, m$) Kenngrößen vom Kontrolllaufzustand in Abhängigkeit von den Abweichungen der steuernden Parameter gegenüber deren Wert im Kontrolllauf dar.

Demnach ist die Gesamtänderung einer Kenngröße die Summe der Beiträge, die von den verschiedenen einzelnen Parameteränderungen induziert werden.

Welche Parameteränderung muß nun vorgenommen werden, um die in den Eiskerndaten dokumentierte glaziale $p\text{CO}_2$ -Erniedrigung und die in den Sedimentkerndaten festgehaltene Modifikation des Kohlenstoffkreislaufs möglichst gut zu reproduzieren ?

Um einer Antwort dieser Frage näher zu kommen, wurden die Modellfunktionen Δg_i an beobachtete Kenngrößenänderungen Δb_i^* angepaßt, d.h. die Parameter x_j^* wurden so lange (gezielt) variiert, bis die durch sie induzierten Kenngrößenänderungen mit den beobachteten Abweichungen möglichst genau übereinstimmten. Die Annahme dabei war, daß der wirkliche Referenzzustand (die präindustriellen Werte b_i^* der Kenngrößen) und der Referenzzustand des Modells (die Werte $g_i(x_{j0}^*, j=1, \dots, n)$) übereinstimmen. Als beobachtete Kenngrößenänderungen Δb_i^* wurden die in Kapitel 6 vorgestellten Eis- und Sedimentkerndaten aus dem Intervall 0–120 kyr BP herangezogen. Die Anpassung des Modells erfolgte jeweils getrennt an aufeinander folgenden einzelnen Zeitpunkten und zwar zu jeder vollen 500-Jahre-Marke vor heute. Dazu wurden die beobachteten Daten nötigenfalls (linear) interpoliert. Die beobachteten Kenngrößenänderungen wurden relativ zur rezenten, präindustriellen Situation verwendet, d.h. jeweils relativ zum jüngsten in der entsprechenden Zeitreihe auftretenden Kenngrößenwert. Die modellierten Kenngrößenänderungen wurden relativ zum Kontrolllauf betrachtet. Es wur-

den Änderungen derselben Parameter herangezogen wie in den oben vorgestellten Sensitivitätsexperimenten. Eine Ausnahme bildet die Variation des POC-Inventars, an deren Stelle eine Veränderung des Gesamtkohlenstoffinventars betrachtet wurde. Dazu wurde ein weiteres Sensitivitätsexperiment durchgeführt, bei dem nur der Gesamtkohlenstoffgehalt verändert wurde (Absenkung um 2 %). Diese Maßnahme wurde getroffen, um reine PO_4 -Einträge und potentielle zusätzliche Einträge von Kohlenstoff (mit dem POC) voneinander zu trennen. Neben den beim Vergleich der Einzelexperimente mit Beobachtungsbefunden verwendeten Kenngrößen wurden hier die in Kapitel 6 vorgestellten zusätzlichen ^{13}C -Zeitkurven betrachtet. Den 9 Parameteränderungen stehen 12 Kenngrößenänderungen gegenüber:

Parameteränderungen Δx_j^* , $j=1, \dots, n$; $n=9$:

$j=1$ Produktionsveränderung in hohen Breiten:

$$\Delta x_1^* = \Delta z, \quad I(\phi \geq 50^\circ) = I(\phi)^{Kontroll} + \Delta z \cdot (I(\phi)_{max}^{Kontroll} - I(\phi)^{Kontroll})$$

$j=2$ Redfield-Ratioänderung: $\Delta x_2^* = \Delta R_{Redfield} = \Delta(P/C)$

$j=3$ PO_4 -Inventaränderung: $\Delta x_3^* = \Delta[PO_4]$

$j=4$ $\sum CO_2$ -Inventaränderung: $x_4^* = \Delta[\sum CO_2]$

$j=5$ $CaCO_3$ -Inventaränderung: $\Delta x_5^* = \Delta CaCO_3$

$j=6$ Rain-Ratioänderung: $\Delta x_6^* = \Delta R_{rain} = \Delta \left(\frac{C_{CaCO_3}}{C_{organisch}} \right)$

$j=7$ Löslichkeitsänderung (gesteuert über die Meeresoberfl.-Temp. = SST): $\Delta x_7^* = \Delta SST$

$j=8$ Änderung der Ozeanventilierung: $\Delta x_8^* = \Delta y, \quad \vec{v} = \vec{v}_{Kontroll} \cdot 2^{\Delta y}$

$j=9$ Änderung des advektiven Zirkulationsmusters:

$$\Delta x_9^* = \Delta x, \quad \vec{v} = \vec{v}_{Kontroll} + \Delta x \cdot (\vec{v}''_{Paleo} - \vec{v}_{Kontroll})$$

Kenngrößenänderungen Δg_i ; (Δb_i^*), $i=1, \dots, m$; $m=12$:

(In Klammern: Gattungsnamen der zugrunde liegenden bentischen Foraminiferen.)

$i=1$ Änderung des atmosphärischen CO_2 -Partialdrucks

$i=2$ Änderung von $\Delta \delta^{13}C_{Paz}$ (Uvigerina)

$i=3$ Änderung von $\Delta \delta^{13}C_{Paz}$ (Cibicidoides)

$i=4$ Änderung von $\Delta \delta^{13}C_{Atl}$ (Uvigerina)

$i=5$ Änderung von $\Delta \delta^{13}C_{Atl}$ (Cibicidoides)

$i=6$ Änderung von $\delta^{13}C_{bent/Atl-Paz}$ (Uvigerina)

$i=7$ Änderung von $\delta^{13}C_{bent/Atl-Paz}$ (Cibicidoides)

$i=8$ Änderung von $\delta^{13}C_{bent/Atl1-Atl2}$ (Cibicidoides)

- i=9 Änderung der Lysoklinientiefe im Indischen Ozean
- i=10 Änderung der Lysoklinientiefe im Pazifischen Ozean
- i=11 Änderung der Lysoklinientiefe im NW-Atlantik
- i=12 Änderung der Lysoklinientiefe im NE-Atlantik

7.1.2 Aufgabenstellung für die Anpassung

Nun sind diejenigen Parameteränderungen Δx_j^* gesucht, für die die Modellfunktionen $\Delta g_i(\Delta x_j^*)$ die beobachteten Kenngrößenänderungen möglichst gut reproduzieren. Die Bedingung dafür ist, daß die Residuen r_i^* zwischen modellierten und beobachteten Kenngrößenänderungen für jeden Tracer i verschwinden:

$$r_i^* = \sum_{j=1}^n a_{ij}^* \Delta x_j^* - \Delta b_i^* = 0, \quad i = 1, \dots, m \quad (35)$$

Unter Verwendung der Matrixschreibweise stellt sich Bedingung (35) mit $A_{m \times n}^* = (a_{ij}^*)$, $\Delta x_{n \times 1}^* = (\Delta x_j^*)$ und $\Delta b_{m \times 1}^* = (\Delta b_i^*)$ dar als:

$$A^* \cdot \Delta x^* - \Delta b^* = 0 \quad \Leftrightarrow \quad A^* \cdot \Delta x^* = \Delta b^* \quad (36)$$

Das vorliegende Problem ist formal überbestimmt: den 9 gesuchten Parameteränderungen stehen 12 Kenngrößenbeobachtungen gegenüber. Deshalb kann für das lineare System (36) nur eine Näherungslösung angegeben werden. Korrekterweise muß das überbestimmte lineare System nun so geschrieben werden:

$$A^* \cdot \Delta x^* \approx \Delta b^* \quad (37)$$

Die Residuen können für die Näherungslösung nicht exakt Null werden. Für die Residuen wird hier die Annahme gemacht, daß sie Zufallsvariablen sind, die um den Modellzustand nach erfolgter Anpassung normalverteilt sind, d.h. sie mögen konstante Varianz σ_0^2 und den Mittelwert 0 besitzen, sowie unkorreliert sein. Die Forderung einer möglichst geringen Varianz σ_0^2 führt zur Bedingung, daß die Summe über die Norm der Residuen im Fall bester Anpassung minimal werden muß (z.B. Martin, 1971):

$$\sigma_0^2 := \min \Leftrightarrow h^*(\Delta x_j^*, j = 1, \dots, n) := \sum_{i=1}^m (r_i^*)^2 = \sum_{i=1}^m \left(\sum_{j=1}^n a_{ij}^* \Delta x_j^* - \Delta b_i^* \right)^2 = \min \quad (38)$$

Zusammenfassend kann die gestellte Aufgabe so formuliert werden:

Finde diejenige Lösung Δx_j^* des formal überbestimmten Systems $A^* \cdot \Delta x^* \approx \Delta b^*$, für die die Summe über die Euklidische Norm der Residuen minimal wird ("least squares"-Lösung).

7.1.3 Technik zur Durchführung der Anpassung

Unter den verschiedenen Techniken zur Lösung dieser Aufgabe wird hier die Bestimmung der Näherungslösung des linearen Systems (37) mit Hilfe der Singulärwertzerlegung der Koeffizientenmatrix A^* gewählt. Dieses Lösungsverfahren liefert die Δx_j^* im obigen Sinn (Beweis z.B. in Lawson und Hanson, 1974). Daneben wurde diese Methode hier aus folgenden Gründen gewählt:

- Sie ist im Bedarfsfall auch auf unterbestimmte (und exakt bestimmte) Systeme anwendbar. Sie ermöglicht somit das Testen der verschiedenartigsten Kombinationen von Parameteränderungen und Kenngrößenänderungen ohne eine Modifikation des verwendeten Algorithmus.
- Sie erlaubt das Aufsuchen einer realistischen Näherungslösung des linearen Systems für den Fall der Verstärkung fehlerhafter Meßdaten in der Lösung mittels Deaktivierung derjenigen Linearkombinationen der Parameter, die selbst bei (unrealistisch) starken Abweichungen vom Grundzustand nur geringe Änderungen in den Kenngrößen bewirken.
- Sie liefert eine Übersicht über die Aussagekraft der Lösung (welche Parameter können gut aufgelöst werden, welche nicht?).

Das Lösungsverfahren durchläuft folgende Schritte:

1. Normierung des linearen Systems.
2. Transformation des linearen Systems, so daß die Koeffizientenmatrix Diagonalgestalt annimmt.
3. Bestimmung der Lösung des überbestimmten Systems.
4. Reduzierung der Norm des Lösungsvektors, sofern eine pathologische Verstärkung der Meßfehler in der Lösung auftritt.
5. Prüfung, welche Parameteränderungen danach noch einwandfrei aufgelöst werden.
6. Ermittlung des effektiven Rangs des Gleichungssystems.

7. Ermittlung der Lösung bei einer *a priori*-Ausschaltung bestimmter Parameter aus dem System.
8. Prüfung der Güte der Kenngrößenanpassung.

Zunächst wurde das lineare System so normiert, daß die Kenngrößen und die Parameter dimensionslos wurden, um Verzerrungen der Lösung allein aus Gründen der jeweils gewählten Maßeinheiten zu verhindern. Deshalb wurde jede Zeile von System (37) mit dem jeweiligen Fehler $|\sigma_i^*|$ ($i=1, \dots, m$). betreffenden Kenngröße i gewichtet. Anstelle der a_{ij}^* und Δb_i^* wurden daher die Größen

$$a_{ij} = \frac{a_{ij}^*}{|\sigma_i^*|}, \quad \Delta b_i = \frac{\Delta b_i^*}{|\sigma_i^*|} \quad (39)$$

verwendet.

Zur Normierung der Parameter wurden hier die in den Sensitivitätsexperiment vorgeschriebenen Parametervoreinstellungen gegenüber dem Kontrolllauf verwendet, um bei der Reduktion der Länge des Lösungsvektors alle Parameter etwa gleich stark zu wichten:

$$\Delta x_j = \frac{\Delta x_j^*}{\Delta p_j} \quad (40)$$

Nach Ermittlung der Lösung für die normierten Parameteränderungen Δx_j wurden diese in die ursprünglichen Einheiten zurücktransformiert:

$$\Delta x_j^* = \Delta x_j \cdot \Delta p_j \quad (41)$$

Unter Verwendung der normierten Größen schreibt sich das System (37) mit $A_{m \times n} = (a_{ij})$, $\Delta x_{n \times 1} = (\Delta x_j)$ und $\Delta b_{m \times 1} = (\Delta b_i)$ als:

$$A \cdot \Delta x \approx \Delta b \quad (42)$$

Der nächste Schritt zur Ermittlung der Lösung ist die Transformation des linearen Systems (42) in eine Form, aus der die Lösungen leicht abgeleitet werden können. In dieser Form tritt die Koeffizientenmatrix A in Diagonalgestalt auf. Diese Umformung wurde durch eine orthogonale Transformation des linearen Systems (42) erzielt, die auf der Verallgemeinerung der Hauptachsentransformation (für symmetrische Matrizen) auf beliebige $m \times n$ -Matrizen (Eckart und Young, 1939) basiert. Die entsprechende orthogonale Transformation von A in eine Matrix von diagonalen Gestalt wird Singulärwertzerlegung von

A genannt (Lanczos, 1961; Matsu'ura und Hirata, 1982) (\sim bezeichnet die Transponierte einer Matrix):

$$\begin{aligned} A_{m \times n} &= U_{m \times m} \Lambda_{n \times m} \tilde{V}_{n \times n} = (U_p | U_0) \begin{pmatrix} \Lambda_p & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \tilde{V}_p \\ \tilde{V}_0 \end{pmatrix} = U_p \Lambda_p \tilde{V}_p \\ &= U_{m \times p} \Lambda_{p \times p} \tilde{V}_{p \times n} \end{aligned} \quad (43)$$

U_p und V_p sind (semi-)orthogonale Matrizen, welche als Spaltenvektoren die m Eigenvektoren u_i des m -dimensionalen Kenngrößenraums und die n Eigenvektoren des n -dimensionalen Parameterraums enthalten (wobei $I_{k \times l}$ eine $k \times l$ -Einheitsmatrix und $O_{k \times l}$ eine $k \times l$ -Nullmatrix bedeuten):

$$\begin{aligned} U_p &= (u_1, \dots, u_p), & U_0 &= (u_{p+1}, \dots, u_m) \\ V_p &= (v_1, \dots, v_p), & V_0 &= (v_{p+1}, \dots, v_n) \\ \tilde{U}_p U_p &= I_p, & \tilde{U}_0 U_0 &= I_{m-p}, & \tilde{U}_0 U_p &= O_{(m-p) \times p}, & \tilde{U}_p U_0 &= O_{p \times (m-p)}, \\ \tilde{V}_p V_p &= I_p, & \tilde{V}_0 V_0 &= I_{n-p}, & \tilde{V}_0 V_p &= O_{(n-p) \times p}, & \tilde{V}_p V_0 &= O_{p \times (n-p)} \end{aligned} \quad (44)$$

Die Diagonalmatrix Λ_p

$$\Lambda_p = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 & . & . & . & . & 0 \\ 0 & \lambda_2 & 0 & . & . & . & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_3 & . & . & . & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \ddots & . & . & 0 \\ 0 & . & . & . & \ddots & . & 0 \\ 0 & 0 & . & . & . & 0 & \lambda_p \end{pmatrix} \quad (45)$$

enthält die p Singulärwerte $\lambda_1 > \lambda_2 > \dots > \lambda_p > 0$ der Matrix A . p heißt Rang von Matrix A .

Mit Hilfe der oben beschriebenen Faktorisierung von A in drei Matrizen wird das System $A \Delta x = \Delta b$ nun derart orthogonal transformiert, daß A als Diagonalmatrix Λ_p auftritt:

$$\Lambda \cdot \Delta x' = \Delta b' \Leftrightarrow \begin{pmatrix} \Lambda_p & 0 \\ \tilde{0} & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \Delta x'_p \\ \Delta x'_0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \Delta b'_p \\ \Delta b'_0 \end{pmatrix} \quad (46)$$

wobei

$$\begin{aligned} A' &= \tilde{U} A V = \begin{pmatrix} \Lambda_p & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, \\ \Delta b' &= \tilde{U} \Delta b = \begin{pmatrix} \tilde{U}_p \Delta b \\ \tilde{U}_0 \Delta b \end{pmatrix}, & \Delta x' &= \tilde{V} \Delta x = \begin{pmatrix} \tilde{V}_p \Delta x \\ \tilde{V}_0 \Delta x \end{pmatrix} \end{aligned}$$

die Matrix A , sowie Δx , und Δb in den transformierten Koordinaten bezeichnen. Für die Berechnung von U , Λ , und V wurde der in Press et al. (1986) dargestellte Algorithmus für die Singulärwertzerlegung von A verwendet (FORTRAN-Subroutinen SVDCMP und SVBKSB). Im transformierten System kann die Lösung des linearen Systems (42) direkt angegeben werden:

$$\Delta x'_p = \Lambda_p^{-1} \cdot \Delta b'_p \quad (47)$$

wobei $\Delta x'_0 = \eta$ ein beliebiger Vektor der Dimension ist $n - p$.

Die Rücktransformation in die Koordianten des ursprünglichen Systems liefert:

$$\Delta x = V_p \Lambda_p^{-1} \tilde{U}_p \Delta b_p + V_0 \cdot \eta$$

oder

$$\Delta x = \sum_{i=1}^p \frac{\tilde{u}_i \Delta b}{\lambda_i} v_i + \sum_{i=p+1}^n \eta_i v_i \quad (48)$$

Im überbestimmten Fall ist der Rang p von Matrix A gleich der Anzahl der Unbekannten Δx_j und die Lösung für minimale Norm der Residuen ("least squares"-Lösung) ist eindeutig:

$$\Delta x = \sum_{i=1}^p \frac{\tilde{u}_i \Delta b}{\lambda_i} v_i; \quad \sum_{i=p+1}^n \eta_i v_i = 0 \quad (49)$$

Man kann leicht darlegen, daß diese Lösung tatsächlich der gewünschten Lösung im Sinne der kleinsten Quadrate der Residuen entspricht. Drückt man den Vektor $r = (r_1, \dots, r_m)$ der Residuen in der Notation des transformierten Systems aus, so ergibt sich (s. Matsu'ura und Hirata, 1982; Lawson und Hanson, 1974):

$$r = A \cdot \Delta x - \Delta b = U_p \cdot (\Delta b'_p - \Lambda_p \Delta x'_p) + U_0 \Delta b'_0 \quad (50)$$

und für die Euklidische Norm der Residuen:

$$\tilde{U}_0 U_p = O_{(m-p) \times p} \Rightarrow |r|^2 = |\Delta b'_p - \Lambda_p \Delta x'_p|^2 + |\Delta b'_0|^2 \quad (51)$$

Somit wird das Minimum der Norm der Residuen tatsächlich erzielt, falls $\Delta x'_p = \Lambda_p^{-1} \cdot \Delta b'_p$ gilt.

Hier konnte kein physikalisch sinnvolles Resultat für die Parameteränderungen aus dem vollen überbestimmten System erzielt werden. Die kleinsten sich ergebenden Singulärwerte

fürten zu einer Verstärkung der ihrerseits bereits beträchtlichen Fehler der beobachteten Kenngrößenänderungen. Dies wird am erwarteten Fehler E der Lösung illustriert. Sei $\Delta\hat{x}$ die wahre Lösung und Δx die Lösung aufgrund der Anpassungsprozedur. Für die Abweichungen der beobachteten Kenngrößenänderungen von den wahren Änderungen gelte $\langle \beta\tilde{\beta} \rangle = \sigma_{\beta}^2 I$. Dann lautet der Erwartungswert für den Fehler der Näherungslösung (vgl. Wunsch, 1989):

$$E = \langle (\Delta\hat{x} - \Delta x)(\Delta\hat{x} - \Delta x)^T \rangle = \sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^p \frac{\tilde{u}_i \langle \beta\tilde{\beta} \rangle u_j}{\lambda_i \lambda_j} v_i \tilde{v}_j = \sum_{i=1}^p \frac{\sigma_{\beta}^2}{\lambda_i^2} v_i \tilde{v}_i$$

Je größer das Verhältnis der Fehler in den beobachteten Kenngrößenänderungen zu den Singulärwerten ist, um so sensitiver ist die ermittelte Lösung für die Fehler in den zugrundegelegten Beobachtungsdaten. Je kleiner die Singulärwerte sind, um so bedeutsamer wird die Verstärkung dieser Fehler in der Lösung und kann wie im vorliegenden Fall zu unrealistischen Lösungen führen. Eine Ursache für das Auftreten kleiner Singulärwerte bei der Transformation des ursprünglichen Gleichungssystems sind Unzulänglichkeiten des Modells. Deshalb werden z.B. tatsächlich voneinander linear abhängige Parameteränderungen durch Rundungsfehler oder andere Schwächen des verwendeten Modells nicht als linear abhängig wiedergegeben. Deswegen treten nach der Zerlegung (unter Umständen sehr kleine) Singulärwerte ungleich Null auf, die in Wahrheit verschwinden müssten und der Rang des linearen Systems erscheint höher als er tatsächlich oder "effektiv" ist. Diese kleinen Singulärwerte können durch die resultierenden Verstärkungen der Fehler in den Beobachtungsdaten das gesamte Ergebnis des Anpassungsverfahrens unbrauchbar machen.

Um die verwertbare Information in System (42) von dem unbrauchbaren Rest zu trennen, wurden die kleinen Singulärwerte in Glg. (46) beginnend beim kleinsten Wert kumulativ schrittweise gleich Null gesetzt. Dadurch wurden diejenigen Parameter Schritt für Schritt für die Bildung der Lösung aus dem System ausgeblendet, die die stärkste, zweitstärkste, usw. ... Amplifizierung der Meßfehler bewirken. Diese Prozedur wurde unmittelbar vor einem nicht mehr als akzeptabel betrachteten Residuum (s.u.) zwischen modellierten und auf Messungen basierenden Kenngrößenänderungen beendet.

Die Information, die aus dem ursprünglichen linearen System bei der Anullierung der kleinen Singulärwerte ausgeblendet wird, kann im transformierten System verdeutlicht

werden (s. Lanczos, 1961):

$$\left(\begin{array}{c|c} \Lambda_p & 0 \\ \hline 0 & 0 \end{array} \right) \cdot \left(\begin{array}{c} \Delta x'_p \\ \Delta x'_0 \end{array} \right) = \left(\begin{array}{c} \Delta b'_p \\ \Delta b'_0 \end{array} \right)$$

mit

$$\left(\begin{array}{c} \Delta x'_p \\ \Delta x'_0 \end{array} \right) = (V_p | V_0) \left(\begin{array}{c} \Delta x_p \\ \Delta x_0 \end{array} \right).$$

Falls $\lambda_p = 0$ so wird die Komponente $\Delta x'_p$ der Lösung im transformierten System mit Null multipliziert. Deshalb wird im ursprünglichen Koordiantensystem eine bestimmte Linearkombination der Lösungen Δx_j deaktiviert:

$$\lambda_p = 0 \Rightarrow \lambda_p \cdot \Delta x'_p = \langle v_p \Delta x \rangle = v_{p1} \Delta x_1 + \dots + v_{pn} \Delta x_n = 0$$

Als eine Folge des Nullsetzens eines Singulärwerts wird der Rang des linearen Systems (42) reduziert, bei Anullierung nur des kleinsten Singulärwerts λ_p z.B. von p auf $q = p - 1$. Zudem enthält die Lösung für die Δx nun einen frei wählbaren Anteil $V_0 \cdot \eta$ oder $\sum_{i=p}^n \eta_i v_i$ (vgl. Glg. 46, 47, 48):

$$\Delta x = V_q \Lambda_q^{-1} \tilde{U}_q \Delta b_q + V_0 \cdot \eta$$

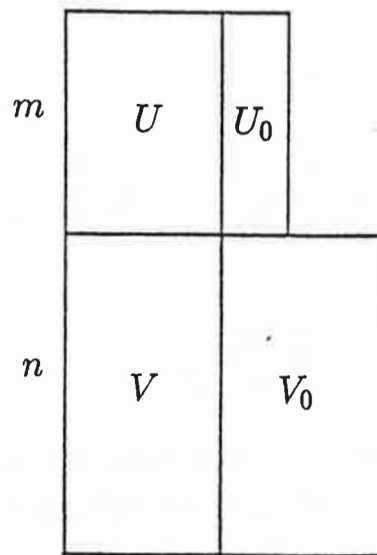
oder

$$\Delta x = \sum_{i=1}^q \frac{\tilde{u}_i \Delta b}{\lambda_i} v_i + \sum_{i=p}^n \eta_i v_i \quad (52)$$

Somit wird das formal überbestimmte System in ein unterbestimmtes System übergeführt. Es muß jedoch angemerkt werden, daß dabei gleichzeitig ein Teil der Parameteränderungen nach wie vor überbestimmt ist, d.h. der effektive (und nicht der formale) Rang der Koeffizientenmatrix ist kleiner als das Minimum der Parameteranzahl und der Kenngrößenanzahl (s. Abb. 55). Für solch ein System existieren unendlich viele Näherungslösungen im Sinne der kleinsten Quadrate der Residuen. Diejenige dieser Lösungen hingegen, die die kleinste Euklidische Norm des Lösungsvektors aufweist, ist eindeutig festgelegt. Sie wird für $\eta = O_{(n-q) \times 1}$ erzielt, denn (s. Matsu'ura und Hirata, 1982; Lawson und Hanson, 1974):

$$|\Delta x|^2 = \Delta x \Delta \tilde{x} \Leftrightarrow |\Delta x|^2 = \left| \Lambda_q^{-1} \tilde{U}_q \Delta b_q \right|^2 + |\eta|^2 \quad (53)$$

Die Lösung mit minimaler Norm wird hier als die beste Näherungslösung für das System betrachtet. Dies ist insbesondere deshalb sinnvoll, weil die zur Erklärung der glazialen



"... The relation of n to m , however, remains undecided and we may have the three sub-cases

$$n < m, \quad n = m, \quad n > m$$

Irrespective of this relation, a system of this kind is simultaneously over-determined and under-determined because in some dimensions we have given too much, in some others too little. ..." (Lanczos, 1961)

Abbildung 55: Klassifizierende Darstellung eines linearen Systems für den Fall, daß der effektive Rang der Koeffizientenmatrix kleiner als die Anzahl n der gesuchten Parameteränderungen sowie kleiner als die Anzahl m der zur Anpassung herangezogenen Kenngrößen ist (nach Lanczos, 1961).

pCO₂-Verminderung vorgeschlagenen Einzelhypothesen auf beträchtlichen, teils unrealistisch stark erscheinenden Eingriffen in den Kohlenstoffkreislauf beruhen. Eine möglichst geringe Änderung der Parameter des Systems zur Erzielung der in den geologischen Daten dokumentierten Kenngrößenänderungen wird deshalb favorisiert.

Die Anullierung kleiner Singulärwerte bzw. die Rangreduktion des ursprünglichen Systems hat zwei wichtige Konsequenzen. Die Anpassung an die beobachteten Daten wird schlechter, da nicht mehr die Anteile aller Parameteränderungen zu den modellierten Kenngrößenabweichungen beitragen. Zudem können die einzelnen Parameter nicht mehr alle gleichzeitig individuell aufgelöst werden, sondern für zwei oder mehr Parameteränderungen können allenfalls noch Aussagen über Änderungen von entsprechenden Li-

Die Auflösung der Parameter kann auf einfache Weise durch die Auflösungsmatrix S der Parameteränderungen überprüft werden (Wiggins, 1972; Wunsch, 1989):

$$S = V\tilde{V} \quad (54)$$

Im überbestimmten Fall gilt $S = I_p$. Falls ein oder mehrere Singulärwerte Null gesetzt werden, d.h. der Rang des Systems reduziert wird, zeigt S Abweichungen von der Einheitsmatrix, da V nun einen oder mehrere Nullvektoren (als Spaltenvektoren) enthält. Somit ist V bei Rangreduktion des linearen Systems nicht mehr orthogonal. Falls die Parameteränderung Δx_l nach wie vor durch das lineare System mit reduziertem Rang sauber aufgelöst wird, ist $v_l\tilde{v}_l \approx 1$. Bei Parametern für die dies nicht gilt, lassen sich jedoch lineare Abhängigkeiten ablesen (z.B. sind die Parameteränderungen Δx_2 und Δx_3 linear abhängig, falls gilt $s_{22} \approx s_{23} \approx s_{32} \approx s_{33} \approx 0.5$).

Falls lineare Abhängigkeiten zwischen einzelnen Parameteränderungen identifiziert wurden, wurde versucht einzelne Parameter a priori aus dem System zu entfernen. Sodann wurde erneut versucht, das überbestimmte System zu lösen, das nun aufgrund des von vornherein ausgeschlossenen Parameters einen niedrigeren Rang q gegenüber p beim Ausgangssystem aufwies. Falls die Residuen danach nicht deutlich zunahmen, so war der ausgeschlossene Parameter nicht von hoher Bedeutung für die Lösung.

Als Kriterium für die Güte der Anpassung wurde das Verhältnis der Beträge der Residuen zu den Fehlerbereichen der Beobachtungsdaten herangezogen. Dieses Verhältnis wurde für jede Kenngröße getrennt sowie für alle Kenngrößen zusammen gebildet. Falls das über alle Kenngrößen und Zeitpunkte gemittelte Verhältnis für alle Kenngrößen kleiner als 1.0 war, so wurde die Anpassung als befriedigend betrachtet. Die Rangreduktion des ursprünglichen Systems durch kumulatives Nullsetzen von Singulärwerten wurde solange fortgesetzt, als dieses Verhältnis kleiner als 1.0 blieb.

7.2 Ergebnisse und Diskussion

Die Lösung des linearen Systems für die Anpassung des linearen Modells an die Tracer-Verteilungen zeigte erst nach einer Rangreduktion von ursprünglich $p=9$ auf $q=p-3=6$ physikalisch bzw. geochemisch sinnvolle Größenordnungen für die resultierenden Parameteränderungen. Andernfalls stellten sich unsinnige Ergebnisse ein, die die Folge der hohen

Sensitivität der Lösung gegenüber Fehlern in den Beobachtungsdaten waren. Selbst bei einer Reduktion des Rangs um 2 Stufen traten in den Ergebnissen für die Änderung der Meeresoberflächentemperatur (zur Beeinflussung der CO_2 -Löslichkeit) positive Änderungen bis +20 K und für den Produktivitätsfaktor in polaren und subpolaren Breiten Werte bis zu einer zwanzigfachen Erhöhung gegenüber dem Kontrollzustand bzw. interglazialen Zustand auf. Bei einer weiteren Rangreduktion wurden schließlich bei Rang $q=p-5=4$ die über alle Kurven gemittelten Abweichungen des Modells von den Beobachtungen relativ zu den Fehlern der Beobachtungen größer als 1.0.

Bei einer Rangreduktion um 4 Stufen auf Rang $q=p-4=5$ zeigte die Kurve für die Meeresoberflächentemperatur gegenüber der Lösung für Rangreduktion 3 eine plausibler erscheinende durchgehende Abnahme während des gesamten Glazials um ca. -1 K. Deshalb wurde das entsprechende Ergebnis für Rang $q=p-4=5$ als Grundlage für die weiteren Untersuchungen verwendet.

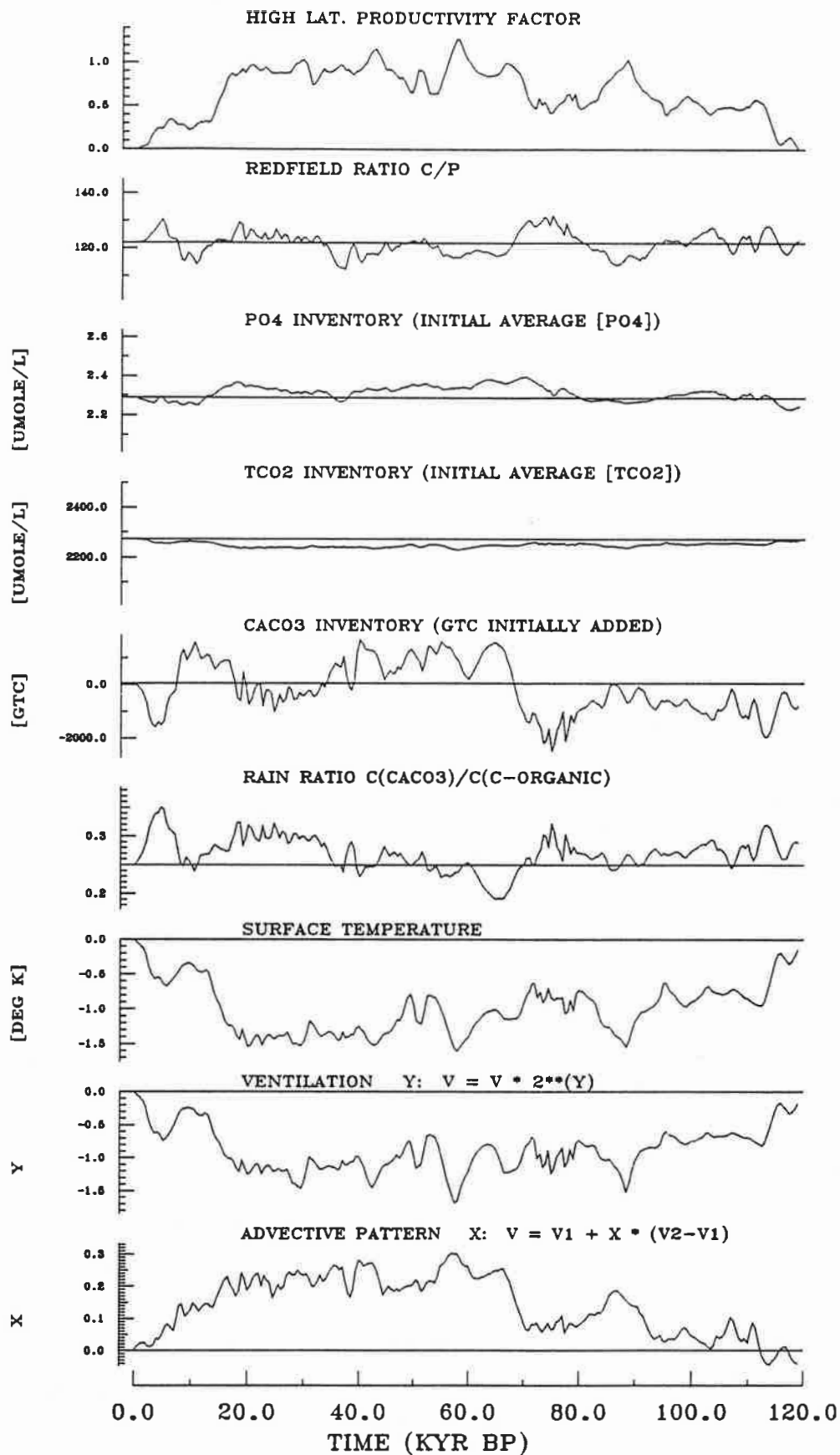
In Abb. 56 sind die Parameterschätzungen für den Fall der Anullierung von 4 Singulärwerten, d.h. Rang $q=p-4=5$ wiedergegeben. Abb. 57 und 58 zeigen die zu dieser Schätzung gehörende Anpassung an die aus Eis- und Sedimentkerndaten zusammengestellten Kurven. Während ein Teil der Kurven noch recht gut reproduziert werden kann (atmosphärischer pCO_2 , $\Delta\delta^{13}\text{C}_{\text{Paz}}$ (Uvigerina), $\Delta\delta^{13}\text{C}_{\text{Atl}}$ (Cibicidoides), $\Delta^{13}\text{C}_{\text{bent/Atl-Paz}}$ (Cibicidoides) und die Lysoklinientiefen mit Ausnahme des Nordwestatlantiks) werden die anderen Tracer weniger befriedigend wiedergegeben. Insbesondere die Anpassung des Calcitlysoklinenniveaus im westlichen Nordatlantik wird unbefriedigend reproduziert. Dabei muß angemerkt werden, daß die entsprechende beobachtete Kurve erhebliche Fehlerbereiche aufweist. Auch bei den meisten anderen Anpassungsversuchen, die durchgeführt wurden (und hier teilweise nicht dargestellt werden) wurde diese Lysoklinientiefenzeitreihe am schlechtesten von allen Sedimentkurven reproduziert (vgl. Tab. 10), was auf einen potentiellen systematischen Fehler bei Ermittlung dieser Kurve aus Meßdaten hinweist. Die vergleichsweise schlechte Reproduktion der atlantischen $\delta^{13}\text{C}_{\text{bent/Atl1-Atl2}}$ -Differenzkurve im frühen Abschnitt des betrachteten Zeitintervalls deutet an, daß detailliertere regionale Änderungen in der Zirkulation des Nordatlantiks hier modellmäßig nicht aufgelöst werden können. Ein weiterer Problempunkt ist das Absinken des Gesamtkohlenstoffgehalts (Abb. 56), der im Fall eines Eintrags organischen Kohlenstoffs von den Schelfgebieten her ansteigen müßte.

| Kenngröße | Rang = 9 | Rang = 5 | Rang = 4 | Rang = 4 | Rang = 5 |
|--|----------|----------|----------|-------------------------|----------------|
| | | | | interner Stoffumsatz | Stoffinventare |
| atmosph. pCO ₂ | 0.187 | 0.552 | 0.479 | 0.635 | 0.567 |
| $\Delta\delta^{13}C_{Paz}$ (Uvi.) | 0.354 | 1.058 | 1.417 | 1.029 | 0.734 |
| $\Delta\delta^{13}C_{Paz}$ (Cib.) | 0.416 | 1.217 | 1.650 | 1.097 | 1.282 |
| $\Delta\delta^{13}C_{Atl}$ (Uvi.) | 0.936 | 1.123 | 1.228 | 1.105 | 0.967 |
| $\Delta\delta^{13}C_{Atl}$ (Cib.) | 0.831 | 0.777 | 0.763 | 0.846 | 0.899 |
| $\delta^{13}C_{bent/Atl-Paz}$ (Uvi.) | 0.894 | 1.154 | 1.035 | 1.415 | 1.157 |
| $\delta^{13}C_{bent/Atl-Paz}$ (Cib.) | 0.665 | 0.728 | 0.696 | 0.629 | 0.733 |
| $\delta^{13}C_{bent/Atl1-Atl2}$ (Cib.) | 0.445 | 1.220 | 1.308 | 1.221 | 1.243 |
| Lysoklinentiefe Indik | 0.084 | 0.192 | 0.619 | 0.265 | 0.289 |
| Lysoklinentiefe Pazifik | 0.451 | 0.377 | 0.716 | 0.589 | 0.395 |
| Lysoklinentiefe NW-Atl. | 0.851 | 2.033 | 2.225 | 1.947 | 1.958 |
| Lysoklinentiefe NE-Atl. | 0.350 | 0.809 | 1.006 | 1.329 | 0.654 |
| zusammen | 0.539 | 0.937 | 1.095 | 1.009 | 0.907 |

Tabelle 10: Verhältnisse der Residuen zwischen modellierten und beobachteten Kenngrößenänderungen zu den Fehlern der Beobachtungsdaten.

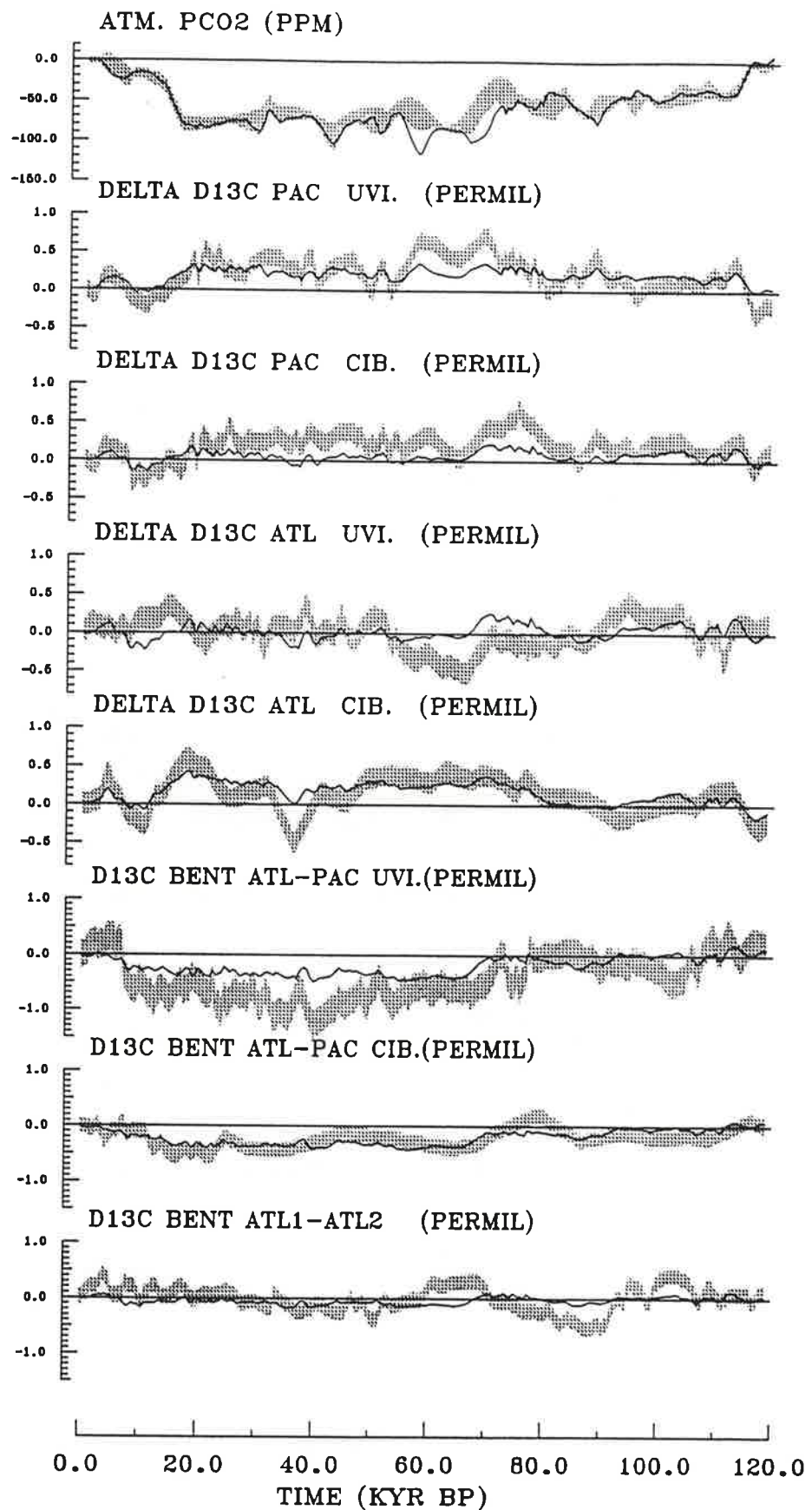
Ein Blick auf die Auflösungsmatrix der Parameter (Abb. 59) zeigt, daß bei einer Reihe von Parameteränderungen nur mehr Linearkombinationen aufgelöst werden können. Die Kurven für die Parameteränderungen lassen jedoch die Vermutung zu, daß die in der Auflösungsmatrix dokumentierten Abhängigkeiten noch nicht sämtliche linearen Zusammenhänge aufzeigen, die das System enthält. So treten zum Beispiel bei den beiden Parameteränderungen des CaCO₃-Haushalts in Abb. 56 symmetrische Muster auf, die auf eine schlechte Trennung dieser Größen hinweisen. In der Ausflösungsmatrix erscheinen diese beiden Parameteränderungen hingegen noch als gut aufgelöst (Abb. 59). Man könnte an dieser Stelle die Analyse abbrechen und die Lösung der Aufgabenstellung der Anpassung als gescheitert betrachten, da weder die ermittelten Parameterschätzungen noch die Reproduktion der Paläoklimameßdaten befriedigend ausfallen.

Es wurde hier dennoch versucht, die in dem linearen System enthaltene Information zugänglich zu machen. Zunächst einmal sind die bei einer Rangreduktion um 4 Stufen resultierenden Parameteränderungen durchaus plausibel, wenn man vorläufig von den



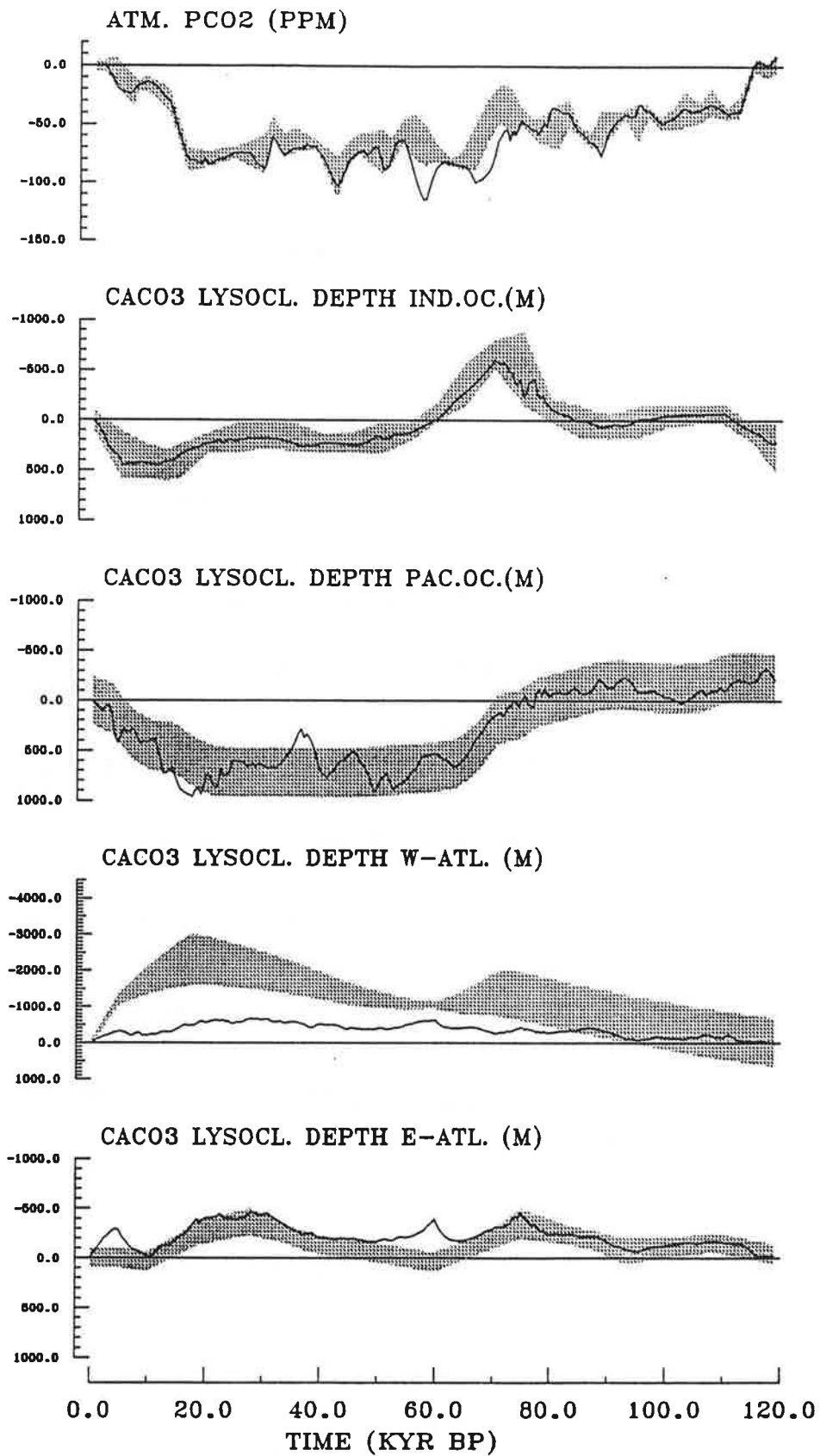
TOL=4 A

Abbildung 56: Parameterschätzung 0–120 kyr BP bei Berücksichtigung aller 9 Parameter, jedoch Anullierung von 4 Singulärwerten.



TOL=4 A

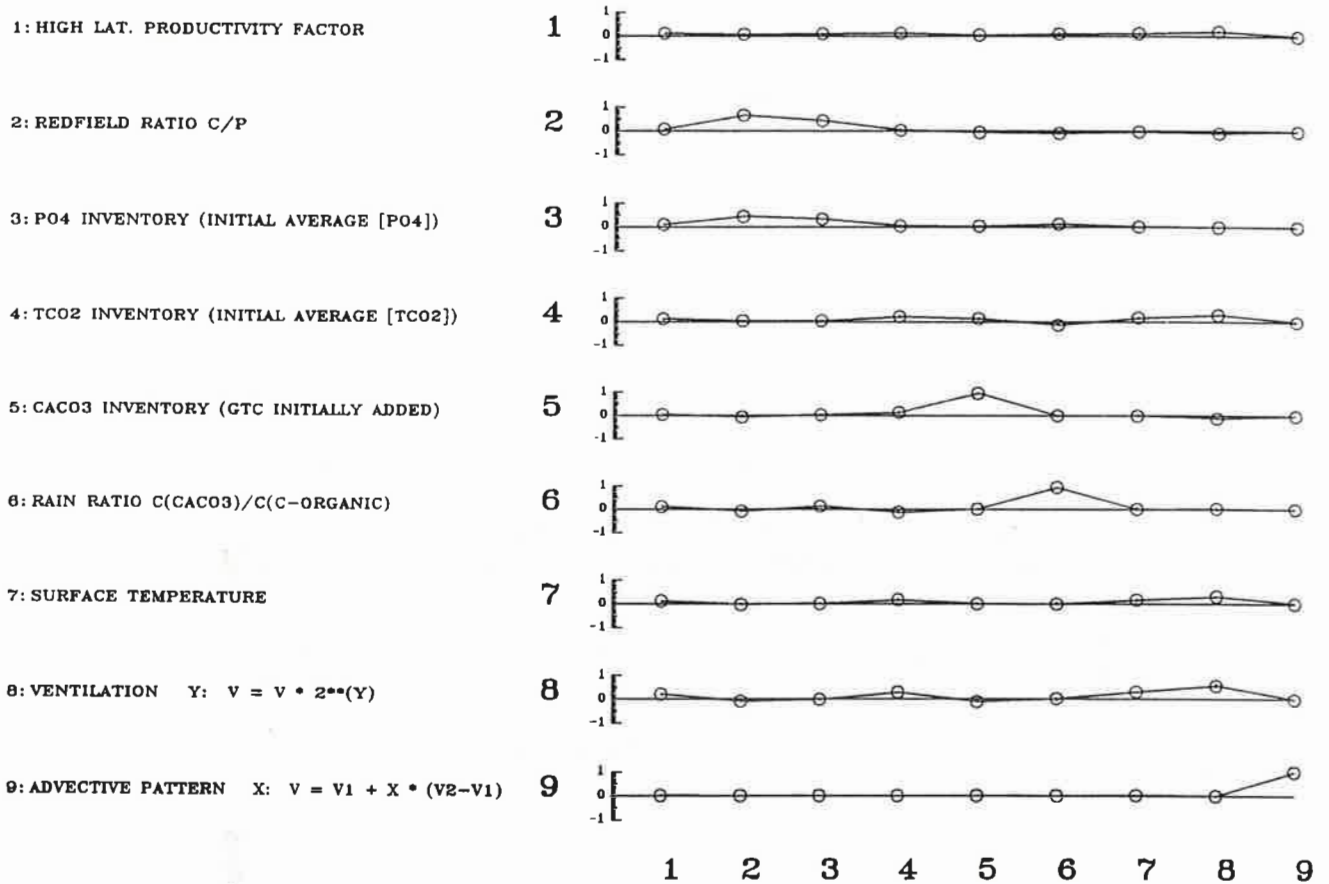
Abbildung 57: Anpassung des Modells an Eis- und Sedimentkerndaten ($p\text{CO}_2$, $\Delta\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{13}\text{C}$) im Intervall 0–120 kyr bei Anullierung von 4 Singulärwerten. (Schattiert: geschätzter Fehler der Beobachtungen)



TOL=4 A

Abbildung 58: Anpassung des Modells an Eis- und Sedimentkerndaten (pCO_2 , Calcitlysokline) im Intervall 0–120 kyr bei Anullierung von 4 Singulärwerten. (Schattiert: geschätzter Fehler der Beobachtungen)

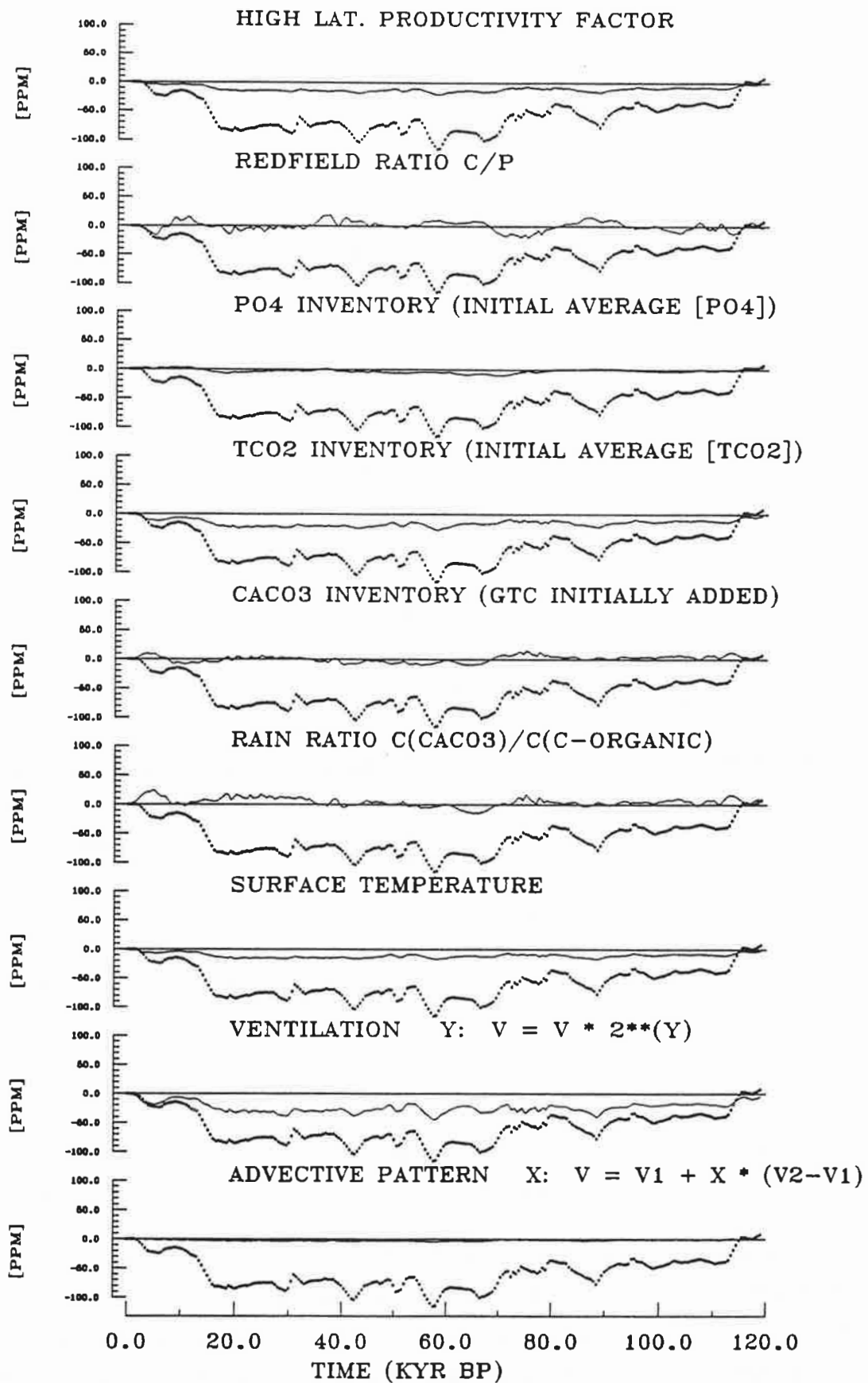
RESOLUTION MATRIX - PARAMETERS



TOL=4 A

Abbildung 59: Auflösungsmatrix für die Parameter bei Berücksichtigung aller Parameter, jedoch Anullierung von 4 Singulärwerten.

CaCO₃-Parametern Rain-Ratio und CaCO₃-Inventar absieht: die leichte Abnahme der Oberflächentemperatur, die Abnahme der Ozeanventilation, die leichte Verschiebung des advektiven Schemas (leichte Angleichung von Atlantik und Pazifik aneinander), sowie die leichten Variationen in den Nährstoffparametern Redfield-Ratio und PO₄-Inventar. Ebenso die Erhöhung des Produktivitätsfaktors in höheren Breiten liegt noch im Rahmen des Möglichen (die Erhöhung um 1 entspricht der halben Anomalie des Sensitivitätsexperiments zum polaren Nährstoffscenario). Die in Abb. 60 dargestellten Anteile



TOL=4 A

Abbildung 60: Beiträge einzelner Parameter zur pCO₂-Erniedrigung bei Berücksichtigung aller Parameter, jedoch Anullierung von 4 Singulärwerten. (Die dicke gepunktete Linie gibt die Gesamt-pCO₂-Veränderung aufgrund aller Parameter zusammen an.)

jeder einzelnen Parameteränderung zu der gesamten resultierenden $p\text{CO}_2$ -Reduktion in der Atmosphäre zeigt, daß prinzipiell ein Zusammenwirken vieler – nicht übermäßig starker Parameteränderungen – die CO_2 -Verminderung hervorrufen kann. Dabei fällt die Änderung der Ozeanventilation hier etwas aus dem Rahmen. Sie ist durchaus beträchtlich und trägt den größten Teil zur modellierten CO_2 -Abnahme bei (Abb. 60). Die Verschiebung des advektiven Musters hingegen führt keine deutliche Verminderung des modellierten atmosphärischen CO_2 -Gehalts herbei.

Anhand der Auflösungsmatrix für die Parameter (Abb. 59) wurde nun versucht, das System weiter zu vereinfachen. Diese Matrix zeigt, daß die Produktionserhöhung in hohen Breiten nicht mehr aufgelöst ist. Diese Parameteränderung hängt nahezu von all den übrigen ab. Eine vernünftige Aussage über diesen Parameter ist deshalb hier ausgeschlossen und er wurde für die weitere Analyse nicht mehr betrachtet.

Eine deutliche lineare Abhängigkeit zeigt sich zwischen der Redfield-Ratioänderung und der PO_4 -Inventaränderung, was aus den Ergebnissen für die Einzelerperimente bereits zu erwarten war; beide Parameteränderungen erzeugen (abgesehen von geringen Differenzen bei der Lysoklinentiefe) symmetrische Muster in den entsprechenden Kenngrößenabweichungen vom Grundzustand. Eine weitere lineare Abhängigkeit zeigt sich bei den drei Parametern Gesamtkohlenstoffinventar, CO_2 -Löslichkeit (repräsentiert durch die Temperaturänderung der Oberflächenschicht) und Ventilierungsveränderung. Bereits weiter oben wurde erwähnt, daß auch die beiden CaCO_3 -Parameter (Rain-Ratio und CaCO_3 -Inventar) nicht sauber voneinander getrennt vorliegen (Abb. 56).

Somit lag es nahe, zwei verschiedene Gruppen von Parametern herauszugreifen und getrennt zu untersuchen. So wurde versucht, die Anpassung folgender zwei Teilmengen der getesteten Parameterveränderungen unabhängig voneinander ohne Anullierung von Singulärwerten durchzuführen, d.h. ohne Reduzierung des Rangs der Koeffizientenmatrix in System (42):

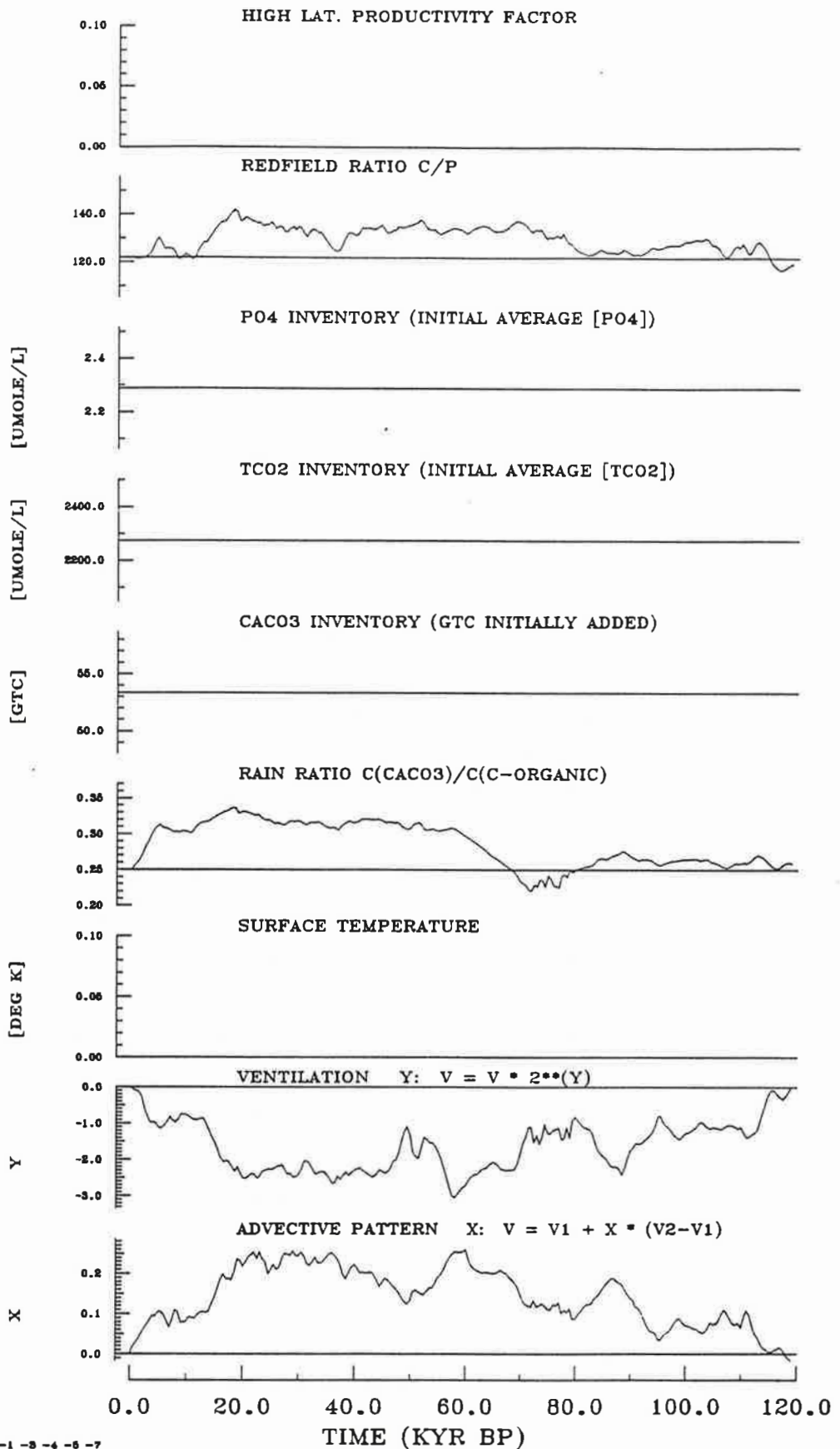
- Parameter, die den internen Stoffumsatz im Ozean beeinflussen (Redfield-Ratio, Rain-Ratio $C_{\text{CaCO}_3}:C_{\text{organisch}}$)
- Parameter, die in die geochemischen Inventare des Ozeans von außen eingreifen (PO_4 -Inventar, POC- bzw. $\sum\text{CO}_2$ -Inventar und CaCO_3 -Inventar).

Bei beiden Teilmengen wurden die Veränderungen im Bewegungsfeld des Ozeans jedoch beibehalten. Die Löslichkeitsänderung wurde nicht betrachtet, da sie von Ventilierung und Gesamtkohlenstoff nicht unabhängig ist (Abb. 59).

Das Resultat für die Anpassung des ersten Parametersatzes (bezüglich des internen Stoffumsatzes) ist in Abb. 61–65 dargestellt. Es zeigen sich bei allen untersuchten Parametern deutliche Änderungen. Die Nährstoffnutzungsrate nimmt um ca. 15 % zu (Abb. 61). Die Rain-Ratio steigt dabei gleichzeitig an und verursacht eine relative $p\text{CO}_2$ -Erhöhung im Gegensatz zu den restlichen Parametern (Abb. 65). Die Anpassung ist für den vorliegenden Fall etwas schlechter als bei der Rangreduktion auf $q=5$ (s. Abb. 62, Abb. 63 und Tab. 10).

Auch bei diesem Resultat führt die Abnahme der Ozeanventilation zu der deutlichsten CO_2 -Reduktion (Abb. 65). Die Änderung der Redfield-Ratio wirkt ebenfalls in Richtung einer Verminderung des atmosphärischen $p\text{CO}_2$'s. Die Zunahme der Rain-Ratio, und damit der biogenen CaCO_3 -Produktion ist zwar mit erhöhten Akkumulationsraten kalkhaltiger Substanz während der Eiszeit (Broecker und Peng, 1982) vereinbar, widerspricht aber der Vorstellung einer Abnahme der Rain-Ratio bei einer Abnahme der Meerwassertemperatur während der Eiszeit: bei niedrigen Temperaturen (z.B. Antarktischer Wasserring) werden niedrige CaCO_3 -Produktionsraten beobachtet. Der Vollständigkeit halber ist in Abb. 64 die Auflösungsmatrix der Parameteränderungen für eine ausschließliche Betrachtung des internen, ozeanischen Stoffumsatzes beigefügt. Unabhängig von den konkreten, ursächlichen Mechanismen sind die Resultate hier vereinbar damit, daß während der Eiszeit abgesehen von der Löslichkeitspumpe (mit einem vermutlich sekundären Effekt auf den atmosphärischen CO_2 -Gehalt; Broecker und Peng, 1987b) sowohl die POC-Produktion, als auch die CaCO_3 -Produktion, sowie das Bewegungsfeld des Ozeans modifiziert waren. Es zeigt sich, daß die Ozeanströmungen gegenüber heute verlangsamt waren und daß die Nährstoff- und die CaCO_3 -Inventare der Tiefsee wahrscheinlich höher waren als bei Inter-glazialbedingungen.

Die Anpassung bei Verwendung derjenigen Parameter, die in das chemische Inventar des Ozeans eingreifen (entsprechend dem PO_4 -Inventarmodell, der Denitrifizierungshypothese und dem "coral reef"-Modell) (Abb. 66–70), zeigt bei optimaler Anpassung an die Eis- und Sedimentkerndaten bei den Parameteränderungen des Bewegungsfelds im Ozean ein nahezu unverändertes Bild. Nach wie vor werden eine starke Ventilationsabnahme und eine mäßige Verschiebung des advektiven Musters angezeigt (Abb. 66). Auch hier liefert



TOL=0 A -1 -3 -4 -5 -7

Abbildung 61: Parameterschätzung 0-120 kyr BP für den Fall des internen Stoffumsatzes.

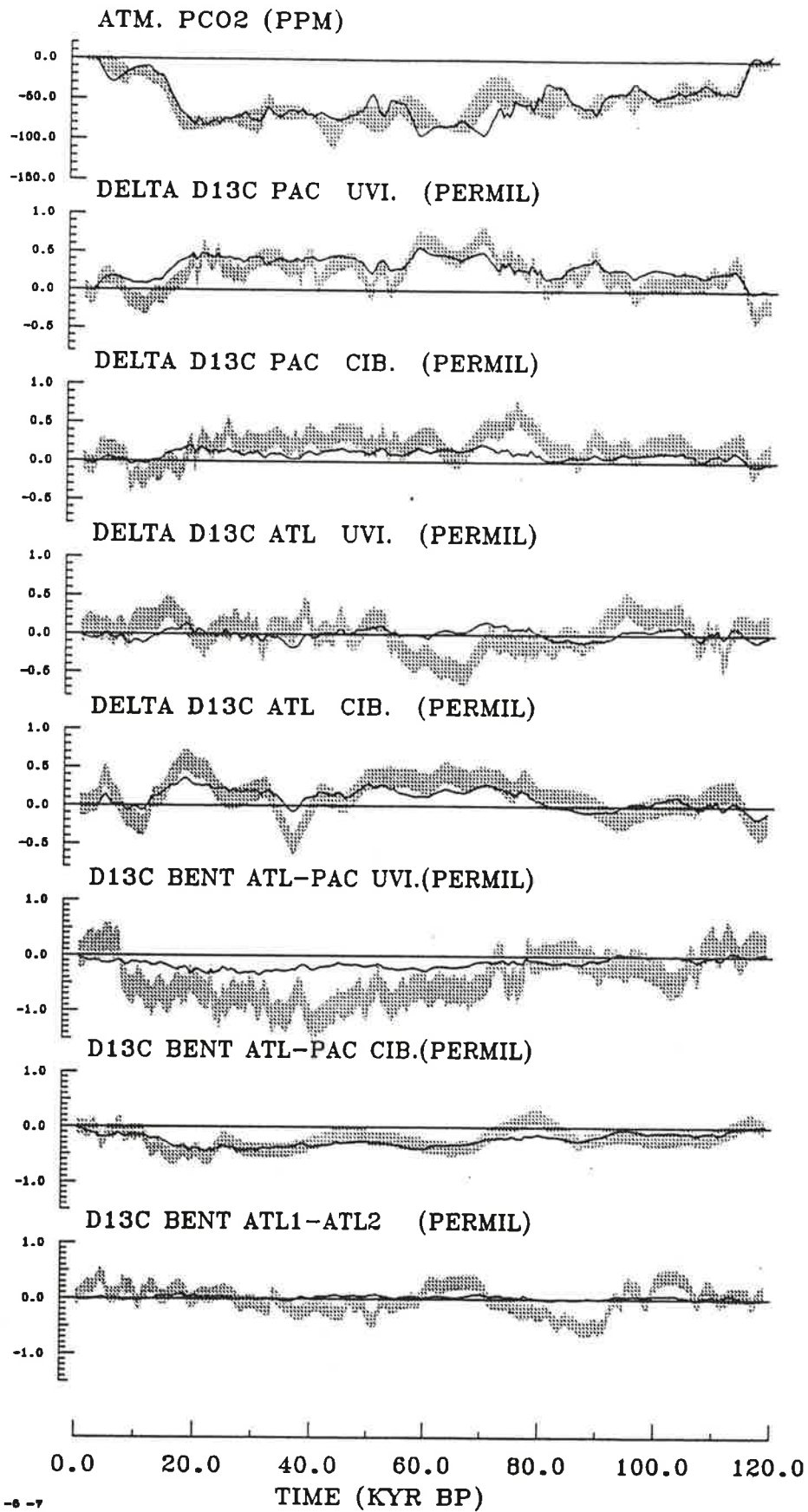


Abbildung 62: Anpassung des Modells an Eis- und Sedimentkerndaten ($p\text{CO}_2$, $\Delta\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{13}\text{C}$) im Intervall 0–120 kyr für den Fall des internen Stoffumsatzes. (Schattiert: geschätzter Fehler der Beobachtungen)

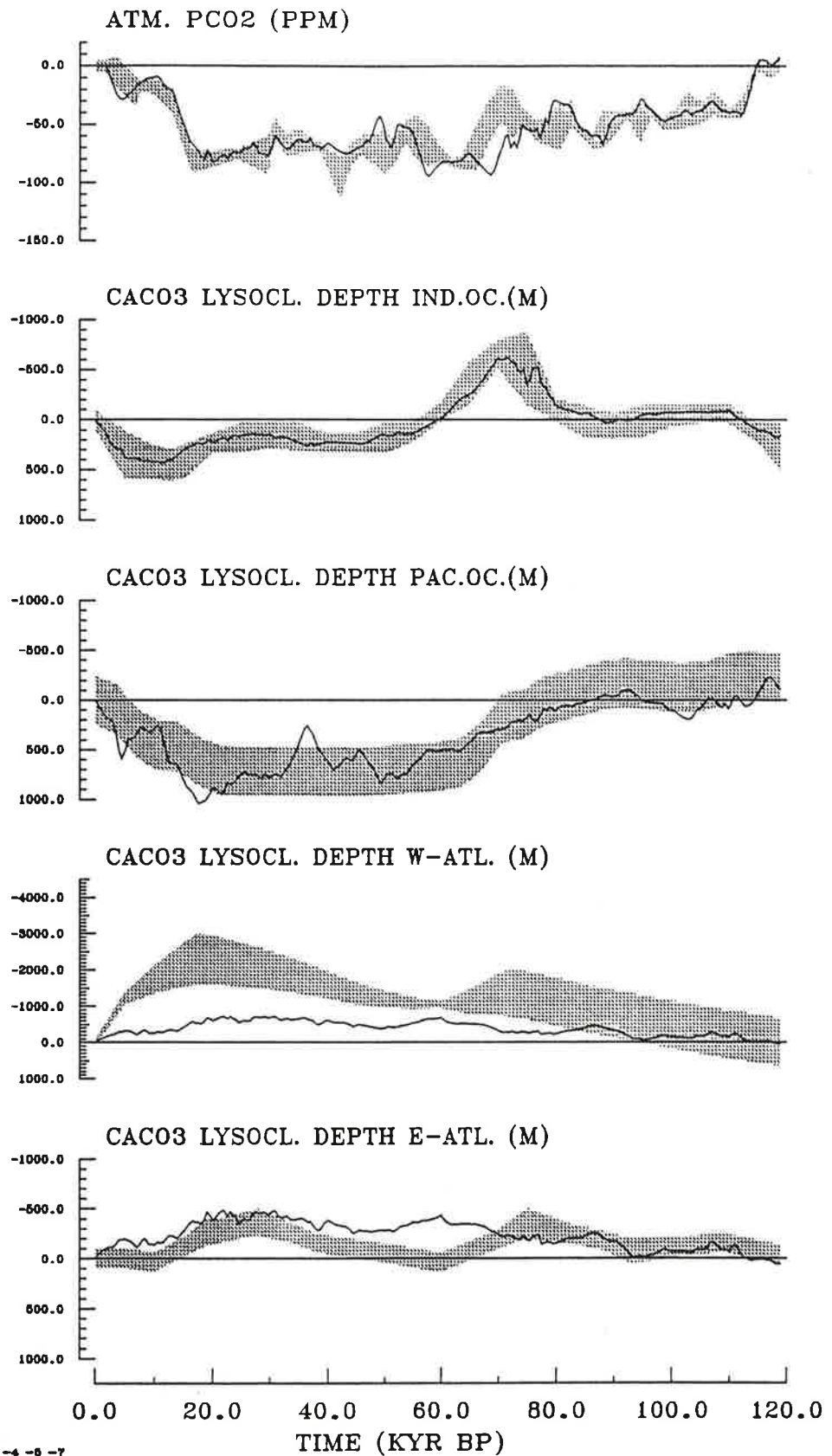
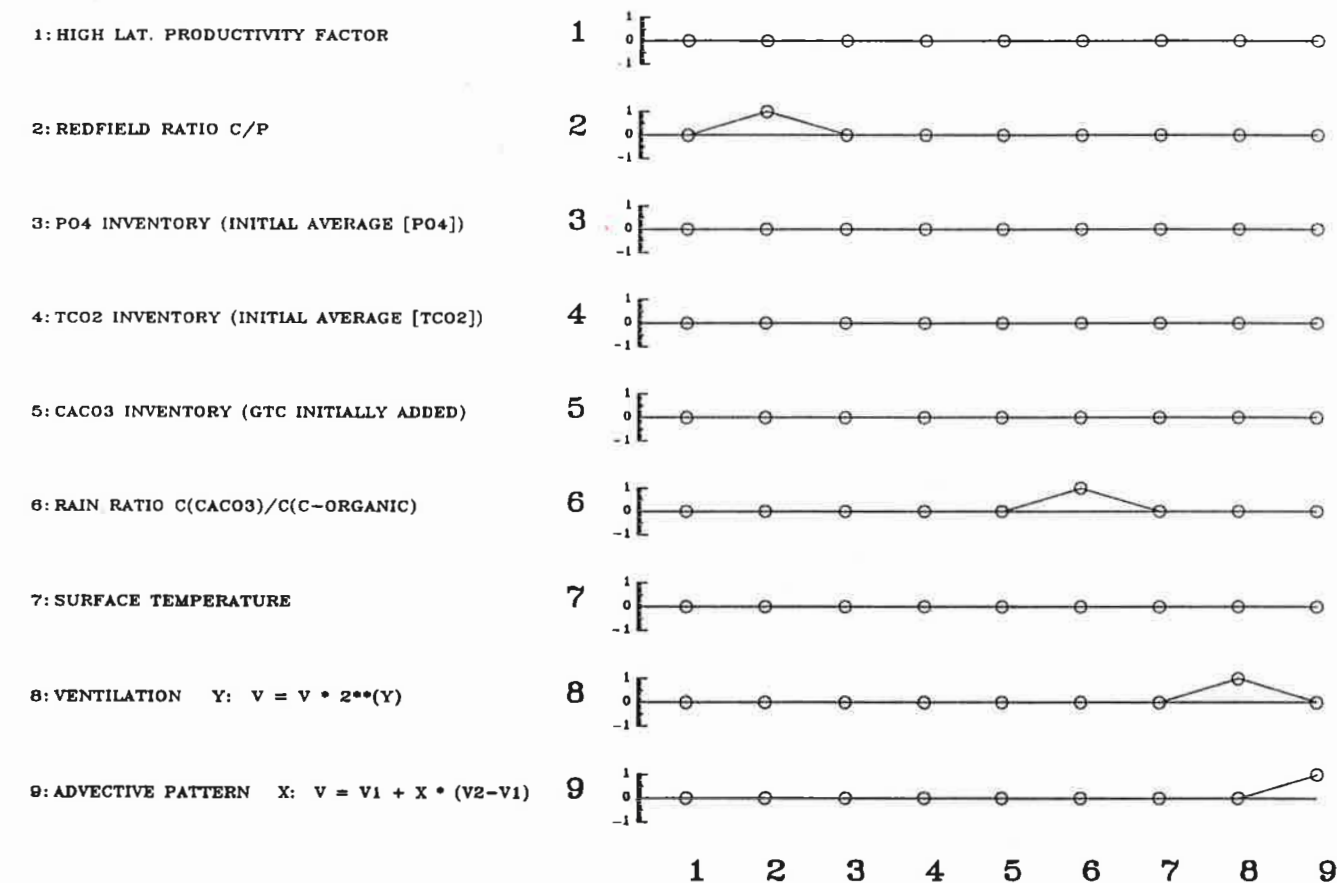


Abbildung 63: Anpassung des Modells an Eis- und Sedimentkerndaten ($p\text{CO}_2$, Calcitlysokline) im Intervall 0–120 kyr für den Fall des internen Stoffumsatzes. (Schattiert: geschätzter Fehler der Beobachtungen)

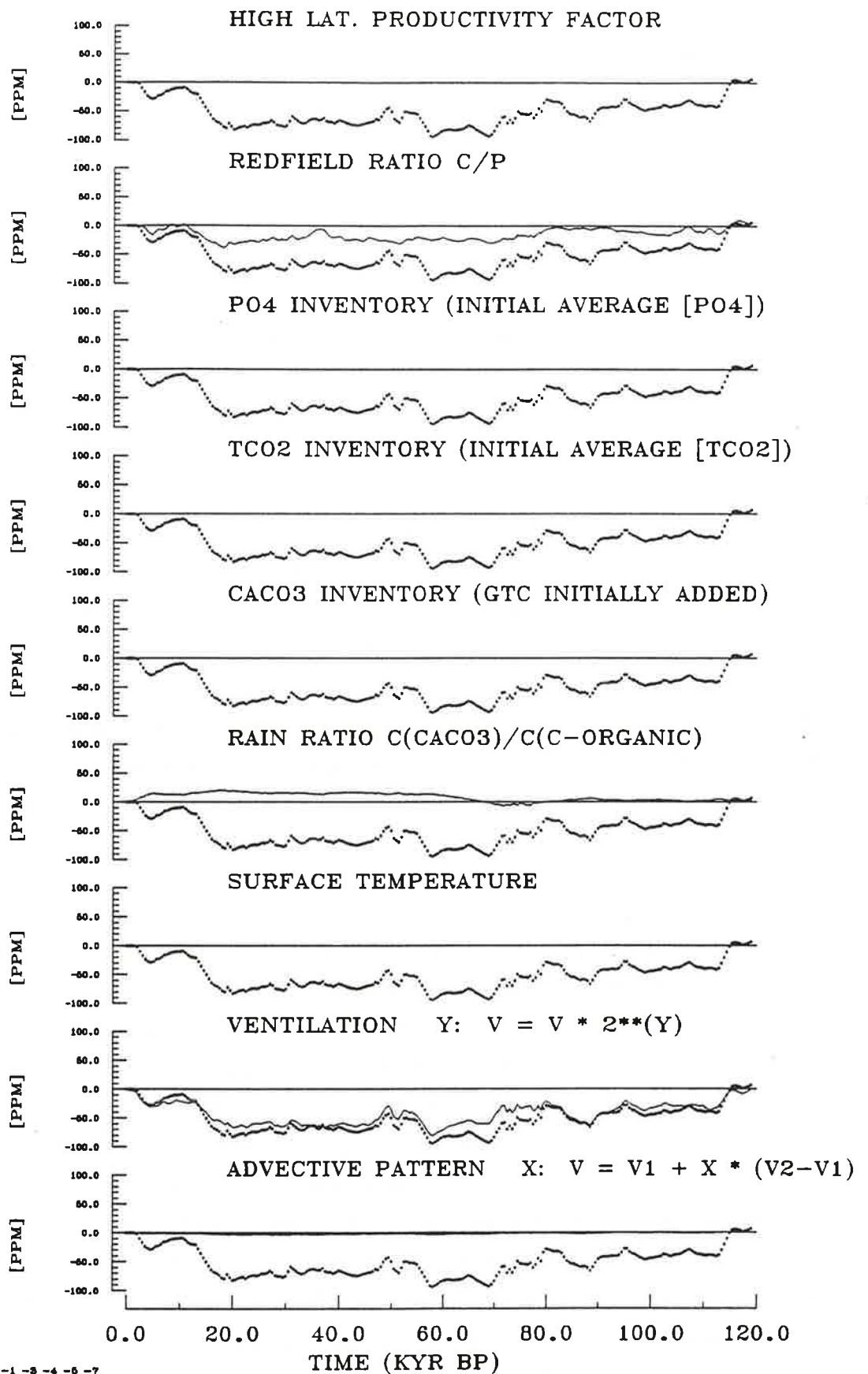
RESOLUTION MATRIX - PARAMETERS



TOL=0 A -1 -8 -4 -8 -7

Abbildung 64: Auflösungsmatrix für die Parameter für den Fall des internen Stoffumsatzes.

die Ventilationsverringerung den deutlichsten Beitrag zur Reduktion des atmosphärischen CO₂-Gehalts (Abb. 70). Die Anpassung an die gemessenen Daten ist hier geringfügig besser als bei ausschließlicher Betrachtung der internen Stoffumsatzsteuerung (Abb. 67, Abb. 68 und Tab. 10). Unbefriedigend ist hier die teilweise Abnahme des Gesamtkohlenstoffgehalts, insbesondere im Bereich um 50 kyr BP und am letzten glazialen Maximum um 18 kyr BP. Dadurch wird eine Erniedrigung des atmosphärischen CO₂-Gehalts bewirkt, die hier zunächst nicht erklärt werden kann. Sie ist ein Hinweis darauf, daß im untersuchten System möglicherweise ein bedeutenderer Parameter fehlt. In diesem Zusammenhang kann nicht



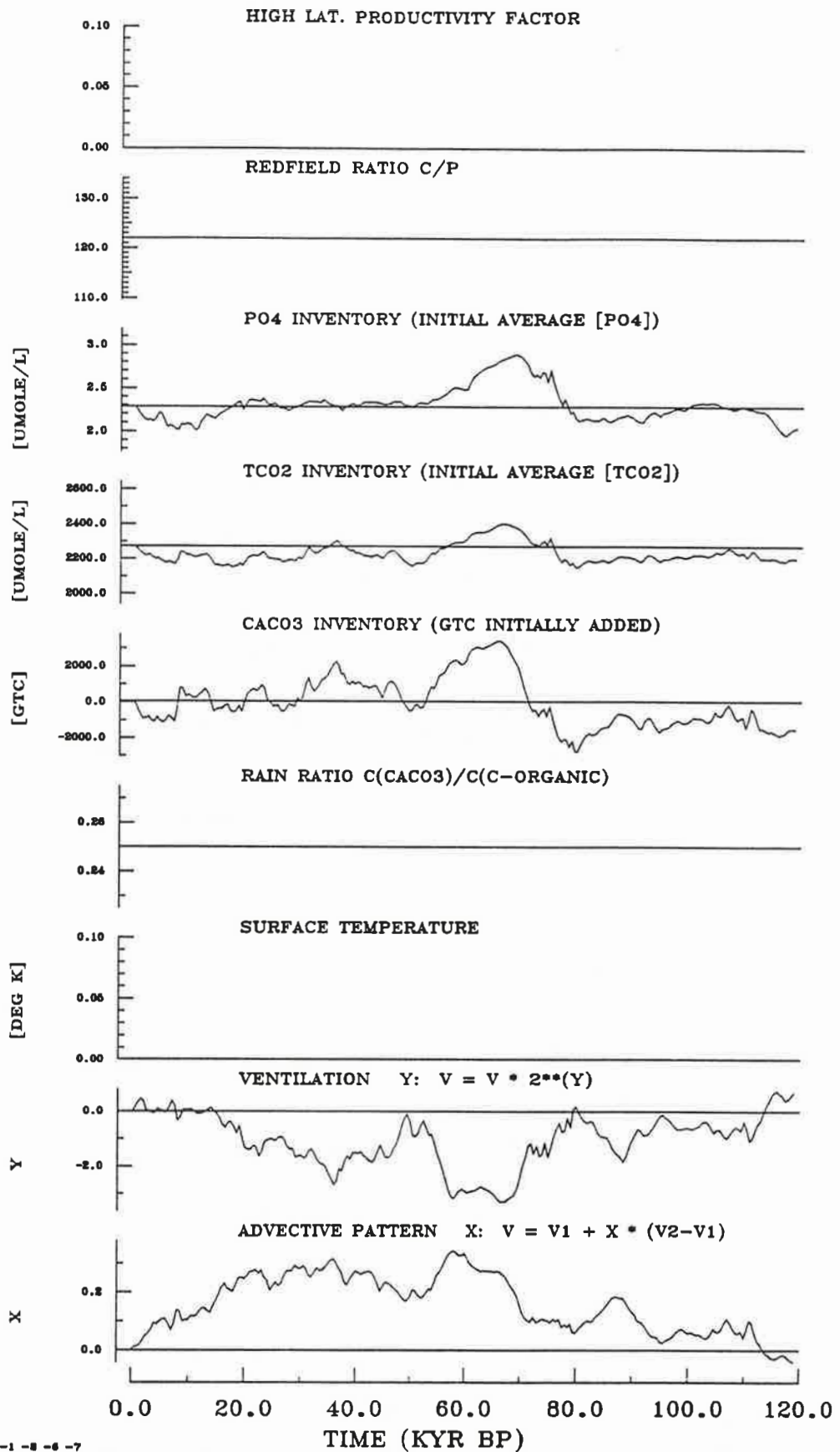
TOL=0 A -1 -3 -4 -6 -7

Abbildung 65: Beiträge einzelner Parameter zur $p\text{CO}_2$ -Erniedrigung bei ausschließlicher Berücksichtigung der internen Stoffumsatzparameter. (Die dicke gepunktete Linie gibt die Gesamt- $p\text{CO}_2$ -Veränderung aufgrund aller Parameter zusammen an.)

ausgeschlossen werden, daß die terrestrische Biosphäre eine nicht zu vernachlässigende Rolle bei der glazialen CO₂-Absenkung spielt.

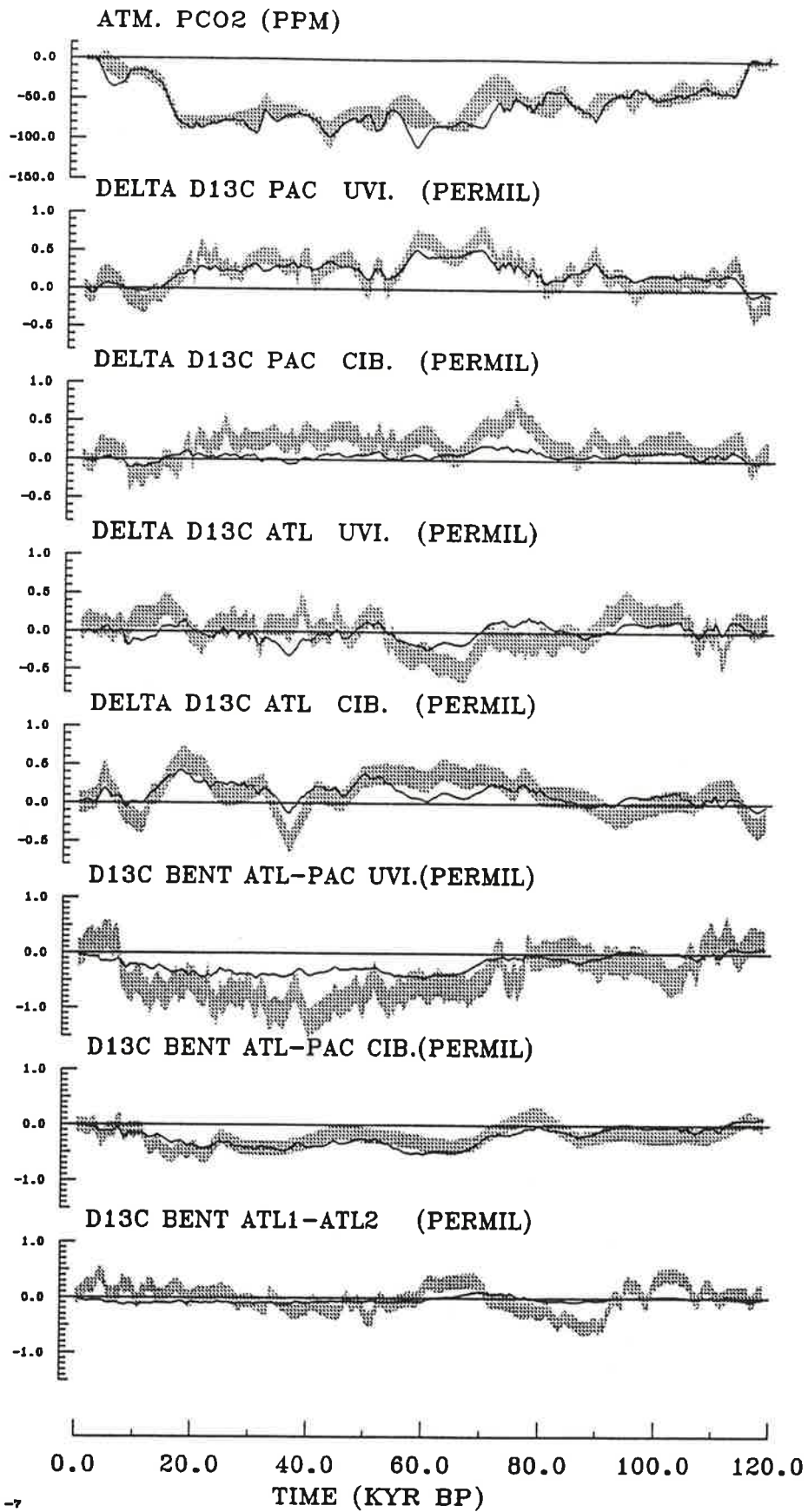
Ein ermutigender Befund ergibt sich hier – jedenfalls in qualitativer Hinsicht – für die Änderung der geochemischen Inventarparameter beim Einsetzen der Eiszeit um 70 kyr BP. Sie zeigen einen starken Anstieg, der zumindest während der Einleitung der stärksten Vereisungsphase auf einen zusätzlichen Eintrag sowohl von organischer Substanz (Nährstoffe und Kohlenstoff) als auch von Calciumcarbonatmaterial hindeutet. Diese Modifikation des Kohlenstoffkreislaufs verliert sich ab ca. 50 kyr BP für die Nährstoffe bzw. den zusätzlichen Eintrag von Kohlenstoff, während er beim CaCO₃ mit einem zweiten Zunahmemaximum zwischen 25 und 50 kyr BP länger erhalten bleibt. Das Ansteigen der Stoffinventare um 70 kyr BP ist mit den Schelf-Hypothesen vereinbar. Danach sinkt zunächst der Meeresspiegel bei einem Anwachsen der Eisschilde ab. Die Schelfsedimente liegen trocken. Festlandsabfluß und Erosion können nun sedimentiertes Material von den Flachmeergebieten in den Ozean verfrachten. Eine Verstärkung des Umschlages von Interglazial- zu Glazialbedingungen durch die geochemischen Parameter nach dem Absinken des Meeresspiegels unter das Tiefenniveau der Schelfmeere scheint somit möglich.

Insgesamt zeigt sich bei allen Anpassungsversuchen des linearen Modells, daß die Ozeanventilation hier der beherrschende Parameter für die pCO₂-Reduktion ist. Eine gesicherte Angabe zur Quantifizierung kann aber aufgrund der unterschiedlichen Resultate bei den verschiedenen Anpassungsversuchen nicht gemacht werden. Für das Absinken der Ozeanventilation, das den Bohrkernergebnissen zufolge primär den tiefen Ozean bzw. das Bodenwasser betrifft (Boyle, 1988b; Duplessy et al., 1988) kann hier folgende Interpretation vorgeschlagen werden. Im heutigen Ozean gibt es zwei grundlegende Arten der Tiefenwasserbildung. Beide Prozesse laufen nur in hohen Breiten ab (z.B. Aagaard et al., 1985) und lassen sich in ihrer Wirkung durch Betrachtung anthropogener Tracer nachweisen (z.B. Smethie et al., 1988; Heinze et al., 1990). Der eine betrifft die Konvektion im offenen Ozean, der andere die arktischen Schelfmeere. Beide Prozesse hängen stark von der Windanfachung und der Oberflächenhydrographie ab. Letztere wird in entscheidender Weise durch die Meereisbildungsrate bzw. deren jahreszeitliche Amplitude gesteuert. Bei Eisbildung kommt es zu einem Anwachsen des Oberflächensalzgehalts durch Auslecken von Salzlake aus dem entstandenen Meereis. Aufgrund der Nichtlinearität der Zustandsgleichung für Meerwasser ist bei tiefen Temperaturen (wie in den Polargebieten) der Salzgehalt



TOL=0 A -1 -8 -6 -7

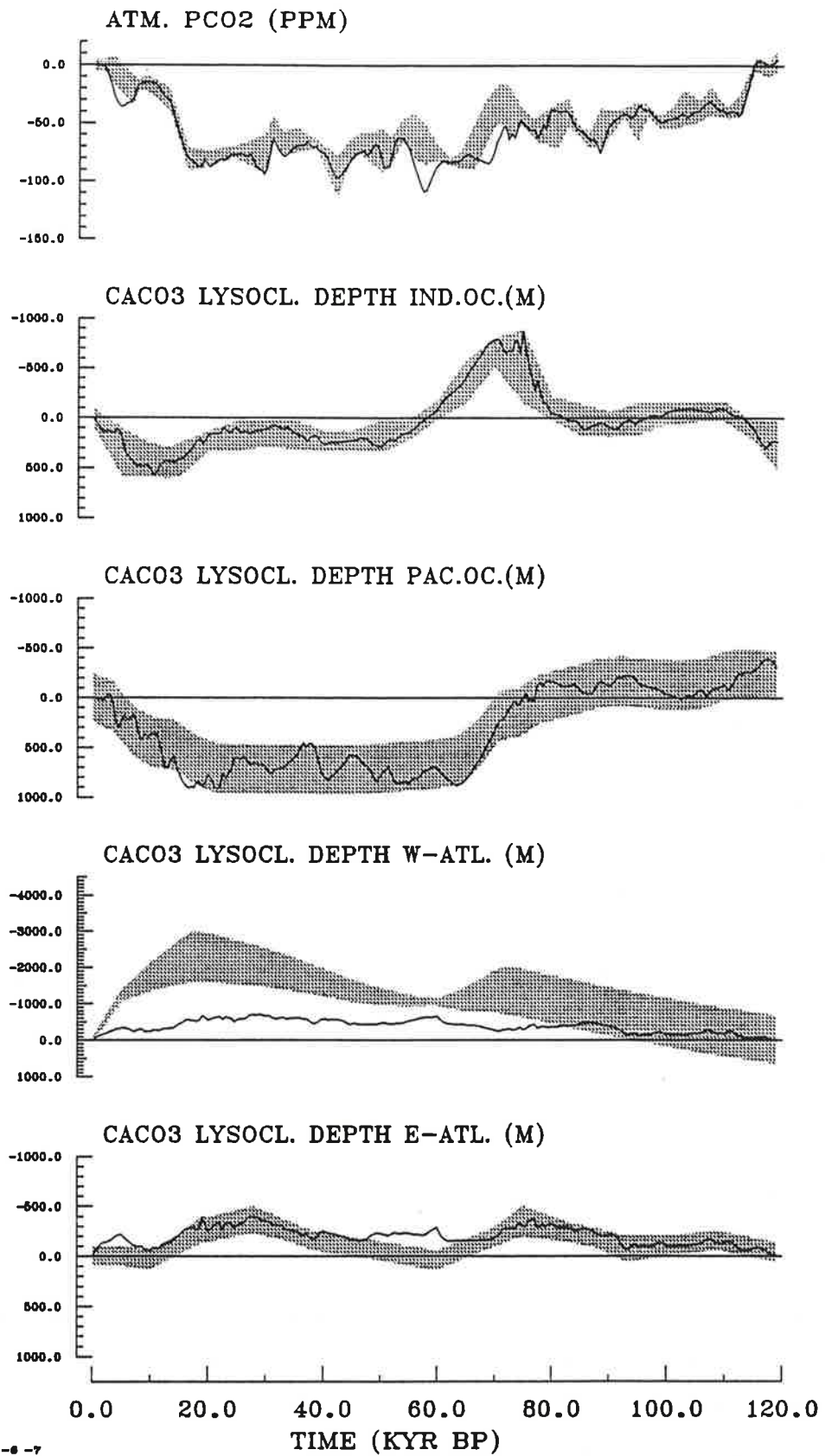
Abbildung 66: Parameterschätzung 0-120 kyr BP für den Fall einer Änderung der geochemischen Inventare.



70200 A -1 -B -C -7

Abbildung 67: Anpassung des Modells an Eis- und Sedimentkerndaten (pCO_2 , $\Delta\delta^{13}C$, $\delta^{13}C$) im Intervall 0–120 kyr für den Fall einer Änderung der geochemischen Inventare.

(Schattiert: geschätzter Fehler der Beobachtungen)

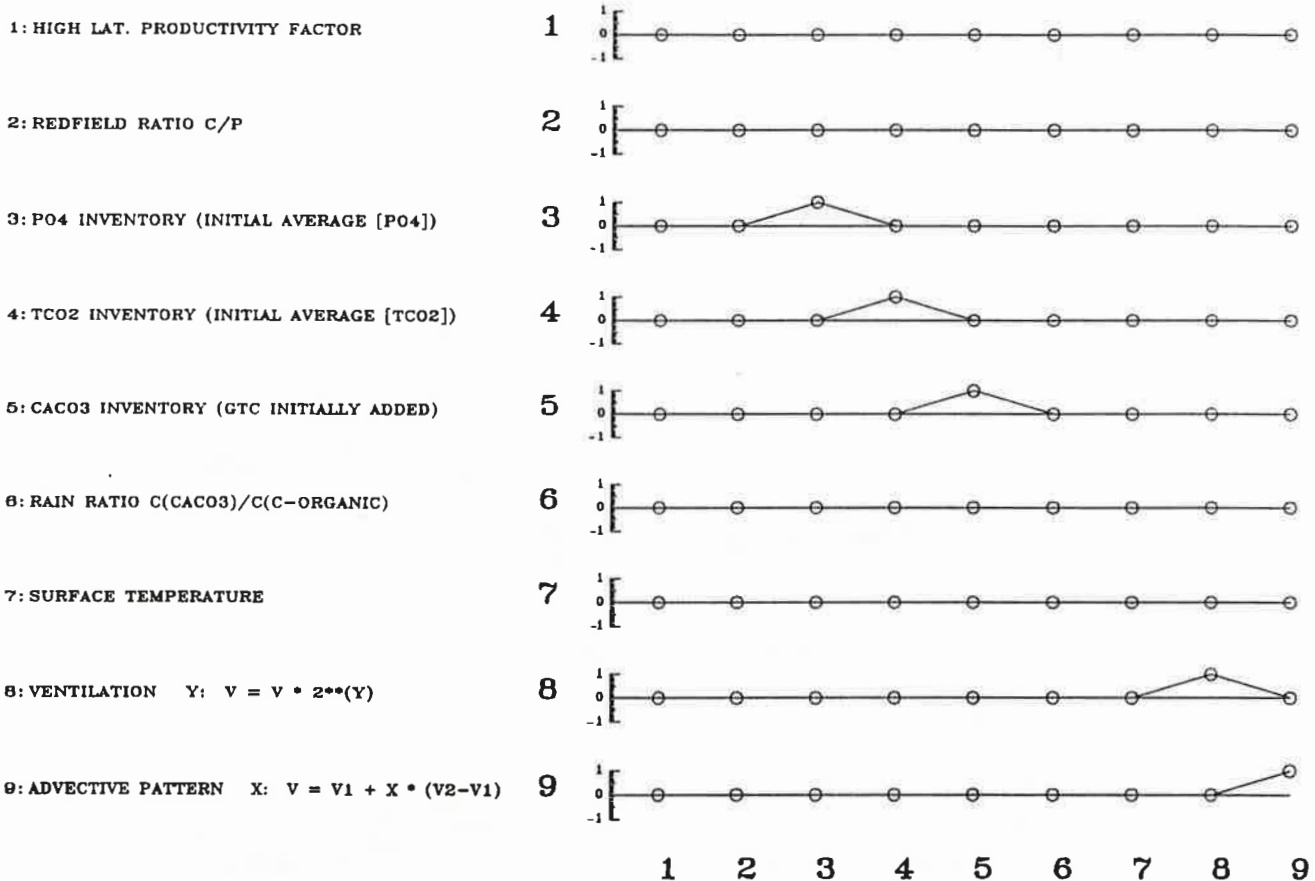


TOL=0 Δ -1 -2 -3 -7

Abbildung 68: Anpassung des Modells an Eis- und Sedimentkerndaten ($p\text{CO}_2$, Calcitlysokline) im Intervall 0–120 kyr für den Fall einer Änderung der geochemischen Inventare.

(Schattiert: geschätzter Fehler der Beobachtungen)

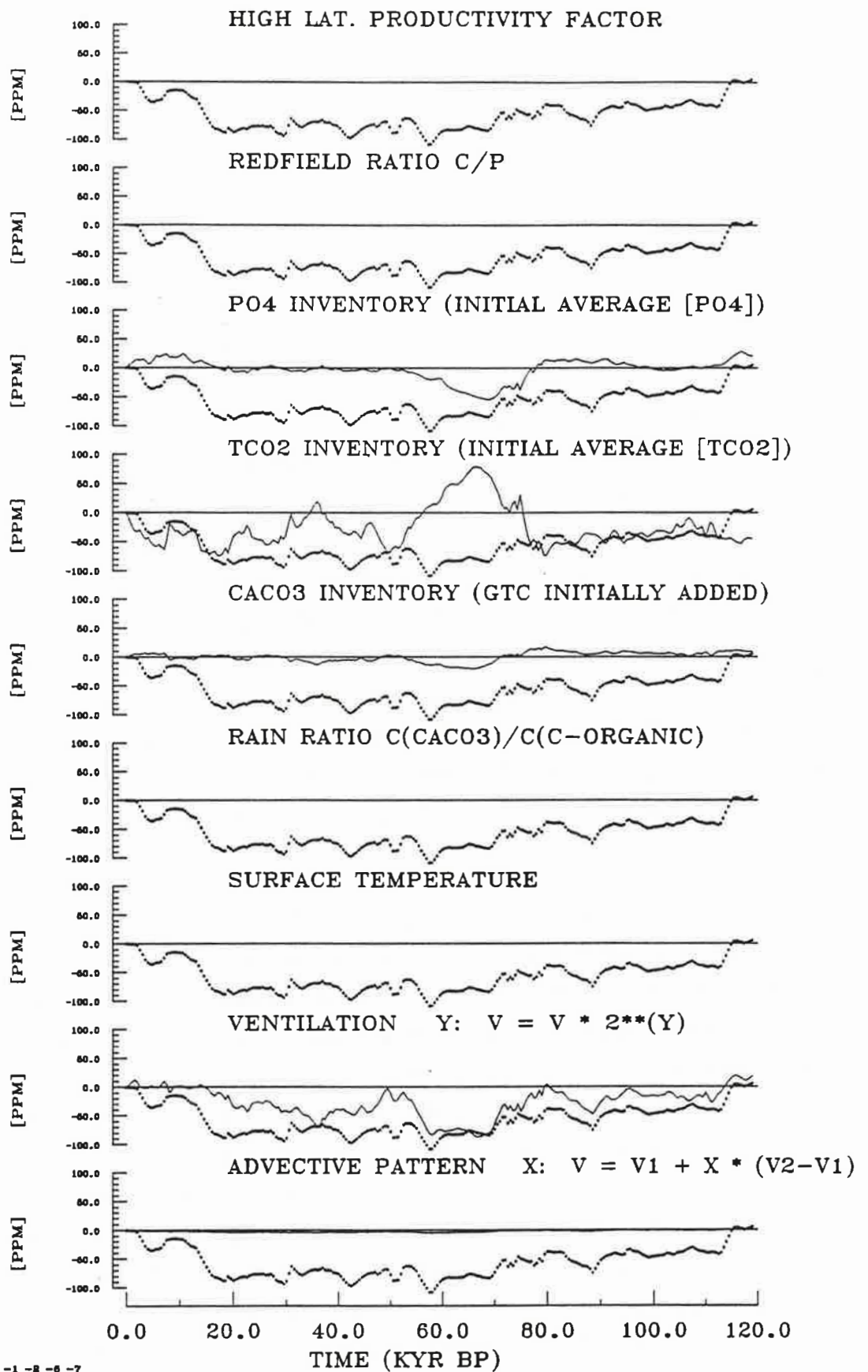
RESOLUTION MATRIX – PARAMETERS



TOL=0 A -1 -8 -8 -7

Abbildung 69: Auflösungsmatrix für die Parameter für den Fall einer Änderung der geochemischen Inventare.

die primär entscheidende Größe für Dichteänderungen des Meerwassers. Bei ausreichender Dichteerhöhung durch das Ausfrieren von Salzlauge kann es zu tieferreichender Konvektion kommen. Dieser Vorgang ist charakteristisch für die heutigen arktischen Schelfbereiche mit hoher jahreszeitlicher Amplitude der Eisbedeckung, wo von Süden her bereits salzreiches Wasser atlantischer Herkunft herangeführt wird. Konvektion im offenen Ozean (Gordon, 1978; Johannessen et al., 1989) wird primär durch Windanfachung und Abstrahlung von Wärmeenergie aus der Ozeanoberflächenschicht eingeleitet. Die Dichtezunahme



TOL=0 Δ -1 -8 -6 -7

Abbildung 70: Beiträge einzelner Parameter zur $p\text{CO}_2$ -Erniedrigung bei ausschließlicher Berücksichtigung der Inventarparameter. (Die dicke gepunktete Linie gibt die Gesamt- $p\text{CO}_2$ -Veränderung aufgrund aller Parameter zusammen an.)

durch Abkühlung ist ebenfalls dann besonders wirksam, wenn bereits möglichst salzreiches Wasser aus mittleren und niederen Breiten (wie dasjenige atlantischer Herkunft) der beobachteten starken Temperaturerniedrigung in den winterlichen polaren und subpolaren Breiten unterliegt. Unter einer geschlossenen Meereisdecke schließlich gibt es nach heutigem Wissen keine bedeutende Tiefenwasserbildung (z.B. Aagaard et al., 1985).

Sollten Einstrahlungsänderungen zu einer Reduktion der Eisbildungsamplitude und einem leichten Anwachsen der mittleren Meereisbedeckung führen, so kann dadurch eine Verminderung der Tiefseeventilation eingeleitet werden. Die dadurch ausgelöste Erniedrigung des atmosphärischen CO_2 -Gehalts könnte die zunächst auf einer Einstrahlungsverminderung basierende Abnahme der Tiefseeventilierung weiter verstärken. Sie könnte durch eine Verringerung des Treibhauseffekts der Atmosphäre, eine weitere Abkühlung und eine vermehrte Meereisbildung fördern. Die weiter äquatorwärts vordringende Meereisdecke würde zudem zu einer Abschwächung der jahreszeitlichen Amplitude der Eisbildung führen und eine Abnahme der Intensität von Konvektionsprozessen im offenen Ozean bewirken, die nurmehr bis in intermediäre Schichten hinein wirksam wären. Das Anwachsen der Eisschilde und der allmählich sinkende Meeresspiegel würden die Fläche des marinen Schelfgebiete vermindern.

Nun könnte der anhand der Anpassung der Stoffinventarparameter vorgeschlagene Prozeß des zusätzlichen Stoffeintrags von Sediment in den Ozean hinein greifen, wobei zunächst leichter freisetzbare nährstoffreiche Anteile und schließlich carbonathaltiges Material in den Ozean geschwemmt würden. Dadurch würde die abschließende Absenkung des pCO_2 -Gehalts eingeleitet werden. Zu einer Stabilisierung des Zustands könnte es kommen, wenn der Ozean durch ein weiteres Absinken unter den Schelfrand seine mittlere Tiefe nicht mehr wirksam zu ändern bzw. die Gebiete mit mächtigen Sedimentschichten nicht mehr wirksam freizulegen vermag. Eine Beendigung des Vorrückens der Meereisdecke würde beendet, wenn die Einstrahlungsverhältnisse weiter äquatorwärts ein solches Anwachsen nicht mehr zulassen. Ein Zusammenbruch des eiszeitlichen Regimes könnte umgekehrt rasch erfolgen, wenn die Meereisdecke durch verstärkte Einstrahlung wieder polwärts wandert, tiefreichende Konvektionsprozesse eingeleitet werden und bei vertikaler Durchmischung Wasser mit einem hohen Gehalt an CO_2 rasch an die Oberfläche geführt wird. Umgekehrt würde das erneute Einbringen von frischem Tiefenwasser in die tiefen Schichten dort zu einer stärkeren CaCO_3 -Sättigung führen, was den CO_2 -Gehalt im Tiefenwasser in die Höhe treiben würde. Ein schlagartiges Ausfällen von CaCO_3 -Sediment ("coral

reef"-Hypothese) bzw. ein Einsetzen drastischer Flachmeersedimentation ("shelf removal"-Hypothese, Denitrifizierungsmodell) wird dabei von den Kurven der Parameterschätzung für die Veränderung des Stoffinventars jedoch nicht angezeigt.

Bis auf den Ausreißer bei ca. 50 kyr BP wird hier klar – wie auch schon bei den übrigen Anpassungsversuchen – die Abnahme der Ozeanventilation als primäre Ursache für die glaziale $p\text{CO}_2$ -Erniedrigung in der Atmosphäre favorisiert (Abb. 70). Die teilweise sehr starke Reduzierung der Ozeanventilation dürfte dabei in erster Linie auf den tiefen Ozean zutreffen und nicht die gesamte Wassersäule erfassen (Duplessy et al., 1988; Boyle, 1988b). Dies kann jedoch in denjenigen Gebieten der Fall gewesen sein, die im Gegensatz zum Interglazial während der Eiszeit mit Meereis bedeckt waren.

| Nr. | Szenario | Rang = 5 | Rang = 4 | Rang = 5 |
|-----|-------------------------------------|----------|-------------------------|----------------|
| | | | interner Stoffumsatz | Stoffinventare |
| 1 | (Sub-)Polare Produktionsänderung | -14.41 | - | - |
| 2 | Redfield-Ratioänderung | 2.76 | -23.07 | - |
| 3 | PO ₄ -Inventaränderung | -4.05 | - | -7.93 |
| 4 | ∑CO ₂ -Inventaränderung | -19.91 | - | -19.63 |
| 5 | CaCO ₃ -Inventaränderung | -2.63 | - | -5.68 |
| 6 | Rain-Ratioänderung | 3.69 | 14.61 | - |
| 7 | Löslichkeitsänderung | -13.88 | - | - |
| 8 | Ventilierungsänderung | -29.29 | -59.13 | -43.49 |
| 9 | Änderung des advektiven Musters | -3.13 | -2.88 | -3.53 |
| | gesamt (Modell) | -80.86 | -70.47 | -80.27 |
| | Beobachtung | -72.5 | -72.5 | -72.5 |

Tabelle 11: Modellergebnisse. Anteile einzelner Parameter an der Reduktion des atmosphärischen CO₂-Gehalts (in ppm) bei einer Mittelung über den Zeitraum 18–65 kyr BP.

8 Schlußfolgerung

Im Rahmen der für die Experimente herangezogenen Modelle und der verwendeten Datensätze läßt sich folgende abschließende Zusammenfassung geben (vgl. Tab. 11 und 12 für Mittelwerte der Beiträge einzelner Parameter zur modellierten Gesamterniedrigung des atmosphärischen CO₂-Gehalts während des Intervalls 18–65 kyr BP):

1. Keine der mit dem hochauflösenden Modell getesteten Einzelhypothesen zur glazialen CO₂-Verminderung in der Atmosphäre vermag das aus Eis- und Sedimentkernanalysen abgeleitete Beobachtungsergebnis befriedigend zu reproduzieren.
2. Bei der Anpassung des linearen Modells konnte aufgrund von wechselseitigen Abhängigkeiten keiner der untersuchten Parameter als der eindeutige auslösende Faktor der glazialen CO₂-Reduktion identifiziert werden.
3. Die Sedimentdaten sind sowohl mit einer erhöhten CaCO₃-Produktion (höhere Rain-Ratio) als auch einem vermehrten Eintrag von CaCO₃ aus einem ex-

| Nr. | Szenario | Rang = 5 | Rang = 4 | Rang = 5 |
|-----|-------------------------------------|----------|-------------------------|----------------|
| | | | interner Stoffumsatz | Stoffinventare |
| 1 | (Sub-)Polare Produktionsänderung | 17.83 | – | – |
| 2 | Redfield-Ratioänderung | –3.42 | 32.74 | – |
| 3 | PO ₄ -Inventaränderung | 5.01 | – | 9.88 |
| 4 | ∑CO ₂ -Inventaränderung | 24.63 | – | 24.46 |
| 5 | CaCO ₃ -Inventaränderung | 3.25 | – | 7.07 |
| 6 | Rain-Ratioänderung | –4.56 | –20.74 | – |
| 7 | Löslichkeitsänderung | 17.17 | – | – |
| 8 | Ventilierungsänderung | 36.22 | 83.91 | 54.19 |
| 9 | Änderung des advektiven Musters | 3.87 | 4.09 | 4.40 |
| | (gesamt, Modell, in ppm) | (–80.86) | (–70.47) | (–80.27) |
| | (Beobachtung, in ppm) | (–72.5) | (–72.5) | (–72.5) |

Tabelle 12: Modellergebnisse. Anteile einzelner Parameter an der Reduktion des atmosphärischen CO₂-Gehalts (in % der modellierten Gesamterniedrigung) bei einer Mittelung über den Zeitraum 18–65 kyr BP.

ternen Reservoir (Schelfsediment, Tiefseesediment) vereinbar. Eine Rain-Ratioabnahme kann als Ursache für die CO₂-Reduktion nahezu ausgeschlossen werden. Im Intervall 18–65 kyr BP weisen die Modellrechnungen Rain-Ratioänderungen zufolge eine Zunahme des CO₂-Gehalts aus und zwar von 4–14 ppm. Eintrag von Calciumcarbonat aus einem externen Reservoir hingegen könnte eine mittlere pCO₂-Verminderung während 18–65 kyr BP von 3–7 ppm hervorrufen.

4. Eine verbesserte Nährstoffnutzung bzw. ein erhöhtes Nährstoffinventar können den Modellergebnissen zufolge für mittlere Bedingungen des Zeitraums 18–65 kyr BP bis zu 23 ppm oder 33 % zur gesamten berechneten pCO₂-Abnahme beitragen (s. Tab. 11, 12).
5. Der geologische Datenbefund für die glaziale Tiefenzirkulation kann hier bestätigt werden. Die Ozeanventilierung nahm deutlich ab. Der Modellwert für die Ventilierungsreduktion kann dabei überschätzt sein. Das Grundmuster der heutigen Zirkulation blieb erhalten, wurde aber abgeschwächt. Die Kon-

traste in den Wassermasseneigenschaften von Atlantik und Pazifik glichen sich mehr einander an.

6. Vermehrte Umlagerungen von Nährstoff, Kohlenstoff und Calciumcarbonat in den tiefen Ozean zu Beginn maximaler Vereisung bzw. während der Eiszeit werden bei der Anpassung des linearen Modells sowohl bei Verwendung der internen Stoffumsatzparameter als auch bei Verwendung der externen Stoffeintragsparameter deutlich. Bei letzteren gilt dies primär für den Zeitraum um 60–70 kyr BP.
7. Bis zu 20 ppm an $p\text{CO}_2$ -Abnahme werden den Modellergebnissen zufolge einer potentiellen Abnahme des Gesamtkohlenstoffgehalts im Ozean zugeschrieben. Ob dies mit einer möglichen glazialen CO_2 -Senke in der Landbiosphäre vereinbar ist, muß zunächst offen bleiben.
8. Der Beitrag einer reinen Verschiebung des advektiven Zirkulationsschemas führte hier zu keiner bedeutenden CO_2 -Verringerung in der Atmosphäre (durchschnittlich ca. 3 ppm Abnahme im Intervall 18–65 kyr BP).
9. Bei allen untersuchten Parameterkombinationen zeigte die Reduktion der Ozeanventilierung stets den stärksten Beitrag zur CO_2 -Abnahme. Für das Intervall maximaler Vereisung 18–65 kyr BP waren bei der Verwendung der unterschiedlichen Parametersätze für die Ventilationsabnahme Anteile von 29–59 ppm (bzw. 36–84 %) am modellierten Gesamtsignal für die CO_2 -Reduktion zu verzeichnen (Tab. 11, 12).

Die Ergebnisse der durchgeführten Analyse sind vorerst mit gebotener Vorsicht zu betrachten. Das ursprünglich zugrunde gelegte hochauflösende Modell des marinen Kohlenstoffkreislaufs enthält zwar Basisprozesse des realen Kreislaufs, ist aber immer noch eine grobe Vereinfachung des wirklichen Ozeans. Auf der anderen Seite ist es bereits sehr komplex und weist eine Vielzahl von einstellbaren Parametern auf, deren Werte anhand von Beobachtungen nur unzuverlässig oder aber aus Plausibilitätsbetrachtungen heraus geschätzt wurden. Dies gilt insbesondere für die Neuproduktionsrate und die Carbonatchemie. Das aus den Ergebnissen des komplexen Modells abgeleitete lineare Modell ist eine weitere – sehr grobe – Vereinfachung der wirklichen Prozesse. Die zum Vergleich mit den Modellresultaten bzw. zur Kalibration der Modelle herangezogenen geologischen Daten sind ebenfalls nur ein verzerrtes Bild der real während der jüngsten Erdgeschichte abgelaufenen

klimarelevanten Prozesse und sollten als semi-quantitativ betrachtet werden. Die Anpassung der Parameter an die Eis- und Sedimentkernkurven schließlich zeigte eine Vielzahl von Abhängigkeiten zwischen den einzelnen Parametern, die in Zukunft einer Klärung bedürfen. Ferner wurden hier nur Gleichgewichtszustände des ozeanischen Kohlenstoffsystems betrachtet. Transiente Vorgänge wie die Schwankungen der Calcitsättigung bei CO_2 -Verlust bzw. CO_2 -Gewinn des Ozeans (s. Broecker und Peng, 1987a) wurden ebenso wenig betrachtet wie eine regionale Differenzierung von Parameteränderungen.

Trotz aller Vorbehalte kann aufgrund der Modellergebnisse und des geologischen Datenbefunds die glaziale Abnahme der Ozeanventilierung (Abschwächung der Zirkulation) als der primäre Grund für die Reduktion des atmosphärischen CO_2 -Gehalts angesehen werden, wengleich der eindeutige Beweis dafür noch nicht geliefert werden konnte. Die realistische und physikalisch konsistente Rekonstruktion des glazialen Strömungsfelds im Ozean (mit Wahrung des geostrophischen Gleichgewichts) wird dies bestätigen oder aber neue Fragen aufwerfen.

Für eine zukünftige Erörterung des Eiszeitklimas ist die Durchführung von Experimenten mit gekoppelten Modellen von Atmosphäre, Ozean, Meereis, Kohlenstoffkreislauf und Inlandeis vielversprechend. Die Ergebnisse aus Experimenten, die mit den Einzelkomponenten durchgeführt wurden, sind ermutigend (z.B. Maier-Reimer et al., 1990). Die geologische Datenbasis muß dabei zur Verifikation der Modellergebnisse bedeutend erweitert werden.

Dank

Von vielen Seiten wurde mir bei der Erstellung dieser Arbeit Unterstützung zuteil, wofür ich sehr dankbar bin.

Herrn Professor Hasselmann danke ich für die Ermutigung zur Anfertigung der Arbeit, insbesondere zur Realisierung des linearen Modells. Seine vielfältigen, fachlichen Anregungen, die ausgezeichneten technischen Voraussetzungen am Max-Planck-Institut für Meteorologie und die zahlreichen Reisemöglichkeiten erkenne ich dankbar als keineswegs selbstverständlich an.

Herrn Dr. Maier-Reimer danke ich für die Überlassung des Kohlenstoffkreislaufmodells und seine stetige Begleitung dieser Arbeit. Seine Geduld und ständige Gesprächsbereitschaft waren wesentliche Voraussetzungen für das Gelingen.

Herrn Professor Graßl danke ich für die freundliche Bereitschaft zur Übernahme des Korreferats und seine wertvollen Hinweise.

Herr Dr. Lautenschlager hat mir in vielen Gesprächen sehr geholfen, "auf den Punkt" zu kommen.

Aus Diskussionen mit Herrn Dr. Heimann, Herrn Dr. Spitzzy, Katharina Kurz und Udo Weese sind wichtige Beiträge zu dieser Arbeit hervorgegangen.

Uwe Mikolajewicz sei für die Überlassung der Strömungsfelder recht herzlich gedankt.

Herr Dr. K. Winn vom Geologisch-Paläontologischen Institut der Universität Kiel stellte freundlicherweise bislang unpubliziertes Datenmaterial zur Verfügung, mit dem der Vergleich zwischen Modell und Beobachtungen auf eine solidere Grundlage gestellt werden konnte.

Die Begeisterung von Herrn Professor Broecker, Herrn Dr. Crowley, Herrn Professor Duplessy, Herrn Dr. Herterich und Herrn Professor Sarnthein für Paläoklimaprobleme durfte ich in interessanten Gesprächen als sehr motivierend erfahren.

Die Programme zur Darstellung der Modellergebnisse in Vertikalschnitten und Horizontalverteilungen wurden von Thomas Tönsing und Michael Boettinger zusammengestellt und

sorgfältig über mehrere Rechnerumstellungen hinweg gepflegt und weiter entwickelt.

Frau Carola Kauhs hat durch einen perfekten Bibliotheksservice die Literaturarbeit sehr erleichtert.

Die Mitarbeiterinnen und Mitarbeiter des Deutschen Klima-Rechenzentrums GmbH haben in unermüdlicher Arbeit für den Betrieb der Rechanlagen gesorgt, auf denen ich zu Gast sein durfte. Ihre Unterstützung bei technischen Problemen war sehr wertvoll.

Für die sorgfältige Durchsicht des Manuskripts sei Katharina Kurz und Detlev Machoczek sehr herzlich gedankt.

Allen Kolleginnen und Kollegen danke ich, die mir mit Rat und Tat und (insbesondere !) manch aufmunterndem Wort von gelegentlichen Tiefs zum nächsten Hoch weiter geholfen haben.

Die Einbindung in die Kirchengemeinde Ohlsdorf in Hamburg hat mir während der Erstellung dieser Arbeit sehr gut getan.

9 Literaturverzeichnis

- AAGAARD, K., J. H. SWIFT, and E. C. CARMACK (1985) Thermohaline circulation in the Arctic mediterranean seas. *Journal of Geophysical Research*, 90(C3), 4833-4846.
- ALTENBACH, A. V. und M. SARNTHEIN (1989) Productivity record in benthic foraminifera. In: Productivity in the ocean: present and past, W. H. Berger, V. S. Smetacek und G. Wefer, Hrsg., John Wiley and Sons, S. 255-269.
- ARAKAWA, A., und V. R. LAMB (1977) Computational design of the basic dynamical process of the UCLA general circulation model. *Methods of Computational Physics*, 16, 173-283.
- BACASTOW, R. B. und E. MAIER-REIMER (1990) Circulation model of the oceanic carbon cycle. *Climate Dynamics*, 4, 95-125.
- BAES, C. F., jr. (1982) Effects of ocean chemistry and biology on atmospheric carbon dioxide. In: Carbon Dioxide Review 1982. W. C. Clarke, Hrsg., Oxford University Press, S. 189-204.
- BAINBRIDGE, A. E. (1981) GEOSECS Atlantic Expedition. Volume 1. Hydrographic Data 1972-1973. National Science Foundation. Superintendent of Documents, U.S. Government Printing Office, Washington, D.C. 20402, 121 S..
- BALSAM, W. L. (1983) Carbonate dissolution on the Muir Seamount (Western North Atlantic): Interglacial/glacial changes. *Journal of Sedimentary Petrology*, 53, 719-731.
- BARNOLA, J. M., D. RAYNAUD, Y. S. KOROTKEVICH und C. LORIUS (1987) Vostok ice core provides 160,000-year record of atmospheric CO₂. *Nature*, 329, 408-414.
- BEN-YAAKOV, E. RUTH und I. R. KAPLAN (1974) Calcium carbonate saturation in northeastern Pacific: in situ determination and geochemical implications. *Deep-Sea Research*, 21, 229-243.
- BERGER, A. (1977a) Support for the astronomical theory of climatic change. *Nature*, 269, 44-45.
- BERGER, A. (1977b) Long-term variation of the earth's orbital elements. *Celestial Mech.*, 15, 53-74.
- BERGER, W. H. (1968) Planktonic Foraminifera: selective solution and paleoclimatic interpretation. *Deep-Sea Research*, 15, 31-43.
- BERGER, W. H., K. FISCHER, C. LAI und G. WU (1987) Ocean Productivity and organic carbon flux. Part I. Overview and maps of primary production and export production. SIO Ref. 87-30, University of California, Scripps Institution of Oceanography, 45 S..
- BERGER, W. H. und R. S. KEIR (1984) Glacial-Holocene changes in atmospheric CO₂ and the deep-sea record. In: Climate processes and climate sensitivity. J. E. Hansen and T. Takahashi, Hrsg., AGU Geophysical Monographs, 29, S. 337-351.
- BLOOM, A. L., W. S. BROECKER, J. M. A. CHAPPELL, R. K. MATTHEWS, und K. J. MESOLELLA (1974) Quaternary sea level fluctuations on a tectonic coast: new ²³⁰Th/²³⁴U dates from the Huon Peninsula, New Guinea. *Quaternary Research*, 4, 185-205.

- BÖHME, H. (1975) Eine Methode zur schnellen Bestimmung des organischen Kohlenstoffs mit einem Nasso oxidationsverfahren. *Acta hydrochim. hydrobiol.*, 3, 327-332.
- B. BOLIN, E. T. DEGENS, P. DUVIGNEAUD und S. KEMPE (1979) The global biogeochemical carbon cycle. In: *The global carbon cycle*. B. Bolin, E. T. Degens, S. Kempe und P. Ketner, Hrsg., John Wiley and Sons, 1-56.
- BOYLE, E. A. (1988a) Cadmium: Chemical tracer of deepwater paleoceanography. *Paleoceanography*, 3, 471-489.
- BOYLE, E. A. (1988b) The role of vertical chemical fractionation in controlling late Quaternary atmospheric carbon dioxide. *Journal of Geophysical Research*, 93, 15701-15714.
- BOYLE, E. A., und L. D. KEIGWIN (1985/86) Comparison of Atlantic and Pacific geochemical records for the last 215,000 years: changes in deep ocean circulation and chemical inventories. *Earth and Planetary Science Letters*, 76, 135-150.
- BOYLE, E. A., und L. KEIGWIN (1987) North Atlantic thermohaline circulation during the past 20,000 years linked to high-latitude surface temperature. *Nature*, 330, 35-40.
- BRINKMANN, R. (1984) Brinkmanns Abriß der Geologie. Bd. 1: Allgemeine Geologie. Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 13. Auflage, 276 S..
- BROECKER, W. S. (1982) Ocean chemistry during glacial time. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46, 1689-1705.
- BROECKER, W. S., M. ANDREE, G. BONANI, W. WOLFLI, H. OESCHGER, M. KLAS, A. MIX, and W. CURRY (1988) Preliminary estimates for the radiocarbon age of deep water in the glacial ocean. *Paleoceanography*, 3, 659-669.
- BROECKER, W. S., J. R. LEDWELL, T. TAKAHASHI, R. WEISS, L. MERLIVAT, L. MEMERY, T.-H. PENG, B. JÄHNE und K. O. MÜNNICH (1986) Isotopic versus micrometeorologic ocean CO₂ fluxes: a serious conflict. *Journal of Geophysical Research*, 91, 10517-10527.
- BROECKER, W. S., und E. OLSON (1961) Lamont radiocarbon measurements VIII. *Radiocarbon*, 3, 176-204.
- BROECKER, W. S. und T.-H. PENG (1982) *Tracers in the Sea*. ELDIGIO Press, Lamont-Doherty Geological Observatory, Columbia University, Palisades, New York, 690 S..
- BROECKER, W. S., und T.-H. PENG (1986) Carbon cycle: 1985 - Glacial to interglacial changes in the operation of the global carbon cycle. *Radiocarbon*, 28, 309-327.
- BROECKER, W. S. und T.-H. PENG (1987a) The role of CaCO₃ compensation in the glacial to interglacial atmospheric CO₂ change. *Global Biogeochemical Cycles*, 1, 15-29.
- BROECKER, W. S. und T.-H. PENG (1987b) The oceanic salt pump: does it contribute to the glacial-interglacial difference in atmospheric CO₂ content. *Global Biogeochemical Cycles*, 1, 251-259.
- BROECKER, W. S., T.-H. PENG und R. ENGH (1980) Modeling the carbon system. *Radiocarbon* 22, 565-598.

- BROECKER, W. S., T.-H. PENG, S. TRUMBORE, G. BONANI, and W. WOLFLI (1990) The distribution of radiocarbon in the glacial ocean. In Vorbereitung zur Veröffentlichung in Global Biogeochemical Cycles.
- BROECKER, W. S., D. M. PETEET und D. RIND (1985) Does the ocean-atmosphere system have more than one stable mode of operation ? *Nature*, 315, 21-26.
- BROECKER, W. S., D. W. SPENCER und H. CRAIG (1982) GEOSECS Pacific expedition. Volume 3. Hydrographic data 1973-1974. National Science Foundation. Superintendent of Documents, U.S. Government Printing Office, Washington D.C., 137 S..
- BROECKER, W. S. und T. TAKAHASHI (1977) Neutralization of fossil fuel CO₂ by marine calcium carbonate. In: The fate of fossil fuel CO₂ in the oceans, N. R. Andersen und A. Malahoff, Hrsg., Plenum Press, 213-241.
- BROECKER, W. S. und T. TAKAHASHI (1978) The relationship between lysocline depth and in situ carbonate ion concentration. *Deep-Sea Research*, 25, 65-95.
- BRUEVICH, S. V. und V. N. IVANENKOV (1971) Problems of the chemical balance of the world ocean. *Okeanologiya*, 11, 835-841.
- BUTLER, J. N. (1964) Ionic equilibrium – A mathematical approach. Addison-Wesley Publishing Company, 547 S..
- CDIC (Carbon Dioxide Information Center) (1986) Numerical Data Package NDP-001 "Atmospheric CO₂ concentrations – Mauna Loa Observatory, Hawaii, 1958-1983". CDIC Communications, Ausgabe von Frühjahr 1986, Carbon Dioxide Information Center, Oak-Ridge, National Laboratory.
- CLIMAP PROJECT MEMBERS (1981) Seasonal reconstructions of the earth's surface at the last glacial maximum. Map and Chart Series, MC-36. Lamont-Doherty Geological Observatory of Columbia University, Palisades, New York 10964.
- COLLINS, K. J., P. J. Le B. WILLIAMS (1977) An automated photochemical method for the determination of dissolved organic carbon in sea and estuarine waters. *Marine Chemistry*, 5, 123-141.
- COOKE, R. C., und P. K. KEPKAY (1984) Apparent calcite supersaturation at the ocean surface: why the present solubility product of pure calcite in seawater does not predict the correct solubility of the salt in nature. *Marine Chemistry*, 15, 59-69.
- CROWLEY, T. J. (1983) Calcium-carbonate preservation patterns in the central North Atlantic during the last 150,000 years. *Marine Geology*, 51, 1-14.
- CROWLEY, T. J. (1985) Late quaternary carbonate changes in the North Atlantic and Atlantic/Pacific comparisons. In: The Carbon Cycle and Atmospheric CO₂: Natural Variations Archean to Present. E. T. Sundquist und W. S. Broecker, Hrsg., American Geophysical Union, Geophysical Monograph, 32, Washington D.C., 271-284.
- CULBERSON, C. H. und R. M. PYTKOWICZ (1968) Effect of pressure on carbonic acid, boric acid and the pH in sea water. *Limnology and Oceanography*, 13, 403-417.

- CURRY, W. B. und T. J. CROWLEY (1987) The $\delta^{13}\text{C}$ of equatorial Atlantic surface waters: implications for ice age pCO_2 levels. *Paleoceanography*, 2, 489-517.
- DEFNEY, K. S. (1965) Carbonate equilibria: A graphic and algebraic approach. *Limnology and Oceanography*, 10, 412-426.
- DEGENS, E. T. (1968) *Geochemie der Sedimente*. Ferdinand Encke Verlag, Stuttgart, 282 S.
- DELMAS, R. J., J.-M. ASCENCIO und M. LEGRAND (1980) Polar ice evidence that atmospheric CO_2 20,000 yr BP was 50 % of present. *Nature*, 284, 155-157.
- DE VOOYS, C. G. N. (1979) Primary production in aquatic environments. In: *The global carbon cycle*. B. Bolin, E. T. Degens, S. Kempe und P. Ketner, Hrsg., John Wiley and Sons, 259-292.
- DICKSON, A. G. (1981) An exact definition of total alkalinity and a procedure for the estimation of alkalinity and total inorganic carbon from titration data. *Deep-Sea Research*, 28A, 609-623.
- DICKSON, A. G., und J. P. RILEY (1979) The estimation of acid dissociation constants in seawater media from potentiometric titrations with strong base. I. The ionic product of water - K_W . *Marine Chemistry*, 7, 89-99.
- DIETRICH, G., mit Beiträgen von K. KALLE (1965) *Allgemeine Meereskunde*. 2. Aufl., Gebrüder Bornträger Verlag, Berlin, Stuttgart, 492 S..
- DUGDALE, R. C. (1977) Modeling. In: *The Sea, "Marine Modeling"*, IV. Biology. E. D. Goldberg, I. N. McCave, J. J. O'Brien und J. H. Steele, 6, 789-806.
- DUPLESSY, J. C., N. J. SHACKLETON, R. G. FAIRBANKS, L. LABEYRIE, D. OPPO und N. KALLEL (1988) Deepwater source variations during the last climatic cycle and their impact on the global deepwater circulation. *Paleoceanography*, 3, 343-360.
- DUPLESSY, J. C., N. J. SHACKLETON, R. K. MATTHEWS, W. PRELL, W. F. RUDDIMAN, M. CARALP und C. H. HENDY (1984) ^{13}C record of benthic foraminifera in the last interglacial ocean: Implications for the carbon cycle and the global deep water circulation. *Quaternary Research*, 21, 225-243.
- DYMOND, J. und M. LYLE (1985) Flux comparisons between sediments and sediment traps in the eastern tropical Pacific: Implications for atmospheric CO_2 variations during the Pleistocene. *Limnology and Oceanography*, 30, 699-712.
- ECKART, C., und G. YOUNG (1939) A principal axis transformation for non-Hermitian matrices. *Bull. Am. Math. Soc.*, 45, 118-121.
- EDMOND, J. M. und J. M. T. M. GIESKES (1970) On the calculation of the degree of saturation of sea water with respect to calcium carbonate under in situ conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 34, 1261-1291.
- EMRICH, K., D. H. EHHALT, und J. C. VOGEL (1970) Carbon isotope fractionation during the precipitation of calcium carbonate. *Earth and Planetary Science Letters*, 8, 363-371.

- EPPLEY, R. W. und B. J. PETERSON (1979) Particulate organic matter flux and planktonic new production in the deep ocean. *Nature*, 282, 677-680, 1979.
- FAIRBANKS, R. G. (1989) A 17,000-year glacio-eustatic sea level record: influence of glacial melting rates on the Younger Dryas event and deep-ocean circulation. *Nature*, 342, 637-642.
- FARRELL, J. W., und W. L. PRELL (1989) Climatic change and CaCO₃ preservation: an 800,000 year bathymetric reconstruction from the central equatorial Pacific Ocean. *Paleoceanography*, 4, 447-466.
- FLEAGLE, R. G. und J. A. BUSINGER (1963) An introduction to atmospheric physics. Academic Press, New York, London, 346 S..
- FRIEDLI, H., E. MOOR, H. OESCHGER, U. SIEGENTHALER und B. STAUFFER (1984) ¹³C/¹²C ratios in CO₂ extracted from Antarctic ice. *Geophysical Research Letters*, 11, 1145-1148.
- GENTHON, C. , J. M. BARNOLA, D. RAYNAUD, C. LORIUS, J. JOUZEL, N. I. BARKOV, Y. S. KOROTKEVICH und V. M. KOTLYAKOV (1987) Vostok ice core: climatic response to CO₂ and orbital forcing changes over the last climatic cycle. *Nature*, 329, 414-418.
- GOLDMAN, J.C. (1980) Physiological processes, nutrient availability and the concept of relative growth rate in marine phytoplankton ecology. In: Primary production in the sea, P. G. Falkowski, Hrsg., Plenum Publishing, 179-194.
- GORDON, A. L. (1978) Deep Antarctic convection west of Maud Rise. *Journal of Physical Oceanography*, 8, 600-612.
- GORDON, A. L. (1986) Interocean exchange of thermocline water. *Journal of Geophysical Research*, 91, 5037-5046.
- GORDON, D. C., Jr., und W. H. SUTCLIFFE, Jr. (1973) A new dry combustion method for the simultaneous determination of total organic carbon and nitrogen in sea-water. *Marine Chemistry*, 1, 231-244.
- GRABL, H., E. MAIER-REIMER, E. T. DEGENS, S. KEMPE und A. SPITZY (1984) CO₂, Kohlenstoff-Kreislauf und Klima. I. Globale Kohlenstoffbilanz. *Naturwissenschaften*, 71, 129-136.
- HASSELMANN, K. (1982) An ocean model for climate variability studies. *Progress in Oceanography*, 11, 69-92.
- HEIMANN, M., C. D. KEELING und I. Y. FUNG (1986) Simulating the atmospheric carbon dioxide distribution with a three-dimensional tracer model. In: The changing carbon cycle – A global analysis. J. R. Trabalka und D. E. Reichle, Hrsg., Springer Verlag, New York, 16-49.
- HEINZE, C., P. SCHLOSSER, K. P. KOLTERMANN und J. MEINCKE (1990) A tracer study of the deep water renewal in the European polar seas. *Deep-Sea Research*, angenommen zur Veröffentlichung.
- HELLERMANN, S., and M. ROSENSTEIN (1983) Normal monthly wind stress over the world ocean with error estimates. *Journal of Physical Oceanography*, 13, 1093-1104.
- HONJO, S., S. J. MANGANINI und J. J. COLE (1982) Sedimentation of biogenic matter in the deep ocean. *Deep-Sea Research*, 29, 609-625.

- INGLE, S. E. (1975) Solubility of calcite in the ocean. *Marine Chemistry*, **3**, 301-319.
- JOHANNESSEN, O. M., S. SADVEN und J. A. JOHANNESSEN (1989) Upper ocean chimneys in the Greenland Sea and their potential role for deep- and bottom-water formation and CO₂ uptake. In: World Meteorological Organization. Environmental Pollution Monitoring and Research Programme. Report No. 59. Extended Abstracts of Papers Presented at the Third International Conference on Analysis and Evaluation of Atmospheric CO₂ Data Present and Past, Hinterzarten, 16-20 October 1989, S. 228.
- JOUZEL, J., C. LORUIS, J. R. PETIT, C. GENTHON, N. I. BARKOV, V. M. KOTLYAKOV und V. M. PETROV (1987) Vostok ice core: a continuous isotope temperature record over the last climatic cycle (160,000 years). *Nature*, **329**, 403-408.
- KEELING, C. D. (1981) Standardization of notations and procedures. In: Carbon cycle modelling. B. Bolin, Hrsg., SCOPE 16, J. Wiley and Sons, 81-101.
- KEIGWIN, L. D. (1987) North Pacific deep water formation during the latest glaciation. *Nature*, **330**, 362-364.
- KNOX, F., und M. B. McELROY (1984) Changes in atmospheric CO₂: Influence of the marine biota at high latitude. *Journal of Geophysical Research*, **89**, 4629-4637.
- KOBLENTZ-MISHKE, O. J., V. V. VALKOVINSKY und J. G. KABANOVA (1970) Plankton primary production of the world ocean. In: Scientific exploration of the South Pacific, W. S. Wooster, Hrsg., Nat. Acad. Sci., Washington.
- KOBLENTZ-MISHKE, O. J., und V. I. VEDERNIKOV (1977) Primary production. In: Oceanology. Biology of the ocean, vol 2 (auf Russisch). M. E. Vinogradov, Hrsg., Nauka, Moskau, S. 183..
- KROOPNICK, P. M. (1985) The distribution of ¹³C of Σ CO₂ in the world oceans. *Deep-Sea Research*, **32**, 57-84.
- LAL, D. und B. PETERS (1967) Cosmic ray produced radioactivity on the earth. In: Encyclopedia of Physics, vol. 46/2, K. Sitte, Hrsg., Springer, New York, 551-612.
- LANCZOS, C. (1961) Linear differential operators. D. Van Nostrand Company Ltd., London et al., 504 pp..
- LAUTENSCHLAGER, M., U. MIKOLAJEWICZ, E. MAIER-REIMER, and K. HERTERICH (1989) Paleoclimate modelling. In: Research activities in atmospheric and oceanic modelling. G. J. Boer, Hrsg., WMO/ICSU, CAS/JSC Working Group on Numerical Experimentation. Report No. 13, WMO/TD - No. 332, pp. 7.56-7.58.
- LAWSON, C. L., und R. J. HANSON (1974) Solving least squares problems. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. J., 340 pp..
- LEVITUS, S. (1982) Climatological Atlas of the World Ocean. NOAA Professional Paper 13. Rockville Md..
- LIU, K.-N. (1980) An introduction to atmospheric radiation. Academic Press, New York, 392 S..

- LISS, P. S., und L. MERLIVAT (1986) Air-sea gas exchange rates: introduction and synthesis. In: The role of air-sea exchange in geochemical cycling. P. Buat-Ménard, Hrsg., D. Reidel Publishing Company, Series C, 185, 113-127.
- LONGHURST, A. R., und W. G. HARRISON (1988) Vertical nitrogen flux from the oceanic photic zone by diel migrant zooplankton and nekton. *Deep-Sea Research*, 35, 881-889.
- LORIUS, C., J. JOUZEL, C. RITZ, L. MERLIVAT, N. I. BARKOV, Y. S. KOROTKEVICH und V. M. KOTLYAKOV (1985) A 150,000-year climatic record from Antarctic ice. *Nature*, 316, 591-596.
- MAIER-REIMER, E., und R. BACASTOW (1989) Modelling of geochemical tracers in the ocean. Zur Veröffentlichung in: *Climate-Ocean Interaction*, proceedings of NATO ARW at Oxford, October 1988, M. E. Schlesinger, Hrsg..
- MAIER-REIMER, E., und K. HASSELMANN (1987) Transport and storage of CO₂ in the ocean - an inorganic ocean-circulation carbon cycle model. *Climate Dynamics*, 2, 63-90.
- MAIER-REIMER, E., K. HASSELMANN und U. MIKOLAJEWICZ (1990) On the sensitivity of the global ocean circulation to surface forcing. Entwurf.
- MARTIN, B. R. (1971) *Statistics for Physicists*. Academic Press, London und New York, 209 S..
- MARTINSON, D. G., N. G. PISIAS, J. D. HAYS, J. IMBRIE, T. D. MOORE, Jr. und N. J. SHACKLETON (1987) Age dating and orbital theory of the ice ages: development of a high-resolution 0 to 300,000-year chronostratigraphy. *Quaternary Research*, 27, 1-29.
- MATSU'URA, M., und N. HIRATA (1982) Generalized least-squares solutions to quasi-linear inverse problems with a priori information. *Journal of Physics of the Earth*, 30, 451-468.
- MEHRBACH, C., C. H. CULBERSON, J. E. HAWLEY und R. M. PYTKOWICZ (1973) Measurement of the apparent dissociation constants of carbonic acid in seawater at atmospheric pressure. *Limnology and Oceanography*, 18, 897-907.
- MILANKOVICH, M. (1957) *Astronomische Theorie der Klimaschwankungen, ihr Werdegang und Widerhall*. Serb. Acad. Sci., Mono., 280, 1-58.
- MOOK, W. G. (1986) ¹³C in atmospheric CO₂. *Netherlands Journal of Sea Research*, 20(2/3), 211-223.
- MOPPER, K., und E. T. DEGENS (1979) Organic carbon in the ocean: Nature and cycling. In: *The global carbon cycle*. B. Bolin, E. T. Degens, S. Kempe und P. Ketner, Hrsg., John Wiley and Sons, 293-316.
- MOORE, B., und B. BOLIN (1986/87) The oceans, carbon dioxide, and global climate change. *Oceanus*, 29(4), 16-26.
- NEFTEL, A., H. OESCHGER, J. SCHWANDER, B. STAUFFER und R. ZUMBRUNN (1982) Ice core sample measurements give atmospheric CO₂ content during the past 40,000 yr. *Nature*, 295, 220-223.
- OESCHGER, H., B. STAUFFER, R. FINKEL und C. C. LANGWAY, Jr. (1985) Variations of the CO₂ concentration of occluded air and of anions and dust in polar ice cores. In: *The Carbon Cycle and Atmospheric CO₂: Natural Variations Archean to Present*. E. T. Sundquist und W. S. Broecker, Hrsg., American Geophysical Union, Geophysical Monograph, 32, Washington D.C., 132-142.

- PACKARD, T. T., M. DENIS, M. RODIER und P. GARFIELD (1988) Deep-ocean metabolic CO₂ production: calculations from ETS activity. *Deep-Sea Research*, 35, 371-382.
- PARKER, F. L., und W. H. BERGER (1971) Faunal and solution patterns of planktonic Foraminifera in surface sediments of the South Pacific. *Deep-Sea Research*, 18, 73-107.
- PENG, T.-H., und W. S. BROECKER (1987) C/P ratios in marine detritus. *Global Biogeochemical Cycles*, 1, 155-161.
- PETERSON, L. C., und W. L. PRELL (1985) Carbonate preservation and rates of climatic change: An 800 kyr record from the Indian Ocean. In: *The Carbon Cycle and Atmospheric CO₂: Natural Variations Archean to Present*. E. T. Sundquist und W. S. Broecker, Hrsg., American Geophysical Union, Geophysical Monograph, 32, Washington D.C., 251-269.
- PLATT, T., und D. V. SUBBA RAO (1975) Primary production of marine microphytes. In: *Photosynthesis and productivity in different environments*. J. P. Cooper, Hrsg., Cambridge University Press, Cambridge, London, New York, Melbourne, 249-280.
- PRATHER, M., M. McELROY, S. WOFSY, G. RUSSELL und D. RIND (1987) Chemistry of the global troposphere: Fluorocarbons as tracers of air motion. *Journal of Geophysical Research*, 92 (D6), 6579-6613.
- PRESS, W. H., B. P. FLANNERY, S. A. TEUKOLSKY und W. T. VETTERLING (1986) *Numerical recipes - The art of scientific computing*. Cambridge University Press, 818 S..
- PYTKOWICZ, R. M. (1970) On the carbonate compensation depth in the Pacific Ocean. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 34, 836-839.
- RAKESTRAW, N. W. (1949) The conception of alkalinity or excess base of sea water. *Journal of Marine Research*, 8, 14-20.
- RAYNAUD, D., und J. M. BARNOLA (1986) CO₂ and climate: Information from Antarctic ice core studies. In: *Current issues in climate research*. A. Ghazi und R. Fantechi, Hrsg., Reidel, Dordrecht, 240-246.
- REDFIELD, A. C., B. H. KETCHUM und F. A. RICHARDS (1963) The influence of organisms on the composition of sea water. In: *The Sea*, 2, chapter 2, M. N. Hill, Hrsg., Interscience, New York, 26-77.
- REID, J. L., E. BRINTON, A. FLEMINGER, E. L. VENRICK und J. A. MCGOWAN (1978) Ocean circulation and marine life. In: *Advances in Oceanography*, H. Charnock und Sir G. Deacon, Hrsg., Plenum Press, 65-130.
- RILEY, G. A. (1946) Factors controlling phytoplankton population on George's Bank. *Journal of Marine Research*, 6, 54-73.
- RILEY, J. P., und G. SKIRROW (Hrsg.) (1965) *Chemical Oceanography*, 1, Academic Press, London und New York, 712 S..
- ROMANKEVICH, E. A. (1984) *Geochemistry of organic matter*. Springer-Verlag, Berlin and Heidelberg, 334 S..

- RYTHER, J. H. (1969) Photosynthesis and fish production in the sea. *Science*, 166, 72-76.
- SARMIENTO, J. L. und J. R. TOGGWEILER (1984) A new model for the role of the oceans in determining atmospheric pCO₂. *Nature*, 308, 621-624.
- SARNTHEIN, M., H. ERLLENKEUSER, R. VON GRAFENSTEIN und C. SCHRÖDER (1984) Stable-isotope stratigraphy for the last 750,000 years: "Meteor" core 13519 from the eastern equatorial Atlantic. "Meteor" Forschungsergebnisse, Reihe C, No. 38, 9-24.
- SARNTHEIN, M., K. WINN, J.-C. DUPLESSY und M. FONTUGNE (1988) Global variations of surface ocean productivity in low and mid latitudes: influence on CO₂ reservoirs of the deep ocean and atmosphere during the last 21,000 years. *Paleoceanography*, 3, 361-399.
- SHACKLETON, N. J. (1977) Carbon-13 in *Uvigerina*: Tropical rainforest history and the equatorial Pacific carbonate dissolution cycles. In: The fate of fossil fuel CO₂ in the oceans, N. R. Andersen und A. Malahoff, Hrsg., Plenum Press, 401-427.
- SHACKLETON, N. J., J.-C. DUPLESSY, M. ARNOLD, P. MAURICE, M. A. HALL und J. CARTLIDGE (1988) Radiocarbon age of last glacial Pacific deep water. *Nature*, 335, 708-711.
- SHACKLETON, N. J., J. IMBRIE und M. A. HALL (1983) Oxygen and carbon isotope record of East Pacific core V19-30: implications for the formation of deep water in the late Pleistocene North Atlantic. *Earth and Planetary Science Letters*, 65, 233-244.
- SHACKLETON, N. J. und N. G. PISIAS (1985) Atmospheric carbon dioxide, orbital forcing, and climate. In: The Carbon Cycle and Atmospheric CO₂: Natural Variations Archean to Present. E. T. Sundquist und W. S. Broecker, Hrsg., American Geophysical Union, Geophysical Monograph, 32, Washington D.C., 303-317.
- SIEGENTHALER, U. und H. OESCHGER (1987) Biospheric CO₂ emissions during the past 200 years reconstructed by deconvolution of ice core data. *Tellus*, 39B, 140-154.
- SIEGENTHALER, U. und Th. WENK (1984) Rapid atmospheric CO₂ variations and ocean circulation. *Nature*, 308, 624-626.
- SMETHIE, W. M. Jr., D. W. CHIPMAN, J. H. SWIFT und K. P. KOLTERMANN (1988) Chlorofluoromethanes in the Arctic Mediterranean seas: evidence for formation of bottom water in the Eurasian Basin and deep-water exchange through Fram Strait. *Deep-Sea Research*, 35, 347-369.
- SOROKIN, Yu. I. (1973) The primary production of the seas and oceans. "General ecology, Biocenology, Hydrobiology", 1 (Biology series), 3-55. (Engl. Übersetzung: G. K. Hall and Co., Boston, Mass., U.S.A., 1974)
- STEEMANN NIELSEN, E. (1953) On organic production in the oceans. *J. Cons. Perm. Int. Explor. Mer.*, 19, 309-328.
- STOMMEL, H., und A. B. ARONS (1960) On the abyssal circulation of the world ocean - II. An idealized model of the circulation pattern and amplitude in oceanic basins. *Deep-Sea Research*, 6, 217-233.
- STUIVER, M., und H. A. POLLACH (1977) Discussion reporting of ¹⁴C data. *Radiocarbon*, 19, 355-363.

- SUESS, E. (1980) Particulate organic carbon flux in the oceans – surface productivity and oxygen utilization. *Nature*, 288, 260-263.
- SUGIMURA, Y., and Y. SUZUKI (1988) A high temperature catalytic oxidation method of non-volatile dissolved organic carbon in seawater by direct injection of a liquid sample. *Marine Chemistry*, 24, 105-131.
- TAIT, R. V. (1981) *Meeresökologie* (Dt. Übersetzg.). Georg Thieme Verlag, Stuttgart und New York, 305 S..
- TAKAHASHI, T., W. S. BROECKER, A. E. BAINBRIDGE und R. F. WEISS (1980) Carbonate chemistry of the Atlantic, Pacific and Indian Oceans: The results of the GEOSECS expeditions 1972-1978. Technical Report No1., CU-1-80, Lamont-Doherty Geological Observatory, Palisades, N. Y., 211 S..
- TAKAHASHI, T., W. S. BROECKER und S. LANGER (1985) Redfield ratio based on chemical data from isopycnal surfaces. *Journal of Geophysical Research*, 90, 6907-6924.
- VOLAT, J.-L., L. PASTOURET und C. VERGNAUD-GRAZZINI (1980) Dissolution and carbonate fluctuations in pleistocene deep-sea cores: A review. *Marine Geology*, 34, 1-28.
- WANG, W. C., Y. L. YUNG, A. A. LACIS, T. MO und J. E. HANSEN (1976) Greenhouse effects due to man-made perturbations of trace gas. *Science*, 194, 685-690.
- WEISS, R. F. (1970) The solubility of nitrogen, oxygen and argon in water and seawater. *Deep-Sea Research*, 17, 721-735.
- WEISS, R. F. (1974) Carbon dioxide in water and seawater: the solubility of a non-ideal gas. *Marine Chemistry*, 2, 203-215.
- WEISS, R. F., H. G. ÖSTLUND, and H. CRAIG (1979) Geochemical studies of the Weddell Sea. *Deep-Sea Research*, 26A, 1093-1120.
- WIGGINS, R. A. (1972) The general linear inverse problem: implication of surface waves and free oscillations for earth structure. *Reviews of Geophysics and Space Physics*, 10, 251-285.
- WILLIAMS, P. M., und E. R. M. DRUFFEL (1987) Radiocarbon in dissolved organic matter in the central North Pacific Ocean. *Nature*, 330, 246-248.
- WILLIAMS, P. M., H. OESCHGER, und P. KINNEY (1969) Natural radiocarbon activity of the dissolved organic carbon in the North-east Pacific Ocean. *Nature*, 224, 256-258.
- WOODRUFF, S. D., R. J. SLUTZ, R. L. JENNE, and P. M. STEURER (1987) A comprehensive ocean-atmosphere data set. *Bulletin of the American Meteorological Society*, 68, 1239-1250.
- WOODWELL, G. M., R. H. WHITTAKER, W. A. REINERS, G. E. LIKENS, C. C. DELWICHE und D. B. BOTKIN (1978) The biota and the world carbon budget. *Science*, 199, 141-146.
- WUNSCH, C. (1989) Tracer inverse problems. In: *Oceanic circulation models: Combining Data and Dynamics*. D. L. T. Anderson und J. Willebrand, Hrsg., Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1-77.

ZAHN, R., K. WINN und M. SARNTHEIN (1986) Benthic foraminiferal $\delta^{13}\text{C}$ and accumulation rates of organic carbon: *Uvigerina peregrina* group and *Cibicidoides wuellerstorfi*. *Paleoceanography*, 1, 27-42.

EXAMENSARBEIT Nr. 1
Juli 1990

**Modellierung des gekoppelten Systems
Ozean-Atmosphäre in den Tropen**
Mojib Latif

EXAMENSARBEIT Nr. 2
Juli 1990

**Zur Dynamik des antarktischen Zirkumpolar-
stromes**
Jörg-Olaf Wolff

EXAMENSARBEIT Nr. 3
Juli 1990

**Zur Erniedrigung des atmosphärischen
Kohlendioxidgehalts durch den Weltozean
während der letzten Eiszeit**
Christoph Heinze

