

Max-Planck-Institut für Meteorologie

EXAMENSARBEIT Nr. 43



ZUR DYNAMIK DES INTERHEMISPHÄRISCHEN CO₂-TRANSPORTS IM OZEAN

VON

Christine Weber

HAMBURG, Oktober 1996

Diplomarbeit

Autor:

Christine Weber

Max-Planck-Institut für Meteorologie

MAX-PLANCK-INSTITUT FÜR METEOROLOGIE BUNDESSTRASSE 55 D - 20146 HAMBURG F.R. GERMANY

Tel.:	+49-(0)40-4 11 73-0
Telefax:	+49-(0)40-4 11 73-298
E-Mail:	<name> @ dkrz.de</name>

Zur Dynamik des interhemisphärischen CO₂-Transports im Ozean

Diplomarbeit am Max-Planck-Institut für Meteorologie von Christine Weber

> vorgelegt am Fachbereich Physik der Universität Hamburg

> > August 1996

ISSN 0938-5177

'n

Als Diplomarbeit angenommen vom Fachbereich Physik der Universität Hamburg

aufgrund der Gutachten von

Herrn Dr.habil. Ernst Maier-Reimer

und

Herrn Prof.Dr. Gerhard Mack

Hamburg, den 30. September1996

Prof.Dr.Manfred Harsdorff (Vorsitzender des Prüfungsausschusses)

Inhaltsverzeichnis

1	Ein	leitung				
2	Koł	hlenstoffverteilung				
	2.1	Ozean		8		
	2.2	Terres	trische Biosphäre	12		
	2.3	Atmos	phäre	12		
	2.4	Kohle	nstoffisotope	15		
3	Koł	ohlenstoffkreislauf im Ozean				
	3.1	pH-W	ert, Säure-Basen-Reaktionen	17		
		3.1.1	pH-Wert	17		
		3.1.2	Säuren und Basen	18		
	3.2	Kohlei	nstoffchemie in Meerwasser	19		
	3.3	Gesamtkohlenstoff, Alkalinität und CO ₂ -Partialdruck				
		3.3.1	Gesamtkohlenstoff und Partialdruck	20		
		3.3.2	Alkalinität und Partialdruck	21		
	3.4	Puffersystem				
	3.5	3.5 Einfluß von biologischen Prozessen auf den atmosphärischen Kohlendioxid-Partialdruck				
	3.6	Gasau	stausch zwischen Ozean und Atmosphäre	30		
4	Das	Mode	11	34		
	4.1	Zur Tl	neorie der Meeresströmungen	36		
	4.2	Das St	römungsmodell (LSG)	38		
2	4.3	Das K	ohlenstoffmodell	44		
		4.3.1	Tracergleichungen	44		
		4.3.2	Biologische Produktion	44		
		4.3.3	Gasaustausch	47		

5	Kontrollauf und Sensitivitätsstudien			48
	5.1	Der Kontrollauf		
		5.1.1	Tracerverteilungen und Partialdruckdifferenz	48
	5.2	2 Sensitivitätsstudien		
		5.2.1	Variation des Gasaustauschkoeffizienten	62
		5.2.2	Veränderungen von biologischen Prozessen	62
		5.2.3	Ergebnisse und Diskussion	67
	5.3 Vergleich der Ergebnisse mit bestehenden Studien		85	
6	Zus	ammer	afassung und Ausblick	86

1 Einleitung

Das Klimageschehen auf der Erde rückte in den vergangenen Jahren immer mehr in den Mittelpunkt des öffentlichen Interesses. Es sind schon lange nicht mehr nur Fachzeitschriften, in denen die Diskussion um Klimaveränderungen geführt wird. Auch in Blättern wie den "Kieler Nachrichten" (z. B. am 11.11.95: "Treibhauseffekt kein Bluff") oder dem "Hamburger Abendblatt" (15.7.96: " CO_2 -Ausstoß geringer") ist immer häufiger ein mehr oder weniger langer, mehr oder weniger fundierter Artikel zum Thema zu lesen. Umfragen ergaben, daß Umwelt- und Klimaveränderungen betreffende Sorgen vor allem in der jüngeren Bevölkerungsschicht an einer der ersten Stellen der Zukunftsängste der Deutschen stehen. Auf diesem Hintergrund scheint es angebracht und notwendig, die Klimaerdgeschichte verstehen zu wollen, um damit das gegenwärtige Klima bewerten und das zukünftige eventuell besser vorhersagen zu können.

Die Debatte um die anthropogenen Klimaveränderungen begann wegen des steigenden Kohlendioxidgehalts der Atmosphäre. Kohlendioxid (CO₂) ist nach Wasserdampf das wichtigste Treibhausgas. Wie schon Svante Arrhenius Ende des 19. Jahrhunderts feststellte *(Revelle, 1985)*, ist das in der Atmosphäre vorhandene CO₂ eng korreliert mit der globalen mittleren Temperatur. So kann man aus Einschlüssen von Gasblasen in Eisbohrkernen, denen der CO₂-Gehalt der letzten 160 000 Jahre entnommen werden kann, niedrige CO₂-Konzentrationen während Eiszeiten und hohe während Warmzeiten feststellen *(Barnola et al., 1987)*.

Obwohl in der Atmosphäre nur zu 0.03% vorhanden, ist CO_2 doch das Gas, das Leben auf der Erde erst möglich macht. Atmosphärisches CO_2 vermag die langwellige Wärmerückstrahlung der Erde zu absorbieren und zu reemitieren. Verstärkt durch Wasserdampf bewirkt dies eine Temperaturerhöhung nahe der Erdoberfläche: Ohne diesen natürlichen Treibhauseffekt betrüge die Oberflächentemperatur der Erde nur -15°C (Houghton et al., 1990). Was nun heute vereinfachend als Treibhauseffekt diskutiert wird, ist der Anteil, der eine zusätzliche globale Temperaturerhöhung ("global warming") durch anthropogenen (d. h. vom Menschen verursachten) Eintrag von CO_2 in die Atmosphäre hervorruft.

Die Zunahme von atmosphärischem CO_2 wird seit 1958 auf Mauna Loa, Hawaii, und am Südpol gemessen *(Keeling, 1993).* Im letzten Jahrzehnt wurde die Anzahl dieser Stationen um etwa 20 zusätzliche Meßstationen erweitert. Dabei wurde in 30 Jahren ein Anstieg von 315 auf 360 ppm ((= parts per million, millionstel Volumenanteil) festgestellt. Die Ursachen dafür sind Rodung von Wäldern, veränderte Landnutzung und zunehmende Verbrennung von Erdöl, Erdgas und Kohle.

Ungefähr die Hälfte dieses Eintrags in Höhe von 7 Gt C a⁻¹ (1 Gt = 10^{15} g) verbleibt in der Atmosphäre. Schätzungen auf der Grundlage von Boxmodellen (Oeschger et al., 1975) und verschiedenen Ozeanzirkulationsmodellen (Maier-Reimer und Hasselmann, 1987; Sarmiento et al., 1992) ergeben eine Aufnahme durch den Weltozean in Höhe von ca. 2 Gt C a⁻¹ (Houghton et al., 1990). Der Verbleib der restlichen ca. 1.6 Gt C a⁻¹ ist ungewiß und wird traditionell mit dem Begriff "missing sink"



Abbildung 1: Beobachtungen der mittleren CO₂-Konzentration (1980-1987) als Funktion der geographischen Breite (Symbole = Meßdaten), gezeichnet als Abweichung zu Werten am Südpol. Die durchgezogene Linie zeigt die simulierten, zonal gemittelten Erdoberflächenkonzentrationen mit fossiler Emission als einziger Quelle (nach Heimann (1993)).

umschrieben. Als Senke kommen wegen ihrer raschen Austauschrate hauptsächlich Ozean und terrestrische Biosphäre in Frage.

Messungen der mittleren jährlichen atmosphärischen CO_2 -Konzentration auf verschiedenen geographischen Breiten ergeben, als Abweichung zu Werten am Südpol aufgetragen, einen Nord-Süd-Gradienten von ca. 3 ppm. In Abb. 1 ist dieser Gradient dargestellt. Die durchgezogene Linie zeigt die zonal gemittelten Oberflächenkonzentrationen auf der Grundlage eines dreidimensionalen Transportmodells für die Atmosphäre (Keeling et al., 1989b), bei dem nur fossile Brennstoffe als Quellen angenommen wurden und das keine Senken besitzt (Heimann, 1993). Der berechnete Gradient beträgt über 5 ppm. Es bleibt also ein um 2 ppm stärkerer Nord-Süd-Gradient zu erklären.

Die Ausbildung eines Nord-Süd-Gradienten erscheint verständlich, da über 95%

der fossilen Emissionen in den mittleren Breiten der Nordhemisphäre stattfinden.

Der Vergleich des von Keeling et al. berechneten Gradienten mit den Messungen läßt zwei Schlüsse zu:

- Die höheren Werte am Äquator in den Messungen deuten auf eine weitere Quelle aufgrund von Regenwaldrodung in dieser Region hin. Durch verminderte CO₂-Speicherfähigkeit entstehen zusätzliche CO₂-Quellen.
- 2. In der Nordhemisphäre muß sich eine starke Senke befinden, die die Differenz von ca. 2 ppm der beiden Kurven dort kompensiert.

Auch eine Studie von Tans et al. (1990) kommt zu dem Schluß, daß in den mittleren Breiten der Nordhemisphäre eine Senke in der Größenordnung von 1-2 Gt Ca⁻¹ existieren muß. Um festzustellen, ob diese Senke in der terrestrischen Biosphäre oder im Ozean liegt, haben Keeling et al. die meridionale Verteilung des Kohlenstoffisotops ¹³C untersucht (Keeling et al., 1989a).

Pflanzen bauen bei Photosynthese bevorzugt ¹²C ein, so daß eine Speicherung von Kohlenstoff in pflanzlichem Material eine Anreicherung von ¹³C in der Atmosphäre zur Folge hat. Eine große terrestrische Senke würde sich also im ¹³C-Gradienten bemerkbar machen müssen, wohingegen eine ozeanische Senke nur einen kleinen, entgegengesetzten Einfluß auf die ¹³C-Verteilung hätte. Untersuchungen dazu ergaben eine bessere Übereinstimmung für das Szenario mit ozeanischer Senke (Keeling, 1993; Keeling et al., 1989b).

Diese Interpretation würde eine entsprechende CO_2 -Partialdruckdifferenz zwischen Ozean und Atmosphäre erfordern. Tans et al. (1990) stellten einen globalen Datensatz der CO_2 -Partialdruckdifferenzen zusammen, der allerdings große räumliche und zeitliche Lücken aufweist. Mit diesen Daten konnten sie aber keinen ausreichend großen Gradienten nachweisen, der die These einer ozeanischen Senke gestützt hätte. Sie folgerten daraus, daß die wesentliche Senke in der terrestrischen Biosphäre zu suchen sei.

Es existieren also zwei sich gegenseitig widersprechende Hypothesen, was die Lokalisisierung der "vermißten" Senke betrifft. Beide Studien benutzten Atmosphärentransportmodelle, für die es keine Rolle spielt, wie der Transport von CO₂ im Ozean vonstatten geht und ob möglicherweise im präindustriellen Ozean schon ein CO_2 -Gradient vorhanden war. Ein präindustrieller Gradient, d. h. verstärkte CO₂-Aufnahme aus der Atmosphäre in der Nordhemisphäre, südwärtiger Transport im Ozean und Ausgasen im Süden schon bevor CO₂ durch den Menschen in die Atmosphäre gebracht wurde, könnte den Widerspruch der Aussagen von Tans et al. und Keeling et al. abschwächen. Das Wissen um die Existenz oder Nichtexistenz eines solchen Gradienten im vorindustriellen Ozean würde die Suche nach der Quellenund Senkenverteilung für Kohlendioxid erleichtern. Gab es keinen solchen Gradienten, so bleiben die beiden widersprüchlichen Thesen bestehen. Gab es ihn, so würde die anthropogene Quellen- und Senkenverteilung sein "Muster" überlagern und aus der heute beobachteten Verteilung könnten keine Rückschlüsse auf die Lokalisierung der "missing sink" gezogen werden.

Keeling et al. kommen unter der Annahme einer ozeanischen Senke in der Nordhemisphäre mit ihrem Atmosphärentransportmodell auf einen atmosphärischen Transport von ca. 1 Gt Ca⁻¹ von Süd nach Nord . Dieser Transport wird kompensiert durch Aufnahme im Nordatlantik. Das dort aufgenommene CO₂ wird in der Tiefe nach Süden transportiert und südlich von 40°S wieder an die Atmosphäre abgegeben. Neuere Untersuchungen deuten eher auf einen noch kleineren Gradienten als den von 1 Gt C hin (*Heimann, pers. Mitteilung*).

Ein solcher Transport im Atlantik wurde tatsächlich von Broecker und Peng (1993) indirekt identifiziert. Sie berechneten aus Meßdaten der GEOSECS (<u>Ge</u>ochemical <u>Ocean Section Study</u>)- und TTO (<u>Transient Tracers in the Ocean</u>)-Expeditionen einen präindustriellen Nettotransport im Ozean von 0.6 Gt C a⁻¹ von Nord nach Süd.

Ziel dieser Arbeit ist nun die Untersuchung dieses präindustriellen interhemisphärischen CO_2 -Gradienten. Es gibt im wesentlichen zwei Mechanismen, die für seine Existenz verantwortlich sein könnten: die marine Biosphäre und die Ozeanzirkulation (dabei vor allem die thermohaline Zirkulation). Die Untersuchungen werden mit einem zonal integrierten Kohlenstoffzirkulationsmodell durchgeführt, das die wichtigsten Prozesse wie biologische Produktion und Gasaustausch zwischen Ozeanoberfläche und Atmosphäre enthält. Studien, mit denen die Zirkulation variiert wird, sind mit diesem zonal integrierten Modell und den vorgebenen Strömungsfeldern nicht möglich. Es handelt sich bei den Experimenten aus diesem Grunde hauptsächlich um Variationen biologischer Parameter. In Sensitivitätsstudien, in denen die biologische Produktion ganz abgestellt wird, bestätigt sich, daß ein rein thermodynamischer Ozean nicht in der Lage wäre, einen interhemisphärischen Nettotransport von CO_2 zu erzeugen. Dieses Resultat ist ein Indiz dafür, daß Biologie der wesentliche Faktor für die Ausbildung eines CO_2 -Gradienten ist.

Es stellte sich außerdem heraus, daß auch die Wahl des Gasaustauschkoeffizienten eine Rolle für den interhemisphärischen Gradienten spielt. Eine weitere Hypothese, nämlich daß die Zeit, die zur Durchmischung der Atmosphäre benötigt wird, einen Einfluß haben könnte, konnte ausgeschlossen werden. Verdopplung und Halbierung des benutzten Wertes von 1.3 Jahren brachten keine Veränderungen der betrachteten Ergebnisse.

In den ersten Kapiteln der Arbeit wird zunächst eine Einführung in den globalen Kohlenstoffkreislauf und die Kohlenstoffchemie in Meerwasser gegeben. Nach einer Erläuterung des verwendeten Modells werden die durchgeführten Sensitivitätsstudien vorgestellt und diskutiert. Für die Wahl der Parameter wird mit der Methode der kleinsten Quadrate die Parameterkombination ausgewählt, mit der die Modelldaten am dichtesten bei den Meßdaten liegen. Mit den so getroffenen Annahmen für biologische Produktion kann mit dem stark vereinfachten, zonal integrierten Modell ein interhemisphärischer Nord-Süd-Gradient für CO₂ erzeugt werden. Im letzten Kapitel werden die Ergebnisse zusammengefaßt und ein Ausblick auf weitere Anwendungen mit dem verwendeten Modell gegeben.

2 Kohlenstoffverteilung

Abbildung 2: Die wichtigsten Kohlenstoffreservoire und ihr Austausch untereinander (nach Houghton et al. (1990)).

Angaben in GtC (=10¹⁵ gC) und $GtCa^{-1}$.

Wegen Rundungen erscheinen die Bilanzen nicht geschlossen.



Als Einführung in das Thema des Kohlenstoffkreislaufs werden in diesem Kapitel die größten Kohlenstoffreservoire vorgestellt und die jeweilige Art der Speicherung kurz diskutiert. Abb. 2 gibt eine grobe Übersicht über die Verteilung der verschiedenen Kohlenstoffreservoire und deren Austausch untereinander.

Der größte Kohlenstoffspeicher ist das Sedimentgestein mit geschätzten 65 000 000 Gt C, das in Laufe von 500 000 Jahren aufgebaut wurde. Im Ozean befinden sich insgesamt 39 000 Gt Kohlenstoff, d. i. etwa 50 mal soviel Kohlenstoff wie in der Atmosphäre, die einen Gehalt von 750 Gt C aufweist. Boden, Humus und Landbiosphäre zusammengerechnet bilden ein Reservoir von 2 000 \pm 500 Gt Kohlenstoff.

Der atmosphärische Kohlenstoffgehalt wird gewöhnlich als Konzentration in ppm (=parts per million, millionster Teil eines Volumens) angegeben und hat zur Zeit einen Wert von ca. 360 ppm. Integration über die Erdoberfläche ergibt, daß 1 ppm in der Atmosphäre 2.123 Gt C entspricht.

Der Transport vom Ozean ins Sediment ist mit einer Sedimentationsrate von



Abbildung 3: Tiefenprofil von ΣCO_2 in $\mu mol/l$ (Tiefe in km) (nach Broecker und Peng (1982)).

0.2 Gt C pro Jahr sehr gering. Am intensivsten sind die Bruttoumsätze zwischen Atmosphäre und Ozean bzw. Atmosphäre und Biosphäre mit je ca. 100 Gt C pro Jahr in beide Richtungen. Man kan davon ausgehen, daß sich dieses System vor Beginn der Industrialisierung im Gleichgewicht befunden hat. Dieser Gleichgewichtszustand wird gestört durch Einträge anthropogenen Ursprungs. Durch Landnutzungsänderungen (z. B. Regenwaldrodung) werden zusätzlich 2 Gt C, durch fossile Emissionen (Verbrennung von fossilen Ressourcen) zusätzlich 5 Gt C pro Jahr in die Atmosphäre gebracht. Vermutlich ungefähr die Hälfte davon nehmen Oberflächenozean und Landbiosphäre wieder auf, so daß effektiv ca. 3 Gt C pro Jahr in der Atmosphäre verbleiben. Obwohl diese Größe absolut gesehen gering erscheint, stellt dieser zusätzliche Fluß, der mit der Sedimentationsrate von 0.2 Gt C a⁻¹ verglichen werden muß, doch eine Störung eines sich im Gleichgewicht befindenden Systems dar.

2.1 Ozean

Kohlenstoff liegt im Ozean in anorganischer und organischer Form vor, wobei der in lebender Biomasse gebundene organische Anteil etwa 3 Gt und der gelöst vorkommende etwa 1 000 Gt ausmacht.

Von den insgesamt 39 000 Gt Kohlenstoff befinden sich 1 000 Gt in den Oberflächenschichten, der Rest im tiefen Ozean. Abb. 3 zeigt typisches Profil des Gesamtkohlenstoffs (ΣCO_2 oder DIC (dissolved inorganic carbon)) mit einer Zunahme bis zum Maximum in 1 000 km Tiefe und leichter Abnahme in größeren Tiefen. Das ΣCO_2 -Maximum wird erzeugt durch Remineralisierung von absinkendem biologischem Material, das in der Oberflächenschicht des Ozeans erzeugt wurde.

Der beobachtete vertikale Gradient des ΣCO_2 ist zum einen ein thermischer Effekt, da kälteres Wasser ein höheres Lösungsvermögen für CO_2 besitzt. Den weitaus größten Anteil daran, nämlich ungefähr zwei Drittel, hat aber der Einfluß der marinen



Abbildung 4: Sinkgeschwindigkeiten für verschiedene Partikel im Meer. Es ist die Absinkrate in m pro Tag aufgetragen gegen die unterschiedliche Größe der Teilchen (von Staub mit 0.5μm Durchmesser bis zu Foraminiferen mit 200μm) (nach Degens et al.(1984)).

Biosphäre.

Organischer Kohlenstoff entsteht durch Photosynthese in den oberen 100 Metern des Ozeans, in der euphotischen Schicht ¹, sofern genügend Nährstoffe (vor allem Phosphat und Nitrat) vorhanden sind. Unter Verbrauch von Nährstoffen wird anorganischer Kohlenstoff in organischen umgewandelt. Ungefähr 9/10 des gebildeten Materials wird innerhalb von Wochen bis Monaten in der Oberfläche remineralisiert und steht wieder als anorganischer Kohlenstoff zur Verfügung. Der Rest sinkt in der Wassersäule nach unten und wird fast vollständig in den oberen 1 000 Metern remineralisiert (Suess, 1980). Abb. 4 zeigt Sinkgeschwindigkeiten für verschieden große Partikel im Meer.

¹Die euphotische Schicht ist so definiert, daß sie in der Tiefe endet, in der gerade noch 1% der Intensität des Oberflächenlichts vorhanden ist. Die Lichtintensität I_0 an der Oberfläche nimmt mit der Tiefe z nach $I(z) = I_0 \cdot exp(-kz)$ exponentiell ab. Die Tiefe der euphotischen Schicht in Metern schwankt regional, da sie sehr stark von der Klarheit der Wassers abhängt. Für ganz klares Wasser $(k = 0.04m^{-1}$ für blaues Licht, das die Maximalenergie der Sonnenstrahlung besitzt) liegt sie nach dieser Formel bei 115 m.

Das ebenfalls gebildete, schwerere Kalkschalenmaterial sinkt weiter nach unten und wird erst in Tiefen, in denen keine Kalzitsättigung mehr vorliegt, aufgelöst (die Löslichkeit nimmt mit der Tiefe zu). Die Grenze zwischen gesättigten und ungesättigten Bereichen, die Lysokline, liegt im nördlichen Atlantik in ca. 5 km Tiefe, im nördlichen Pazifik bei etwa 1km.

Die Verteilung von Kohlenstoff wie auch anderer biologisch relevanter Größen im Ozean wird stark bestimmt durch die Ozeanzirkulation. Auf der Grundlage von Meßdaten, die bei den Geochemical Ocean Section Studies (GEOSECS)- Expeditionen in den siebziger Jahren entlang eines Längsschnittes im Westpazifik und Westatlantik aufgenommen wurden (*Bainbridge, 1980; Bainbridge, 1981*) (Abb. 6), entwickelte Broecker das Bild eines "Fließbands" ("conveyor belt", s. Abb. 5) für die Verteilung von biochemischen Tracern. Arktisches und subarktisches Tiefenwasser fließt im At-



Abbildung 5: Zirkulation der Ozeane nach Broecker; Beschreibung siehe Text.

lantik in 2 000 m Tiefe Richtung Süden, überquert den Äquator und tritt in der antarktischen Konvergenzzone an die Oberfläche. Dieses Tiefenwasser mit einer relativ geringen ΣCO_2 -Konzentration (< 2170 μ mol/l) reichert sich auf seinem Weg nach Süden an Kohlenstoff an, der aus den oberen Schichten in die Tiefe fällt. Dieser "Kohlenstoffregen" kommt dadurch zustande, daß in der euphotischen Schicht gebildetes Material absinkt und dabei aufgelöst wird. Das antarktische Zwischen- und Bodenwasser besitzt daher einen Kohlenstoffgehalt von mehr als 2 240 μ mol/l. Die Zirkulation im Pazifik ist umgekehrt. Dort fließt bodennahes Wasser Richtung Norden, reichert sich durch organischen "Kohlenstoffregen" an und erreicht sein Konzentrationsmaximum an ΣCO_2 im Nordpazifik. Dort gelangt es an die Oberfläche und als Oberflächenstrom nach Süden.



Abbildung 6: Verteilung der ΣCO_2 -Konzentrationen nach GEOSECS. a) Westatlantik b) Westpazifik. Konzentrationen in $\mu mol/l$.

2.2 Terrestrische Biosphäre

Die Landbiosphäre umfaßt ca. 2 100 Gt C, wovon sich rund 25% in der Landvegetation und 75% in den Böden befinden. Pflanzen nehmen durch Photosynthese global ca. 100–120 Gt C in Form von CO_2 auf und geben ungefähr die Hälfte davon nach kurzer Zeit wieder an die Atmosphäre ab. Holz hat längere Austauschzeiten; so beträgt die durchschnittliche Verweildauer für Kohlenstoff in Waldgebieten 16–20 Jahre, außerhalb von Wald dagegen nur 3 Jahre. Besonders langfristige Kohlenstoffspeicherung ist nur bei Bildung von Holzkohle und Torf gegeben (Bolin, 1986).

Dieses System wurde im Laufe der vergangenen 200 Jahre durch den Menschen gestört. Die gesamte Abgabe an Kohlenstoff bedingt durch Landnutzungsänderungen (hauptsächlich Abholzung) zwischen 1850 und 1985 wurde auf 115 Gt C beziffert *(Houghton und Skole, 1990)*. Waldgebiete können zwar im Vergleich zu kultivierten Landflächen 20–100mal mehr Kohlenstoff speichern *(Houghton et al., 1990)*. Im Gleichgewicht (Absterben und Nachwachsen von Biomasse halten sich die Waage) bleibt ihr Kohlenstoffbudget unverändert. Daher ist auch noch völlig ungeklärt, ob Wälder eine Senke von 2–3.4 Gt C pro Jahr darstellen, wie von Tans et al. vermutet wird *(Tans et al., 1990)*. (Zahlenangaben z. T. nach Kaduk *(1995)*.)

2.3 Atmosphäre

In der Atmosphäre liegt Kohlenstoff fast ausschließlich als CO_2 vor. Andere Kohlenstoffverbindungen (z. B. CO mit einer Lebensdauer von 12 Jahren, CH₄ mit einer Lebensdauer von weniger als 1 Jahr) machen nur 1.5% des gesamten atmosphärischen Kohlenstoffs aus.

Im Jahre 1957 begann man in La Jolla, Kalifornien, mit modernen Messungen des atmosphärischen CO₂, die in den 60er und 70er Jahren nach und nach auf mehrere Stationen zwischen Arktis und Antarktis ausgedehnt wurden. (Abb. 7)

Eine dieser kontinuierlich arbeitenden Meßstationen ist das Mauna Loa Observatory, das in 3 400 Metern Höhe an der Nordostflanke eines erloschenen Vulkans auf Hawaii gelegen ist. Die Messungen, die dort weitgehend unbeeinflußt von anthropogenen Störungen aufgenommen werden, können als Mittelwerte der Atmosphärenkonzentration der Nordhemisphäre verwendet werden. Ihre Aufnahmen zeigen jahreszeitlich bedingte Oszillationen (s. Abb. 8). Neben den saisonalen Schwankungen durch Unterschiede in der pflanzlichen CO_2 -Speicherung (Speicherung in Blättern im Frühling und Abwerfen von Laub im Herbst), erkennt man einen deutlichen Anstieg der Kurve, im Mittel um ca. 1 ppm pro Jahr.



Abbildung 7: Meßstationen im Pazifik zur Beobachtung des atmosphärischen pCO₂ (nach Keeling *(1993)*).



Abbildung 8: Die obere Kurve zeigt die Aufnahme der Beobachtungen des atmosphärischen pCO₂ auf Mauna Loa von 1958 bis 1990 *(Keeling et al., 1989a).* Die untere, durchgezogene Kurve stellt die Entwicklung seit 1750 auf der Grundlage von Meßdaten aus Eisbohrkernen der Station Siple am Südpol dar (Meßpunkte sind mit Fehlerbalken versehen) *(Friedli et al., 1986).* Die gepunktete Linie ist die Fortführung der Kurve durch das jährliche Mittel von Mauna Loa. Konzentrationsangaben in ppm (nach Heimann *(1993)*).



Abbildung 9: CO₂-Konzentrationen(unten) und geschätzte Temperaturänderungen (∆T in °C, obere Kurve) der letzten 160 000 Jahre, wie sie aus dem Eisbohrkern in Vostok bestimmt wurden (nach Barnola (1987)). Die untere Achse gibt das Alter in kyr BP (= kiloyears before present=10³ Jahre vor heute) an, das der Tiefe der Bohrung (obere Achse in m) zugeordnet werden kann.

Der pCO₂-Gehalt in der Atmosphäre vor Beginn der Industrialisierung Anfang des 20. Jahrhunderts kann aus der Analyse von Gasblasen, die im Inlandeis Grönlands und der Antarktis eingeschlossen waren, bestimmt werden. Die längste Meßreihe für pCO₂ stammt aus dem Eisbohrkern in Vostok in der östlichen Antarktis (s. Abb. 9) und umfaßt den Zeitraum von 0–160 kyr BP (= $160 \cdot 10^3$ years before present (Jahre vor heute)) (Barnola et al., 1987). Dabei liegen die Werte für den vorindustriellen pCO₂ bei 270–285 ppm.

Abb. 10 zeigt den Anstieg der CO_2 -Emissionen. Neben dem totalen Anstieg seit 1835 sind die Anteile ausgewiesen, die durch Landnutzungsänderungen (Wald und Böden) und durch Verbrennung von fossilen Brennstoffen entstehen. Bemerkenswert ist, daß die maximale Abgabe von CO_2 durch Rodung schon kurz vor der Jahrhundertwende zu erkennen ist. Dieses Maximum wurde hervorgerufen durch den sogenannten "Pioniereffekt", der den Beginn veränderter Landwirtschaft und Siedlungsgewohnheiten beschreibt. Der steile Anstieg der punktierten Kurve seit den 70er Jahren ist mit auf einen starken Anstieg des Individual-und Luftverkehrs zurückzuführen.



Abbildung 10: Entwicklung des Kohlenstoffausstoßes durch Verbrennung fossiler Brennstoffe (gepunktete Linie) und durch Landnutzungsänderungen (gestrichelte Linie). Die Angaben für den Ausstoß durch die Landbiosphäre basieren auf δ^{13} C -Messungen von Freyer und Belacy (1983) und Modellrechnungen (Peng et al., 1983) und werden noch diskutiert.

2.4 Kohlenstoffisotope

In der Natur kommen drei Isotope von Kohlenstoff vor: Neben den stabilen Isotopen ¹²C und ¹³C findet man auch das radioaktive ¹⁴C mit einer Halbwertszeit von 5 730 Jahren. Natürlicher Kohlenstoff besteht aus einem Isotopengemisch von 98.8% ¹²C, 1.12% ¹³C und ca. 10⁻¹⁰% ¹⁴C.

Die Masse des Isotops ¹²C wird seit 1961 als Bezugsmasse für die Atommasse verwendet (1 Atom ${}^{12}C \doteq 12u$).

¹⁴C entsteht in der oberen Atmosphäre aus Stickstoff unter Einfluß kosmischer Strahlung. Es gelangt durch Gasaustausch auch in die Ozeane und wird dort verteilt. Sein Vorkommen wird unter anderem zur Herkunfts- und Altersbestimmung von Wassermassen genutzt.

Die ozeanische Verteilung von ¹³C wird hauptsächlich von Fraktionierungseffekten bestimmt. Unter Fraktionierung versteht man Trennung von Isotopen beim Übergang in andere Medien aufgrund z. B. ihrer unterschiedlichen Massen oder Molekülstrukturen. Da ¹³C etwas schwerer ist als ¹²C und somit das Wasser weniger leicht verlassen kann, ändert sich an der Grenzfläche zwischen Ozean und Atmosphäre das Verhältnis von ¹³C zu ¹²C. Es ist in atmosphärischem CO₂ um durchschnittlich 9°/_{oo} geringer als in der Ozeanoberfläche. Diese Verarmung ist von der Temperatur abhängig; so ist bei 0° C der Wert 10.6°/_{oo} und variiert bis 7.6°/_{oo} bei 30°C (Broecker und Peng, 1982). Für die lokal unterschiedlichen Werte von ¹³C/¹²C gibt es noch einen anderen Grund. Bei Produktion von pflanzlichem Material wird ¹²C leicht bevorzugt eingebaut, was sich in einem um ca. 20°/_{oo} niedrigeren Gehalt im Material verglichen mit dem umgebenden Wasser bemerkbar macht. Das bedeutet, daß z. B. an Orten hoher biologischer Aktivität in der obersten, 50–100 m tiefen Wasserschicht das ${}^{13}C/{}^{12}C$ -Verhältnis größer ist als in tiefen Schichten, wo schon Remineralisation stattgefunden hat. Der Anteil, der von diesen biologischen Prozessen herrührt, macht 2°/ $_{oo}$ des oben angegebenen Zahlenwerts für den Unterschied zwischen atmosphärischem und ozeanischem ${}^{13}C/{}^{12}C$ -Verhältnis aus. Die restlichen 7°/ $_{oo}$ sind thermodynamischer Natur.

Die Verhältnisse der Kohlenstoffisotope werden für gewöhnlich als δ -Werte angegeben, die als promill-Abweichung der Probe von einem Referenz-Verhältnis definiert sind:

$$\delta^{13}C = \left(\frac{({}^{13}C/{}^{12}C)_{\text{Probe}} - ({}^{13}C/{}^{12}C)_{\text{ref}}}{({}^{13}C/{}^{12}C)_{\text{ref}}}\right) \cdot 1000 \quad . \tag{1}$$

Das Referenzverhältnis hat den Wert

 $\binom{^{13}C/^{12}C}{_{ref}} = 0.0112372$ (Keeling, 1993)

Beim Isotop ¹⁴C sind die Fraktionierungseffekte größer, da ¹⁴C ein höheres Atomgewicht besitzt. Allerdings liegen die Werte der im Ozean auftretenden, zerfallsbedingten Gradienten für ¹⁴C um 1-2 Größenordnungen höher, so daß Fraktionierungseffekte für die ¹⁴C -Verteilung eine untergeordnete Rolle spielen. Für den δ -Wert hat man die gleiche Definition wie bei ¹³C. Meistens wird δ^{14} C jedoch als Δ^{14} C ausgedrückt. Dabei gibt man die Abweichung des Verhältnisses von ¹⁴C zum Gesamtkohlenstoff (Summe aller Isotope) an, wobei mittels des ¹³C-Gehaltes der Probe etwaige nicht zerfalls-, sondern fraktionierungsbedingten ¹⁴C-Beiträge so normiert werden, als würden sie in terrestrische Biomasse (Holz) mit einem δ^{13} C-Wert von -25°/_{oo} übertragen. Diese Definition bietet den Vorteil, daß Proben aus unterschiedlichen Materialien und in unterschiedlichen Aggregatzuständen bezüglich ihres ¹⁴C-Alters direkt miteinander verglichen werden können .

Eine Näherungsformel, die von Fraktionierungseinflüsse frei ist, lautet dann (Broecker und Olson, 1961):

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

3 Kohlenstoffkreislauf im Ozean

Einige der Größen, die im Zusammenhang mit der Kohlenstoffchemie in Meerwasser von Bedeutung sind, sind abhängig vom pH-Wert des Wassers. Zur Klärung dieses Begriffs und dem der Pufferung, die für den Kohlenstoffkreislauf von entscheidender Bedeutung ist, werden im folgenden zwei kurze Kapitel zu diesen Themen eingefügt. Danach werden die grundlegenden chemischen Prozesse, die sich im Meerwasser abspielen, erläutert.

3.1 pH-Wert, Säure-Basen-Reaktionen

3.1.1 pH-Wert

Je mehr H⁺-Ionen eine Lösung enthält, umso saurer ist sie. Um das Maß des Säuregrades auszudrücken, benutzt man die Definition des pH-Wertes.

Der pH-Wert ist der negative dekadische Logarithmus des Zahlenwertes der molaren H⁺-Ionen-Konzentration:

$$pH = -lg[H^+] \quad . \tag{3}$$

In der Reaktion

$$H_2 O \rightleftharpoons H^+ + O H^- \tag{4}$$

liegt das Gleichgewicht weit auf der linken Seite, d. h. es reagieren nur so wenige H_2O -Moleküle miteinander, daß ihre Konzentration praktisch konstant bleibt und in die Dissoziationskonstante

$$const = \frac{[H^+] \cdot [OH^-]}{[H_2O]} \quad (Massenwirkungsgesetz, s. auch weiter unten)$$
(5)

miteinbezogen werden kann:

$$[\mathrm{H}^+] \cdot [\mathrm{OH}^-] = \mathrm{const} \cdot [\mathrm{H}_2\mathrm{O}] =: \mathrm{K}_{\mathrm{W}} \quad . \tag{6}$$

 K_W heißt Ionenprodukt des Wassers und beträgt bei 25°C $1 \cdot 10^{-14} \text{mol}^2/l^2$. Für reines Wasser ist

$$[H^+] = [OH^-] = \sqrt{K_W} = 10^{-7} \text{mol/l} \quad . \tag{7}$$

Meerwasser hat einen pH-Wert zwischen 7.9 und 8.3, typisch ist 8.2. Es reagiert also alkalisch und verändert, im Gegensatz zu z. B. einer Kochsalzlösung, bei Säure- oder Basenzusatz seinen pH-Wert kaum. Dieses Verhalten wird als Pufferung bezeichnet. Bei Zugabe von CO₂ fällt also der pH-Wert nur sehr gering, was seine Ursache in der weiter unten erläuterten Pufferwirkung hat.



Abbildung 11: Acidität wäßriger Lösungen (nach Riedel (1982)).

3.1.2 Säuren und Basen

Nach Arrhenius (1883) (nach Riedel *(1982)*) sind Säuren Wasserstoffverbindungen, die in wäßriger Lösung durch Dissoziation H⁺-Ionen bilden, z. B.

$$\begin{array}{rcl} \text{HCL} & \stackrel{Diss}{\longrightarrow} & \text{H}^+ + \text{Cl}^- \\ \text{H}_2\text{CO}_3 & \stackrel{Diss}{\longrightarrow} & 2\text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-} \end{array}$$

Entsprechend sind Basen Hydroxide, die durch Dissoziation in wäßriger Lösung OH--Ionen bilden:

NaOH
$$\xrightarrow{Diss}$$
 Na⁺ + OH⁻

Nach der Definition von Brønstedt (1923) sind Säuren Moleküle oder Ionen, die Protonen liefern können ("Protonendonatoren"). Das Vorhandensein einer wäßrigen Lösung ist in dieser Definition also nicht mehr zwingend notwendig.

Eine Brønstedt-Säure und die aus ihr hervorgehende Brønstedt-Base werden als konjugierte Säure und Base bezeichnet:

 $\underbrace{HCl}_{S{\ddot{a}}ure} \rightleftharpoons \underbrace{Cl}_{konj.Base} + H^+ \quad Protolysereaktion=Protonen{"ubergabe"}$

Liegt bei der Reaktion einer Säure HA mit Wasser

$$HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$$

das Gleichgewicht weit auf der rechten Seite, so ist HA eine starke Säure.

Ein quantitatives Maß für die Stärke einer Säure ist die Massenwirkungskonstante der Protolysereaktion K_S

$$K_{S} = \frac{[H_{3}O^{+}][HA^{-}]}{[HA]}$$
 (8)

Ks heißt Säurekonstante. Abb. 11 zeigt Acidität und pH-Werte wässriger Lösungen.



Abbildung 12: a) CO_2 -Löslichkeit α und Dissoziationskonstanten k_1 und k_2 in Abhängigkeit von der Temperatur bei einem Druck von 1 atm und einem Salzgehalt von $35^{\circ}/_{\circ\circ}$.

b) k₁ und k₂ bei 2°C in Abhängigkeit vom Druck. Nach Broecker und Peng *(1982)*.

3.2 Kohlenstoffchemie in Meerwasser

Für Betrachtungen des Kohlenstoffkreislaufes in Meerwasser sind die chemischen Reaktionen, die mit Kohlendioxid ablaufen, von größter Bedeutung. CO₂ gelangt über Gasaustausch mit der Atmosphäre an der Wasseroberfläche ins Meer. Im Gegensatz zu z. B. Sauerstoff oder Helium ist CO₂ jedoch kein inertes Gas, d. h. das atmosphärische CO₂ reagiert im Ozean mit Wasser zu Kohlensäure (H₂CO₃), welches wiederum zu Bikarbonat (= Hydrogenkarbonat=HCO₃⁻) und Karbonat (CO₃²⁻) dissoziiert. Diese Reaktion ist reversibel und läuft in wenigen Minuten ab:

$$H_2O + CO_{2(gas)} \rightleftharpoons HCO_3^- + H^+ \rightleftharpoons CO_3^{2-} + 2H^+ .$$
(9)

Die Löslichkeit α von Kohlendioxid

$$\alpha = \frac{[H_2 CO_3]}{p CO_2} \tag{10}$$

ist bestimmt durch Temperatur, Salzgehalt und Luftdruck, wobei die Temperatur den größten Einfluß auf die Löslichkeit und damit auf den ozeanischen Partialdruck besitzt. Eine höhere Temperatur hat geringere Löslichkeit, also höheren Partialdruck zur Folge. Als grobe Abschätzung kann man für eine Temperaturerhöhung von 1°C einen Partialdruckanstieg von 4% annehmen *(Takahashi et al., 1983)*. Die Abhängigkeit der Löslichkeit α von der Temperatur ist in Abb. 12 dargestellt; angegeben ist α als Anzahl Mole des Gases pro kg Lösungmittel und Druck der darüberstehenden Luftsäule.

Teilreaktionen einer chemischen Reaktion befinden sich im Gleichgewicht, wenn Hin- und Rückreaktion die gleiche Stärke haben, d. h.

$$[A^+][B^-] = k_{AB} \qquad (Massenwirkungsgesetz (MWG)) \quad , \tag{11}$$

wobei die eckigen Klammern Konzentrationen meinen. Das Massenwirkungsgesetz besagt, daß der Quotient aus den Konzentrationen der Endprodukte und dem der Ausgangsstoffe einer Reaktion bei gegebener Temperatur und gegebenem Druck eine Konstante ist.

Für die Teilreaktionen

$$H_2CO_3 \rightleftharpoons HCO_3^- + H^+ \tag{12}$$

und

$$\mathrm{HCO}_{3}^{-} \rightleftharpoons \mathrm{CO}_{3}^{2-} + \mathrm{H}^{+} \tag{13}$$

ergeben sich die Dissoziationskonstanten k_1 und k_2 zu

$$k_{1} = \frac{[HCO_{3}^{-}] \cdot [H^{+}]}{[H_{2}CO_{3}]} =: \frac{h}{s} \cdot [HCO_{3}^{-}]$$
(14)

$$k_{2} = \frac{[CO_{3}^{2-}] \cdot [H^{+}]}{[HCO_{3}^{-}]} =: h \cdot \frac{[CO_{3}^{2-}]}{[HCO_{3}^{-}]} , \qquad (15)$$

wo $h = [H^+]$ eine Abkürzung für die Wasserstoffionenkonzentration und $s = [CO_2]_{gel.}$ für die des gelösten CO_2 ist.

Die Abhängigkeit der Dissoziationskonstanten von Druck und Temperatur zeigt ebenfalls Abb. 12. Bei steigendem Druck und steigender Temperatur nehmen die Konstanten höhere Werte an, d. h. das Gleichgewicht verschiebt sich zugunsten der Ionen zur rechten Seite der Reaktionsgleichung.

3.3 Gesamtkohlenstoff, Alkalinität und CO_2 -Partialdruck

3.3.1 Gesamtkohlenstoff und Partialdruck

Der gesamte anorganische Kohlenstoffgehalt des Meerwassers ist gleich der Summe von Kohlensäure, Bikarbonat, Karbonat und gelöstem CO₂-Gas, das aber wegen seines geringen Vorkommens im folgenden vernachlässigt wird:

$$\Sigma CO_2 := Gesamtkohlenstoff = [H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] \qquad (16)$$

Die Anteile der einzelnen Säuren hängen dabei vom pH-Wert des Wassers ab.

Abb. 13 zeigt die prozentuale Verteilung der drei Bindungsarten der Kohlensäure bei verschiedenen pH-Werten abgelesen werden. Unter normalen Bedingungen hat



Abbildung 13: Prozentuale Verteilung der Bindungsarten der Kohlensäure in Abhängigkeit vom pH (nach Dietrich et al. (1975)).

Meerwasser einen pH-Wert von 8.2 und damit ein $[H_2CO_3]$: $[HCO_3^-]$: $[CO_3^2^-]$ -Verhältnis von ungefähr 1 : 90 : 9. Man erhält also auch eine gute Näherung für Gesamtkohlenstoff, wenn man nur die Konzentrationen von Bikarbonat und Karbonat kennt:

$$\Sigma \text{CO}_2 \approx [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] \qquad (17)$$

Je niedriger der pH-Wert ist, umso mehr H^+ -Ionen sind vorhanden, d. h. umso mehr Kohlensäure ist im Wasser enthalten. In stark saurem Bereich unterhalb eines pH-Werts von 4 liegt praktisch nur noch freie Kohlensäure vor, die Dissoziation in Bikarbonat und Karbonat unterbleibt.

Mit der obigen Definition

$$s = [H_2 CO_3] \tag{18}$$

läßt sich der Partialdruck des Kohlendioxids (pCO_2) in Wasser beschreiben als

$$pCO_2 = \frac{s}{\alpha} \qquad , \tag{19}$$

wobei α die von Temperatur, Salzgehalt und Druck abhängige Löslichkeit des Gases ist.

Der Gesamtkohlenstoffgehalt und vor allem der ozeanische CO_2 -Partialdruck steigen also bei CO_2 -Zufuhr aus der Atmosphäre.

3.3.2 Alkalinität und Partialdruck

Die im vorangegangenen Kapitel eingeführten Dissoziationskonstanten sind temperaturabhängig. Damit ist das System der Gleichungen, die den Kohlenstoffkreislauf beschreiben, unterbestimmt. Eine zusätzliche Erhaltungsgröße ist die Differenz von negativen und positiven Ladungen in allen Dissoziationsprozessen. Mit dieser Größe, die Alkalinität genannt wird, ist das System geschlossen. In der Literatur existieren für die Definition der Alkalinität viele verschiedene Versionen (z. B. *(Rakestraw, 1949)*). Historisch wurde sie als eine Titrations-Alkalinität definiert; d. h. die Alkalinität, die als Summe aller negativen Ladungen dissoziierender schwacher Säuren aufgefaßt werden kann, wird durch Titration mit einer starken Säure bestimmt *(Dickson, 1981)*.

Die Alkalinität wird in Einheiten von Äquivalenzen pro Liter (equiv/l) angegeben. Ein Äquivalent entspricht zahlenmäßig einem Mol. So trägt z. B. 1 Mol Na⁺-Ionen 1 equiv positive Ladung, 1 Mol CO_3^{2-} -Ionen dagegen 2 equiv negative Ladung.

Addiert man die wichtigsten Kationen (Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺) in Meerwasser, so kommt man auf eine Zahl von 0.606 equiv/l (*Broecker und Peng, 1982*). Als Summe der wichtigsten Anionen (Cl⁻, SO₄²⁻, Br⁻) ergibt sich 0.604 equiv/l. Meerwasser ist jedoch ladungsneutral, und die fehlenden 0.002 equiv/l an negativen Ladungen werden hauptsächlich durch die Dissoziationsprodukte HCO_3^- und CO_3^{2-} der schwachen Säure H₂CO₃ ausgeglichen.

Die Anzahl der Ladungen überschüssiger Kationen starker Säuren und Basen, die durch einen Überschuß an Anionen schwacher Säuren ausgeglichen werden, wird mit dem Begriff Alkalinität zusammengefaßt. D. h.

Alkalinität =
$$[Na^+] + [K^+] + 2[Mg^{2+}] + 2[Ca^{2+}] + ...$$

- $[Cl^-] - 2[SO_4^{2-}] - [Br^-] - ...$ (20)

Diese Größe ist positiv und wird balanciert durch die Totale Alkalinität TA

$$\mathbf{TA} = [\mathrm{HCO}_{3}^{-}] + 2[\mathrm{CO}_{3}^{2-}] + [\mathrm{B}(\mathrm{OH}_{4})^{-}] + [\mathrm{OH}^{-}] - [\mathrm{H}^{+}] \quad , \tag{21}$$

die die am häufigsten vorkommenden Anionen einschließlich Borat enthält. Borat entsteht bei Ionisation von Borsäure

$$H_2O + H_3BO_3 \rightleftharpoons H^+ + B(OH)_4^-$$
(22)

und die Dissoziationskonstante k_b dieser Reaktionsgleichung lautet:

$$k_{b} = \frac{h \cdot [B(OH)_{4}^{-}]}{[H_{2}BO_{3}]} \qquad (23)$$

Nimmt man als ausgleichende Anionen näherungsweise und der Einfachheit halber nur Bikarbonat und Karbonat an, erhält man die sogenannte Karbonatalkalinität CA:

$$CA = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] \quad . \tag{24}$$

Eine ausführliche Darstellung der Alkalinität findet sich bei Dickson (1981).

Die Alkalinität kann, außer durch Prozesse wie Advektion und Verdunstung, nur durch organische Prozesse geändert werden; Zufuhr von atmosphärischem CO₂ ändert die Alkalinität nicht. In der Reaktion

$$H_2CO_3 + CO_3^{2-} \rightleftharpoons 2HCO_3^{--}$$

entsteht zwar Bikarbonat, was die Alkalinität steigert. Gleichzeitig wird aber Karbonat verbraucht und somit dieser Effekt wieder aufgehoben.

Bei biologischen Prozessen entsteht entweder weiches biologisches Material, "soft tissue", oder hartes Schalenmaterial oder Skelette. Die beiden letzteren gehen – bei Bildung von Kalkschalen – einher mit Bildung von Kalziumkarbonat:

$$Ca^{2+} + CO_3^{2-} \rightleftharpoons CaCO_3$$
 , (25)

d. h. dem System wird Karbonat entzogen und somit die Alkalinität gesenkt. Der Einfluß auf die Alkalinität ist doppelt so stark wie der auf den Gesamtkohlenstoffgehalt. Nach den Gleichungen (14), (15), und (19) steigt bei diesem Prozeß, also bei Absenkung der Alkalinität, der ozeanische Kohlendioxid-Partialdruck:

$$pCO_2 = \frac{s}{\alpha} = \frac{k_2}{\alpha \cdot k_1} \cdot \frac{[HCO_3^-]^2}{[CO_3^{2-}]} \quad .$$

$$(26)$$

Mit den Gleichungen (17) und (24) erhält man einfache Beziehungen für $HCO_3^$ und CO_3^{2-} :

$$[\mathrm{CO}_3^{2-}] \approx \mathbf{CA} - \Sigma \mathrm{CO}_2 \qquad ; \tag{27}$$

$$[HCO_3^-] \approx 2 \cdot \Sigma CO_2 - CA \qquad (28)$$

Benutzt man noch die Dissoziationskonstanten k_1 und k_2 aus den Gleichungen (14) und (15), erhält man auf ähnliche Weise die Konzentration von Kohlensäure und somit auch den pCO_2 :

$$[\mathrm{H}_{2}\mathrm{CO}_{3}] \approx \frac{\mathrm{k}_{2}}{\mathrm{k}_{1}} \cdot \frac{(2\Sigma\mathrm{CO}_{2} - \mathbf{CA})^{2}}{(\mathbf{CA} - \Sigma\mathrm{CO}_{2})}$$
(29)

$$pCO_2 \approx \frac{k_2}{\alpha k_1} \cdot \frac{(2\Sigma CO_2 - CA)^2}{(CA - \Sigma CO_2)}$$
 (30)

Diese Näherungen sind hilfreich, um Überschlagsrechnungen zu machen. Im Modell werden jedoch die exakten Ausdrücke von ΣCO_2 und TA nach Kapitel 3.4 berechnet.

3.4 Puffersystem

Im Zusammenhang mit der Aufnahme von atmosphärischem CO_2 ist es wichtig zu wissen, wie der Ozean bezüglich seines Gesamtkohlenstoffgehaltes reagiert.

Die Gleichungen (16) und (21) für Gesamtkohlenstoff ΣCO_2 und Boratalkalinität **TA** lassen sich mit Hilfe der Massenwirkungskonstanten k_1 (Gl.(14)) und k_2 (Gl.(15)) wie folgt umschreiben:

$$\Sigma CO_2 =:$$

$$C = s \cdot \left(1 + \frac{k_1}{h} + \frac{k_1 k_2}{h^2}\right)$$
(31)

$$A = s \cdot \left(\frac{k_1}{h} + \frac{2k_1k_2}{h^2}\right) + \frac{B_t}{(1+h/k_B)} + \frac{K_W}{h} - h \quad , \quad (32)$$

wobei Kw das Ionenprodukt von Wasser, k_B die Dissoziationskonstante der Borsäure und

$$B_{t} = [H_{3}BO_{3}] + [B(OH)_{4}^{-}]$$

der nahezu konstante Gesamtborgehalt ist. Bei infinitesimalen Änderungen von ΣCO_2 und Alkalinität sind also die totalen Ableitungen dieser Größen, die nach (31) und (32) Funktionen von *s* (Kohlensäuregehalt) und *h* (H⁺-Ionenkonzentration) sind, zu bilden.

$$C = C(s, h)$$

$$A = A(s, h)$$

$$dC = \frac{\partial C}{\partial s} ds + \frac{\partial C}{\partial h} dh$$
(33)

$$d\mathbf{A} = \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial s} ds + \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial h} dh \tag{34}$$

(35)

Die Alkalinität kann durch CO₂-Zufuhr nicht geändert werden. Also gilt

$$d\mathbf{A} = 0 = \mathbf{A}_s ds + \mathbf{A}_h dh \tag{36}$$

$$\iff dh = -\mathbf{A}_s \mathbf{A}_h^{-1} ds \quad . \tag{37}$$

(Hier und im folgenden wurde für die partielle Ableitung (z. B. $(\partial \mathbf{A}/\partial s)$) die Schreibweise \mathbf{A}_s verwendet.) Eingesetzt in (33) ergibt sich

$$d\mathbf{C} = ds \left(\mathbf{C}_s - \mathbf{C}_h \mathbf{A}_s \mathbf{A}_h^{-1} \right) \quad . \tag{38}$$

Eine relative Änderung erhält man dann als

$$\frac{d\mathbf{C}}{\mathbf{C}} = \frac{ds}{s} \cdot \frac{\left(\mathbf{C}_s - \mathbf{C}_h \mathbf{A}_s \mathbf{A}_h^{-1}\right)}{\left(1 + \frac{\mathbf{k}_1}{h} + \frac{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2}{h}\right)} := \frac{1}{\xi} \cdot \frac{ds}{s}$$
(39)

 $\xi = \frac{ds}{s} \left(\frac{dC}{C}\right)^{-1}$ ist der Pufferfaktor, der auch Revelle-Faktor genannt wird und den schon Arrhenius 1896 erwähnt hat (nach Revelle (1985)). In Worten bedeutet diese Gleichung, daß sich bei einer Änderung des Partialdrucks um x% der Gesamt-kohlenstoffgehalt um $\frac{x}{\xi}$ % ändert

Im Gleichgewichtszustand ist der atmosphärische Kohlendioxidpartialdruck $pCO_{2_{atm}}$ gleich dem ozeanischen $pCO_{2_{oz}}$ und es gilt mit Gleichung (19):

$$pCO_{2_{atm}} = pCO_{2_{oz}} = \frac{s}{\alpha}$$
(40)

$$\implies ds = \alpha \cdot \mathrm{dpCO}_{2_{atm}} \quad . \tag{41}$$

Der in (39) definierte Pufferfaktor läßt sich also auch schreiben als

$$\xi = \frac{\alpha \cdot dp CO_{2_{atm}}}{p CO_{2_{atm}}} \cdot \left(\frac{dC}{C}\right)^{-1} \qquad (42)$$

Der numerische Wert von ξ läßt sich ausrechnen mit den partiellen Ableitungen

$$\mathbf{C}_s = \left(1 + \frac{\mathbf{k}_1}{h} + \frac{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2}{h^2}\right) \tag{43}$$

$$\mathbf{C}_{h} = -s \left(\frac{\mathbf{k}_{1}}{h^{2}} + \frac{2\mathbf{k}_{1}\mathbf{k}_{2}}{h^{3}} \right)$$
(44)

$$\mathbf{A}_{s} = \frac{\mathbf{k}_{1}}{h} + \frac{2\mathbf{k}_{1}\mathbf{k}_{2}}{h^{2}} \tag{45}$$

$$\mathbf{A}_{h} = s \left(-\frac{\mathbf{k}_{1}}{h^{2}} - \frac{4\mathbf{k}_{1}\mathbf{k}_{2}}{h^{3}} \right) - \frac{\mathbf{B}_{t}}{\mathbf{k}_{B} \left(1 + \frac{h}{\mathbf{k}_{B}} \right)^{2}} - \frac{\mathbf{K}_{W}}{h^{2}} - 1$$
(46)

und den Mittelwerten für die verwendeten Konstanten

$$\begin{array}{rcl} k_1 &\approx & 10^{-6} \, \mathrm{mol/l} \\ k_2 &\approx & 10^{-9} \, \mathrm{mol/l} \\ s &\approx & 10^{-5} \, \mathrm{mol/l} \\ h &\approx & 10^{-8} \, \mathrm{mol/l} \\ B_t &\approx & 10^{-4} \, \mathrm{mol/l} \\ k_B &\approx & 10^{-8} \, \mathrm{mol/l} \\ K_W &\approx & 10^{-14} (\, \mathrm{mol/l})^2 \end{array}$$

Mit diesen Größen erhält man für CO_2 einen Pufferfaktor von

 $\xi \approx 10$

das bedeutet z. B. , daß sich eine 10%
ige Erhöhung des pCO2 in einer 1%
igen Erhöhung von $\Sigma \rm CO2$ im Ozean bemerkbar macht.

Analog kann man einen Pufferfaktor für Alkalinitätsänderungen ausrechnen. Dabei kommt man auf einen Wert von -9.4,

$$\frac{ds}{s} = -9.4 \frac{d\mathbf{A}}{\mathbf{A}} \qquad , \tag{47}$$

d. h. Erhöhung der Alkalinität um 1% bewirkt eine Partialdruckerniedrigung von fast 10%.

Abb. 14 zeigt Werte des Pufferfaktors bei variablem ΣCO_2 und Alkalinität und vorgegebener Temperatur (20°C) und Salzgehalt (35°/oo). Prinzipiell könnte der Ozean durch sein Puffervermögen 83 % einer atmosphärischen Störung aufnehmen (Arrhenius nach Revelle (1985)); allerdings muß dabei berücksichtigt werden, daß die Atmosphäre nur mit der Oberfläche des Ozeans in Verbindung steht und seine Umwälzrate 1 000 bis 2 000 Jahre beträgt. Es wären also sehr lange Zeiträume nötig, um diese Störung vollständig auszugleichen.



Abbildung 14: Isolinien des Pufferfaktors ξ in Abhängigkeit von Alkalinität und ΣCO_2 bei einer Temperatur T=20°C und einem Salzgehalt S=35°/oo . Der Stern kennzeichnet den heutigen Zustand im Oberflächenwasser (ξ =10.6) (Holmén nach Kurz (1988)).

3.5 Einfluß von biologischen Prozessen auf den atmosphärischen Kohlendioxid-Partialdruck

In Meerwasser werden zwei verschiedene Arten von biologischem Material gebildet: weiches, zelluläres Material ("soft tissue") und Schalen und Skelette, die entweder aus Silikat oder Kalziumkarbonat bestehen. Die Zusammensetzung der verschiedenen Algenarten kann durch ein mittleres stöchiometrisches Verhältnis angegeben werden *(Redfield, 1934).*

Bei Produktion von soft tissue durch Photosynthese wird Kohlenstoff verbraucht, der dem Wasser entzogen wird (*Degens et al., 1984*):

$$122 \text{ CO}_2 + 16 \text{ NO}_3^- + \text{H}_2\text{PO}_4^- + 168 \text{ H}_2\text{O} + 17 \text{ H}^+ \iff (C_{122} \text{ H}_{355} \text{ O}_{120} \text{ N}_{16} \text{ P})_{partikulär} + (172 \text{ O}_2)_{gasförmig} \qquad (48)$$

Die in die Photosynthesegleichung eingehende Relation zwischen Kohlenstoff, Nitrat und Phosphat entspricht dem Redfield-Verhältnis von

 $P: N: C: \Delta O_2 \approx 1: 16: 122: -172$ (Takahashi et al., 1985),

das das Verhältnis dieser Elemente in Biomasse angibt. Dieses Verhältnis wird benutzt, um den Kohlenstoffanteil in organischem Material zu ermitteln. Dafür wird die gesamte Masse mit Hilfe von Sedimentfallen und Wasserproben bestimmt. Außer diesem partikulären organischen (POC) findet man noch gelösten Kohlenstoff (DOC), wobei die beiden Arten im allgemeinen über ihren Teilchendurchmesser (DOC mit Durchmesser < 0.45 μ m) unterschieden werden.

Der Entzug von Kohlenstoff senkt mit dem Gesamtkohlenstoffgehalt auch den CO₂-Partialdruck im Wasser. Durch Verbrauch von Nitrat werden dem System zusätzlich



Abbildung 15: Vektordiagramme, die die Änderung von Alkalinität und ΣCO_2 bei verschiedenen Prozessen beschreiben. Die Horizontale steht für ΣCO_2 , die Vertikale für Alkalinität. Oben: Photosynthese und Remineralisation; unten: Auflösung und Bildung von Kalk (nach Baes (1982)).

H⁺-Ionen entzogen, was die Alkalinität leicht anhebt. Pro Mol gebildetem zellulärem Material beträgt diese Steigerung ca. 0.16 equiv *(Baes Jr, 1982)* (s. auch Abb. 15). Auch dieser Effekt trägt zu einer Senkung des Partialdrucks bei.

Limitierung von Produktion geschieht vermutlich nur durch Nährstoff- und Lichtangebot, nicht durch vorhandenes CO_2 . Ein erhöhter CO_2 -Gehalt erhöht die biologische Produktion im Meerwasser nicht, höchstens deren Geschwindigkeit. So gibt es Untersuchungen, die eine lokal langsamere Produktion bei abnehmendem CO_2 -Angebot feststellten (*Riebesell et al., 1993*).

Neben weichem biologischem Material, dem soft tissue, werden auch Schalen und Skelette aus Kalk oder Silikat gebildet. Je nach Schalenart spricht man von Opal-(Silikat-)bildnern (z. B. Diatomeen und Radiolarien) oder Kalkbildnern (z. B. Coccolithophoriden und Foraminiferen). Bei Kalkbildung wird ebenfalls Kohlenstoff verbraucht, wobei die Bindung von Kohlenstoffatomen an Kalkschalen und weiches biologisches Material im globalen Mittel im Verhältnis 1:4 erfolgt (Broecker und Peng, 1982)². Abb. 16 zeigt Messungen des Verhältnisses von CaCO₃ zu organischem Kohlenstoff aus verschiedenen Ozeanregionen in Abhängigkeit von der Tiefe. Für das Verhalten des Partialdrucks ist entscheidend, welche von diesen beiden Planktonarten vorhanden ist bzw. überwiegt.

Während Silikatbildung keinen Einfluß auf den Partialdruck hat, steigert die Bildung von Kalkschalen den pCO₂. Bei diesem Prozeß wird nämlich dem Wasser Karbonat entzogen, was zwar sowohl die Alkalinität als auch den Gesamtkohlenstoffgehalt senkt. Der Beitrag von Karbonat zu Alkalinität ist aber doppelt so groß wie zu ΣCO_2 und somit resultiert ein Anstieg von pCO₂.

²Neuere Untersuchungen deuten eher auf ein Verhältnis von 1:5 hin (*Broecker, pers. Mitteilung*).



Abbildung 16: Verhältnis von Kalziumkarbonat zu organischem Kohlenstoff gegen die Tiefe halblogarithmisch aufgetragen. Die verschiedenen Symbole stehen für unterschiedliche Gegenden der Messung: polare Gebiete (Kreise), gemäßigte Breiten (Punkte) und Äquatorregion (Kreuze) (nach Tsunogai und Noriki (1991)).

Die vertikale Verteilung des sich im Ozean befindenden Kohlenstoffs und die Auswirkungen auf den CO_2 -Partialdruck lassen sich an Hand von drei Pumpensystemen (Volk und Hoffert, 1985) erklären (s. Abb. 17).

Das erste dieser Systeme, das als Löslichkeitspumpe bezeichnet werden kann, steuert die Speicherfähigkeit des Oberflächenwassers für Kohlenstoff durch Änderung der Löslichkeit für gasförmiges CO_2 und damit der Abgabe bzw. Aufnahme von ozeanischem Kohlenstoff. In kaltem bzw. salzarmem Wasser kann mehr CO_2 gelöst werden als in warmem bzw. salzreichem Wasser; in tropischen Gebieten ist also der Kohlendioxid-Partialdruck (p CO_2) höher als in hohen Breiten.

Die beiden anderen Pumpen, die organische Kohlenstoffpumpe und die $CaCO_3$ -Gegenpumpe, sind biologischer Natur. Bei der Produktion von Plankton werden Kohlenstoff und Nährstoffe in der Oberfläche verbraucht und der CO₂-Partialdruck verringert sich. Das biologische Material sinkt ab und wird in der Tiefe remineralisiert. Dabei wird der organische Kohlenstoff wieder in anorganischen umgewandelt, was im umgebenden Wasser den pCO₂ anhebt und den Kohlenstoffgradienten aufrechterhält. Gelangt dieses an ΣCO_2 angereicherte Wasser an die Oberfläche,

ATMOSPHAERE



Abbildung 17: Pumpensystem zur Erklärung der vertikalen Verteilung von Kohlenstoff im Ozean (Heinze, 1990). Erläuterung siehe Text.

so gast das überschüssige CO₂ dort aus.

Bei der Produktion von Kalkschalen dagegen wird durch Entzug von Karbonat die Alkalinität des Systems gesenkt, was wiederum den pCO_2 anhebt. Fällt biologisches Material in Form von Kalkschalen in die Tiefe und wird unterhalb der Lysokline wieder aufgelöst, so wird die Alkalinität in der Wassersäule angehoben, der pCO_2 sinkt und ein "upwelling" dieses Wassers resultiert in einer Aufnahme von CO_2 .

Die beiden zuletzt beschriebenen Mechanismen haben also tatsächlich eine gegenläufige Wirkung. Allerdings dominiert die organische Kohlenstoffpumpe gegenüber der $CaCO_3$ -Pumpe, da die Bindung von Kohlenstoffatomen an Kalkschalen und weiches biologisches Material, wie oben erwähnt, global etwa im Verhältnis 1:5 erfolgt. Biologische Prozesse reduzieren also insgesamt die Kohlenstoff-und Nährstoffkonzentration sowie die Alkalinität in der Oberflächenschicht des Ozeans und senken damit den CO_2 -Partialdruck. Ohne Biologie im Ozean würde der atmosphärische Partialdruck auf das doppelte des heutigen Wertes ansteigen *(Kurz und Maier-Reimer,* 1993).

3.6 Gasaustausch zwischen Ozean und Atmosphäre

Der Nettogasfluß zwischen Ozean und Atmosphäre ist das Produkt aus Gasaustauschkoeffizient λ und Partialdruckdifferenz des entsprechenden Gases zwischen Ozean und Atmosphäre :

$$F_{AO} = \lambda \cdot (p_A - p_O) \qquad , \tag{49}$$

wobei "A" für Atmosphäre und "O" für Ozean steht³. Der Gasaustauschkoeffizient λ , stellt vor allem eine Beziehung zwischen Gastransfer und der Windgeschwindigkeit her und kann dargestellt werden als ein Produkt aus der Übertragungsgeschwindigkeit w des Gases ("transfer velocity" oder "piston velocity") und der Löslichkeit α

$$\lambda = \alpha \cdot w \tag{50}$$

(51)

und hat die Einheit $mol m^{-2} yr^{-1} ppm^{-1}$.

Die Transfergeschwindigkeit w ist abhängig von der Windgeschwindigeit in einer Höhe von 10 m (v_{10}) und der Temperatur. Liss und Merlivat stellten, basierend auf Windtunnelexperimenten und ¹⁴C-Messungen in Seen, eine Formel auf, die aus drei linearen Teilen zusammengesetzt ist, deren Definitionsgrenzen bei bestimmten Geschwindigkeiten liegen (Liss und Merlivat, 1986):

$$w(v_{10},T) = \begin{cases} 0.47[a(T)]^{-2/3} \cdot v_{10} \\ 7.44[a(T)]^{-1/2} \cdot (v_{10} - 3.6) \cdot U(v_{10} - 3.6) \\ 8.47[a(T)]^{-1/2} \cdot (v_{10} - 13.0) \cdot U(v_{10} - 13.0) \end{cases}$$
(11)

wobei die Einheit von w in $10^{-6}m/s$ und v_{10} in m/s angegeben wird. Die Funktion U ist die Heaviside-Funktion

$$U(x) = \left\{ egin{array}{cc} 1 & x > 0 \ 0 & ext{ sonst} \end{array}
ight.$$
 ,

so daß der erste Term in (51) für Windgeschwindigkeiten gilt, die bei glatten Wasseroberflächen herrschen. Der zweite und der dritte Term geben die Transfergeschwindigkeit an für Windgeschwindigkeiten v_{10} , die größer sind als 3.6 m/s (Vorhandensein von Kapillarwellen) bzw. für solche über 13 m/s, wo Schaumkronen durch die sich brechenden Wellen entstehen.

³Häufig wird versucht, verschiedene Datensätze zu kombinieren. Da F_{AO} nachgeliefert werden muß, wäre es korrekter,

$$(p_A - p_O) = \frac{F_{AO}}{\lambda}$$

zu schreiben.

Die Temperaturabhängigkeit von w ist in der oberen Formel durch die Funktion a(T) repräsentiert. a(T) ist gegeben durch

$$a(T) = \frac{S_c(T)}{600} = \frac{\nu(T)}{D(T)} \cdot \frac{1}{600} \qquad , \tag{52}$$

wo S_c die Schmidtzahl ist. Sie ist definiert als das Verhältnis zwischen Viskosität ν des Wassers und dem Koeffizienten der molekularen Diffusion des Gases D, die wiederum beide von der Temperatur abhängig sind. Abb. 18 zeigt Meßdaten der Transfergeschwindigkeit gegenüber der Formel von Liss und Merlivat.

Wanninkhof führte eine andere empirische Formel für die Transfergeschwindigkeit w ein und erhielt damit eine stetige und differenzierbare Funktion für alle Windgeschwindigkeiten (Wanninkhof, 1992).

$$w = 0.31 v_{10}^2 (S_c/660)^{-1/2} \tag{53}$$

In Abb. 19 ist die Transfergeschwindigkeit *w* gegen die Windgeschwindigkeit in 10 m Höhe aufgetragen. Im Vergleich mit der Kurve der Meßdaten (gestrichelte Linie) sieht man, daß die Wanninkhofschen Austauschkoeffizienten bei hohen Windgeschwindigkeiten über den Daten liegen.

Andere mögliche Parameter wie z. B. Grenzflächenstabilität, Oberflächenstörungen, Gasaustausch über eingeschlossene Gasblasen sind in beiden Formel indirekt über die Windgeschwindigkeit berücksichtigt. Über Einflüsse dieser Faktoren gibt es auch Untersuchungen (z. B. *(Merlivat und Memery, 1983)*); zum einen ist aber die Simulation der tatsächlichen ozeanischen Verhältnisse in Windtunnelexperimenten sehr schwierig und zum andern stellte sich heraus, daß die Windgeschwindigkeit den größten Einfluß auf den Gasaustausch hat *(Wanninkhof, 1992)*.



Abbildung 18: Messungen der Transfergeschwindigkeit (in cm/h bzw. m/s) über dem Ozean aufgetragen gegen die Windgeschwindigkeit in 10 m Höhe (Symbole), übertragen auf ein Schmidtzahl von 600. Die gestrichelte Linie ist das Ergebnis von Windtunnelexperimenten für mittlere Geschwindigkeiten, die durchgezogene Linie stellt die dreigeteilte Formel von Liss und Merlivat dar (nach Liss und Merlivat (1986)).


Abbildung 19: Verschiedene Gasaustauschkoeffizienten gegeneinander gestellt. Die strichpunktierte Linie ist das Verhältnis der Transfergeschwindigkeit w (bei einer Scmidtzahl von 600) zu der Windgeschwindigkeit in 10 m Höhe (v_{10} in m/s) nach Liss und Merlivat, die gestrichelte Linie ist eine an Meßdaten aus dem äquatorialen Atlantik angepaßte Kurve (*Smethie et al., 1985*). Die durchgezogene Linie zeigt die Abhängigkeit nach Wanninkhof für mittlere Windgeschwindigkeiten, die Symbole zeigen Meßdaten aus Windtunnelexperimenten (nach Wanninkhof (1992)).

4 Das Modell

Zur Untersuchung der Existenz eines präindustriellen interhemisphärischen $\rm CO_2-G$ radienten wurden Studien mit einem Kohlenstoffzirkulationsmodell durchgeführt. Ein solches Modell simuliert die biologischen, chemischen und physikalischen Prozesse im Ozean und führt so – mit vorgegebenen Strömungsfeldern – zu einer möglichst realistischen Verteilung der verschiedenen biochemischen Tracer. Darüberhinaus werden die $\rm CO_2$ -Partialdruckdifferenzen zwischen Ozean und Atmosphäre und der ¹²C-Fluß über die Ozeanoberfläche berechnet. Als für die vorliegende Fragestellung wichtigste Größe wird der ¹²C-Fluß meridional integriert. Dieser aufintegrierte Fluß bilanziert den globalen Nettotransport von $\rm CO_2$ im Ozean und stellt die Größe dar, an der der interhemisphärische Gradient abgelesen werden kann.

Das Gitter des verwendeten Kohlenstoffzirkulationsmodells hat eine meridionale Auflösung von 5°; seine zonale Ausdehnung ist pro Ozean unter Berücksichtigung der variablen Querschnitte der Becken integriert.

Das entspricht in meridionaler Richtung einer Aufteilung in 36 Gitterboxen und in zonaler Richtung je einer Box für Atlantik und Indo-Pazifik. Die 15 vertikalen Schichtgrenzen liegen bei 50, 100, 150, 200, 250, 300, 400, 525, 700, 900, 1500, 2500, 3500, 4500 und 6000 Metern Tiefe (Abb. 20). Bei dem benutzten Modell handelt es sich um eine zonal integrierte Version des dreidimensionalen Kohlenstoffzirkulationsmodells **HAMOCC3** (<u>Hamburg Model of Ocean Carbon Cycle</u> – Version 3) (*Maier-Reimer,* 1993). Die Vorteile dieses reduziert-dimensionalen Modells liegen eindeutig in einer sehr viel kürzeren Rechenzeit: Für eine Integration über 2 000 Jahre wird auf einer Cray C90 eine CPU-Zeit von 167 Sekunden benötigt, während HAMOCC3 für ein Jahr 15 Sekunden rechnet.

Die Geometrie (s. Abb. 20) sieht so aus, daß vektorielle Größen (Geschwindigkeiten) auf den Rändern und skalare (Tracerpunkte) im Mittelpunkt der Boxen liegen. Der nördlichste Vektor liegt bei 88.5° N, so daß mit einem Gitterabstand von 5° kein Punkt auf dem Äquator liegt und Singularitäten, die vom Vorzeichenwechel der Corioliskraft am Äquator herrühren, vermieden werden.

Prognostische Variablen im Modell sind:

- Gesamtkohlenstoff (in allen drei Isotopen)
- Alkalinität
- Phosphat
- Sauerstoff
- Silikat
- POC (partikulärer organischer Kohlenstoff)





Abbildung 20: a) Verteilung von Wasser und Land; Geometrie der Ozeanbecken. In meridionaler Richtung gibt es 36 Boxen, in zonaler Richtung je eine für Atlantik und Indo-Pazifik.

 b) Exemplarische Darstellung einer Gitterbox mit eingezeichneten Geschwindigkeiten. Die Tracerkonzentrationen werden im Mittelpunkt einer jeden Box berechnet.
 35 Die Verteilung der interessierenden Tracer geschieht auf der Grundlage eines Ozeanzirkulationsmodells, dem LSG OGCM(Large Skale Geostrophic Ocean General Circulation Model) (Maier-Reimer et al., 1993; Maier-Reimer und Mikolajewicz, 1992). Dieses Zirkulationsmodell liefert die Geschwindigkeits-, Temperatur- und Salzfelder, wobei zur Kalibrierung die Δ^{14} C-Werten der GEOSECS-Expedition benutzt wurden. Für die Verwendung im zonal integrierten Kohlenstoffmodell wurden alle Felder zonal integriert.

Zur Erläuterung der physikalischen Hintergründe folgt nun eine kurze Einführung in die Theorie der Meeresströmungen. Mit den daraus resultierenden Bewegungsgleichungen werden in Kapitel 4.2 die wesentlichen Gleichungen des LSG aufgeführt und in Kapitel 4.3 schließlich die Prinzipien des Kohlenstoffkreislaufs und ihre Umsetzung im Modell gezeigt.

4.1 Zur Theorie der Meeresströmungen

Dem Strömungsmodell liegen die Navier-Stokesschen Bewegungsgleichungen zugrunde. Sie sind die Bewegungsgleichungen eines Flüssigkeitsteilchens im Meer. Sie lauten in der Eulerschen Beschreibungsweise (beschreibt Bewegungen im bewegten System):

$$\frac{d\vec{u}}{dt} = \frac{\partial\vec{u}}{\partial t} + (\vec{u}\cdot\vec{\nabla})\vec{u} = -2\vec{\Omega}\times\vec{u} - \rho^{-1}\vec{\nabla}p - \vec{K_{\phi}} + \vec{R} + \vec{K}_G$$
(54)

oder in Komponenten

$$u_t + uu_x + vu_y + wu_z = -\rho^{-1}p_x - 2\Omega\sin\varphi v + R_x + X$$
(55)

$$v_t + uv_x + vv_y + wv_z = -\rho^{-1}p_y + 2\Omega\sin\varphi u + R_y + Y$$
(56)

$$w_t + uw_x + vw_y + ww_z = -\rho^{-1}p_z + g + R_z + Z \quad . \tag{57}$$

Dabei ist \vec{K}_{ϕ} die Gravitationskraft der Erdmasse und \vec{K}_{G} die Gezeitenkraft (differentielle Anziehungskraft von Mond und Sonne). Der Druckgradient $\rho^{-1} \vec{\nabla} p$ und die Reibungskraft \vec{R} resultieren aus einem Spannungszustand, der sich daraus ergibt, daß Flüssigkeitsteilchen deformierbar sind. Der Term $\vec{\Omega} \times \vec{u}$ ist die Corioliskraft, da es sich bei der Erde um kein Inertialsystem, sondern um ein rotierendes Koordinatensystem handelt und deswegen Scheinkräfte auftreten.

Die Reibungskraft \vec{R} in Wasser, das eine gewisse Zähigkeit besitzt, ist gleich der Differenz der Schubspannungen zweier übereinandergleitender Wasserschichten. Diese tangentiale Schubspannung hängt von der dynamischen Zähigkeit μ und den vertikalen Geschwindigkeitsgardienten u_z ab. Nimmt man Wasser in guter Näherung als inkompressibel an $(\frac{\partial \rho}{\partial p} = 0)$, so lautet der Reibungsterm

$$R_x = \mu(u_{xx} + u_{yy} + u_{zz})$$

Dieser Ansatz für die Reibung gilt nur, wenn der Impulstransport durch unregelmäßige Bewegung der Moleküle erfolgt, was in laminaren Strömungen der Fall ist. Im Meer tritt fast überall turbulente Strömung auf, so daß räumlich starke Unterschiede in den herrschenden Geschwindigkeiten vorliegen und eigentlich die nichtlinearen Terme in den Navier-Stokes-Gleichungen erheblich an Bedeutung gewinnen. Diese Störungen sind jedoch so kleinskalig, daß sie bei der vorliegenden Gitterauflösung von rund 500 km vernachlässigt werden können.

Betrachtet man mittlere Geschwindigkeiten, so kann man einen Austauschkoeffizienten A einführen, der dieselben Einheiten wie die dynamische Zähigkeit hat, jedoch keine Konstante wie diese ist, sondern vom jeweiligen Bewegungszustand abhängt.

Die Reibungskraft lautet dann

$$R_x = A_h \left(\frac{\partial^2 \overline{u}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \overline{u}}{\partial y^2} \right) + A_z \frac{\partial^2 \overline{u}}{\partial z^2} \qquad .$$
(58)

Für die Horizontalkomponente erhält man wegen längerer Mischungswege einen anderen Austauschkoeffizienten A_h als für die Vertikale (A_z) . An der Oberfläche wird zusätzlich Reibung wirksam, die durch die tangentiale Schubspannung des Windes zustande kommt. Da die horizontalen Geschwindigkeitskomponenten klein gegen den Coriolisparameter f $(f = 2\Omega \sin \varphi \approx 10^{-4} s^{-1}$ in mittleren Breiten) sind, kann der vertikale Austauschkoeffizient vernachlässigt werden.

Ein weiteres wichtiges physikalisches Prinzip ist das der Erhaltung von Masse, das für ein Massenelement $\delta m = \rho \delta V$ zur Kontinuitätsgleichung führt:

$$0 = \rho_t + div (\rho \vec{u})$$

= $\rho_t + \rho div \vec{u} + \vec{u} \cdot grad \rho$
= $\rho_t + \vec{u} \cdot grad \rho$, da $\rho div \vec{u} = 0$. (59)

Setzt man wieder Inkompressibilität von Wasser voraus, lautet die Bedingung für Massenerhaltung

$$u_x + v_y + w_z = 0$$

Temperatur- und Salzgehaltsunterschiede im Meer werden durch Diffusion allmählich ausgeglichen. Diese Ausgleichsprozesse werden durch die Wärmeleitungsgleichung und die Erhaltungsgleichung für Salz ausgedrückt:

$$T_t + uT_x + vT_y + wT_z = k_T \Delta T + q_T \tag{60}$$

$$S_t + uS_r + vS_u + wS_z = k_D \Delta S + q_S \quad . \tag{61}$$

Dabei sind die Konstanten k_T bzw. k_D der Wärmeleitungs- bzw. Diffusionskoeffizient. Mit q_T und q_S sind Quellterme bezeichnet, die im allgemeinen nur an der Meeresoberfläche einen von Null verschiedenen Wert haben und den Austausch mit der Atmosphäre beschreiben.

4.2 Das Strömungsmodell (LSG)

Die Navier-Stokes-Gleichungen sind im LSG in sphärischen Koordinaten (λ , φ , z,t) angegeben:

$$\begin{array}{rcl} u & = & R\cos\varphi \; \frac{d\lambda}{dt} \\ v & = & R \; \frac{d\varphi}{dt} \\ w & = \; \frac{dz}{dt} & . \end{array}$$

Unter Vernachlässigung der nichtlinearen Terme und der vertikalen Reibung (d. h. $A_z = 0$) ergeben sich folgende Gleichungen für die horizontale Bewegung:

$$u_t - 2vf + \frac{1}{R\cos\varphi} \cdot \frac{p_\lambda}{\rho_0} = \frac{\tau^\lambda}{\rho_0} + A_h \Delta_h u \tag{62}$$

$$v_t - 2uf + \frac{1}{R} \cdot \frac{p_{\varphi}}{\rho_0} = \frac{\tau^{\varphi}}{\rho_0} + A_h \Delta_h v \qquad (63)$$

Es ist darin f der Coriolisparameter, p_{λ} bzw. p_{ϕ} der Druckgradient in zonaler bzw. meridionaler Richtung, τ der Windstress an der Oberfläche, A_h der horizontale Austauschkoeffizient, ρ_0 eine konstante Bezugsdichte und Δ_h die horizontale Komponente des Laplaceoperators.

Für die vertikale Komponente wird die hydrostatische Approximation verwendet:

$$p = g\rho_0 \left(\zeta + \frac{1}{\rho_0} \int_0^z \rho(z') dz'\right) \qquad ; \tag{64}$$

gist die Erdbeschleunigung und ζ die Auslenkung der Wasseroberfläche.

Unter Verwendung der Boussinesq-Approximation (Dichte $\rho = \text{const.}$ in den horizontalen Gleichungen, nicht konstant nur in Auftriebstermen, also in der z-Gleichung) ergibt die Kontinuitätsgleichung

$$w_z + \frac{1}{R} \left((v \cos \varphi)_{\varphi} + \frac{u_{\lambda}}{\sin \varphi} \right) = 0 \qquad . \tag{65}$$

Die Dichte wird über die Zustandsgleichung berechnet, wobei die von der UNESCO angegebene gebrochen-rationale Funktion (UNESCO, 1983)

$$\rho = \rho(S, T, p)$$

verwendet wird und die in-situ-Temperatur T als Funktion von Druck p und der potentiellen Temperatur ϑ ausgedrückt wird. Die potentielle Temperatur ϑ eines Volumenelements unter Druck ist die Temperatur, die sich nach adiabatischer Ausdehnung auf den Referenzdruck von 1 bar einstellen würde.

Mit der kinematischen Oberflächenbedingung

$$\zeta_t = w$$
 für $z = 0$

lauten die Erhaltungsgleichungen für Salz und potentielle Temperatur

$$\vartheta_t + \frac{u}{R\cos\varphi} \cdot \vartheta_\lambda + \frac{v}{R} \cdot \vartheta_\varphi + w \,\vartheta_z = q^\vartheta + D\Delta\vartheta \tag{66}$$

$$S_t + \frac{u}{R\cos\varphi} \cdot S_\lambda + \frac{v}{R}S_\varphi + wS_z = q^S + D\Delta S$$
(67)

Die vertikalen Geschwindigkeiten erhält man direkt durch Integration von Gleichung (65) über die Tiefe. Die horizontalen Impulsgleichungen werden in einen barotropen⁴(vertikal gemittelten) und einen baroklinen⁵ Anteil zerlegt. Der barokline Teil besteht aus der nach Abzug des barotropen Teils verbleibenden Strömung sowie den Salzgehalts- und Temperaturfeldern und wird zerlegt in barokline Moden, d. h. in Geschwindigkeitsscherungen zwischen benachbarten Schichten. Die Gleichung wird dann durch Iteration gelöst.

Durch den großen Zeitschritt von einem Monat und die implizite Formulierung der zeitlichen Integration werden nicht-klimarelevante Prozesse (z. B. schnelle Oberflächenschwerewellen) gedämpft. So sind in dem großskalig-geostrophischen ⁶ Modell praktisch nur Rossby-Wellen und Advektionsprozesse von Bedeutung, also genau die Prozesse, die auch hauptsächlich für das Klima relevant sind. Abb. 21 zeigt die Dispersionskurven für barotrope und barokline Moden und ihre Relevanz für das Klima.

Angetrieben ist das Modell durch Prozesse an der Oberfläche:

Durch Windschub, vorgeschriebenen Salzgehalt und einem aus der Differenz von klimatologischer Atmosphärentemperatur und modellierter Oberflächentemperatur berechneten Wärmefluß. Die Windschubdaten stammen von Hellermann und Rosenstein (Hellermann und Rosenstein, 1983), die Temperaturdaten aus dem Comprehensive Ocean-Atmosphere Data Set (COADS) (Woodruff et al., 1987). Der Oberflächensalzgehalt nach Beobachtungen von Levitus (Levitus, 1982) wird mit einer Zeitkonstanten von zwei Monaten an die Oberflächenschicht des Ozeans gekoppelt. Für die horizontale Impulsaustauschrate wurde ein Wert von $3 \cdot 10^5$ m²/s verwendet, für den horizontalen Austauschkoeffizienten von Temperatur und Salz 200 m²/s. Der Wärmefluß $\kappa(T_A - T_O)$ an der Oberfläche wird durch eine Anpassungskonstante für die Temperatur der obersten Schicht an die effektive Lufttemperatur κ von 40 W/(m² K) bestimmt. Außerdem wurde in das Zirkulationsmodell ein einfaches Seeismodell eingeführt, bei dem Eisbildung unterhalb von -1.9°C einsetzt. Die dabei freiwerdende Salzmenge wird der darunterliegenden Wasserschicht zugeführt.

Das Gitter ist ein E-Gitter *(Arakawa und Lamb, 1977)* mit einer Auflösung von 5° in meridionaler und 2.5° in zonaler Richtung, was in der Diagonalen einem effektiven Gitterabstand von ca. 3.5° x 3.5° entspricht.

⁴Traditionell ist der *barotrope* Anteil der, für den Flächen gleichen Drucks und gleicher Dichte parallel zueinander liegen, d. h. grad $\rho \times$ grad p =0

⁵Baroklin wird nach derselben Definition ein Bewegungszustand genannt, bei dem die Flächen gleicher Dichte gegenüber denen gleichen Drucks geneigt sind

⁶Als geostrophisch wird eine Strömung bezeichnet, wenn der Druckgradient gerade durch die Coriolis-Kraft ausgeglichen wird: $-\rho^{-1}\vec{\nabla}p = 2\vec{\Omega} \times \vec{u}$, d. h. die Strömung in jedem Punkt senkrecht zum Druckgradienten verläuft.



Abbildung 21: Dispersionskurven für barotrope und barokline Moden und ihre Relevanz für das Klima (Hasselmann, 1982).

Die Advektion von Temperatur und Salzgehalt wird durch eine "upwind"-Methode diskretisiert. Die dabei erzeugte numerische Diffusion liegt in der Größenordnung des Diffusionsterms der Bewegungsgleichungen, so daß dieser weggelassen und durch die numerische Diffusion ersetzt werden kann (Maier-Reimer et al., 1993).

Wird die vertikale Schichtung aufgrund der neu berechneten Temperatur- und Salzgehaltsverteilung instabil, so wird ein Verfahren des konvektiven Mischens angewandt. Instabilität ist dabei dadurch gekennzeichnet, daß Boxen mit geringerer Dichte unter Boxen mit höherer Dichte liegen. In diesem Falle werden die Eigenschaften (d. h. die Temperatur- und Salzgehaltswerte) der beiden Boxen ausgetauscht. Falls die untere Box ein größeres Volumen besitzt als die obere, wird in der größeren Box das ausgetauschte Volumen mit dem in der Box verbleibenden Restvolumen gemischt. Durch dieses Verfahren wird ein Mischen so gut wie verhindert, d. h. Oberflächensignale können bei entsprechenden Instabilitäten unverändert in die Tiefe gebracht werden. In der Regel ist eine Iteration ausreichend, um 95% aller Instabilitäten zu beseitigen (Mikolajewicz, 1991). Zur Verwendung der so erhaltenen Strömungsfelder im zonal gemitteltelten Modell sind leichte Modifikationen notwendig. Aufgrund der zonalen Integration der Geschwindigkeitsfelder wird der Signaltransport nicht ganz konsistent mit dem dreidimensionalen Modell wiedergegeben (Fehlen der Unterschiede zwischen starken westlichen Randströmungen und weniger starken an den östlichen Rändern der Ozeane). So resultieren im Mittel zu geringe Geschwindigkeiten, was das Einführen einer zusätzlichen horizontalen Diffusion erforderlich macht, um eine realistische Altersverteilung der Wassermassen zu erreichen. Abb. 22 zeigt die Verteilung von Δ^{14} C durch die zonal gemittelten Strömungsfelder des LSG plus zusätzlicher horizontaler Diffusion entnommen werden. Man erhält etwas zu altes Wasser im tiefen Atlantik, aber eine gute Verteilung im Pazifik (gemessene Verteilung s. Abb. 23).





- a) Atlantik
 - b) Pazifik





4.3 Das Kohlenstoffmodell

4.3.1 Tracergleichungen

Der Transport der oben vorgestellten Tracer (Kohlenstoffisotope, Alkalinität, Phosphat, Sauerstoff, Silikat) im benutzten Kohlenstoffmodell geschieht entsprechend der Temperatur- und Salzadvektion aus dem LSG. Neben advektiven und diffusiven Vorgängen sind für ihre Quellen- und Senkenverteilung auch biologische Prozesse verantwortlich. Für einen beliebigen Tracer ist also die zeitliche Änderung der Konzentration C in einer Box gegeben durch den advektiven und diffusiven Transport über die Ränder der Box und die Quellen und Senken :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -div(\vec{v} \cdot C) - q \qquad . \tag{68}$$

Der Quellen- und Senkenterm q enthält Zufuhr bzw. Verlust von biologischem Material durch Produktion bzw. Remineralisation innerhalb einer Gitterbox und für Kohlenstoff und Sauerstoff auch den Transport über die obere Berandung des Systems, die Meeresobefläche (Gasaustausch mit der Atmosphäre). Für das radioaktive Isotop ¹⁴C wird als Senke noch sein Zerfall wirksam.

Advektion besteht aus Transport mit den vorgegebenen Strömungsgeschwindigkeiten und dem oben beschriebenen Prozeß des konvektiven Mischens bei Auftreten von Dichteschwankungen in der Wassersäule. Sie kann hier explizit formuliert werden, da mit den zonal gemitteltelten Geschwindigkeiten und dem gewählten Zeitschritt von einem Monat das Courant-Friedrich-Lewy (CFL)-Kriterium erfüllt ist, das numerische Stabilität garantiert. Das CFL-Kriterium fordert als Beziehung zwischen Zeitschritt Δt und dem Verhältnis aus Ortsauflösung Δx und Transportgeschwindigkeit c

$$\Delta t \le \frac{\Delta x}{c}$$

Dies ist in diesem Modell mit einer maximalen (horizontalen) Geschwindigkeit von $< 10^{-1}$ m/s und einem Verhältnis $\frac{\Delta x}{\Delta t} = \frac{5^{\circ}(=555km)}{1Monat} \approx 0.2$ m/s gegeben.

4.3.2 Biologische Produktion

Biologische Produktion ist dargestellt in Abhängigkeit von der vorhandenen Nährstoffmenge ($[PO_4]$) und einem Produktionsfaktor r:

$$PROD = r \cdot [PO_4]$$
 .

Obwohl zur Bildung von biologischem Material neben Phosphat auch Stickstoff als Nährstoff nötig ist, ist es ausreichend, die Produktionsrate von der vorhandenen Phosphatkonzentration abhängig zu machen, solange man ein festes P : N -Verhältnis annimmt.

Der Produktionsfaktor r setzt sich zusammen aus einem Faktor, der den Einstrahlungswinkel Δ des Lichts enthält (was besonders in hohen Breiten von Bedeutung

ist), einem temperaturlimitierenden Faktor und einem Wachstumsfaktor, der auch von der PO₄-Konzentration abhängt. Das ganze wird mit einer Basisproduktionsrate r_0 so eingestellt, daß man gute Übereinstimmung mit beobachteten Phosphatdaten erhält. Mit der Wahl von 0.25 pro Monat für r_0 wird dies zufriedenstellend erreicht.

Im einzelnen sehen die Faktoren wie folgt aus:

$$r = r_0 \cdot \cos \Delta \cdot \frac{T + 2^{\circ} C}{T + 10^{\circ} C} \cdot \frac{[PO_4]}{[PO_4] + P_0}$$
(69)

Der Faktor $\frac{T+2^{\circ}C}{T+10^{\circ}C}$ wirkt als Temperaturlimitierung und bewirkt, daß bei niedrigen Wassertemperaturen die Produktion gedrosselt wird.

Der Faktor ganz rechts wird als Michaelis-Menten-Kinetik bezeichnet. Dabei ist P_0 eine Halbsättigungskonstante, d. h. die Nährstoffkonzentration, bei der gerade die Hälfte der maximalen Wachstumsrate erreicht wird. Sie hat im Modell den Wert 0.002 μ molC/l und liegt damit im Bereich von Werten im offenen Ozean von Eppley et al. (1969). Bei geringem Nährstoffangebot folgt niedriges Planktonwachstum und bei höherem Angebot erreicht das Wachstum einen Sättigungswert (s. Abb. 24).



Abbildung 24: Darstellung der Sättigungsfunktion nach Michaelis-Menten. $P_0=0.02 \ \mu \text{mol}/l$ ist die Halbsättigungskonstante.

Durch biologische Produktion in der Oberflächenschicht wird Phosphat konsumiert und, entsprechend dem Redfield-Verhältnis, die Kohlenstoffmenge reduziert. Wie schon weiter oben erwähnt, wird gleichzeitig pro Mol erzeugten biologischen Materials die Alkalinität um 0.16 equiv/l erhöht.

Die Simulation von Schalenproduktion geschieht in Anlehnung an Beobachtungen. Man sieht in der Natur in Regionen, in denen sowohl Karbonat als auch Silikat vorhanden ist, solange starke Diatomeenblüten (Diatomeen sind Opalbildner), bis das vorhandene Silikat aufgebraucht ist *(Chipman et al., 1993)*. Erst danach setzt Kalkschalenproduktion ein. Bildung von Kalkschalen ist zudem abhängig von der vorherrschenden Wassertemperatur in der Art, daß in kalten Regionen kaum Kalk gebildet wird. Für das Vorhandensein dieser Temperaturabhängigkeit gibt es noch keine Erklärung. Ein möglicher Grund könnte die schlechtere Löslichkeit von Kalk in warmem Wasser sein. Diese Beobachtungen werden im Modell so umgesetzt, daß bei Vorhandensein von Silikat bevorzugt Opalschalen gebildet werden und für Kalkbildung ein zusätzlicher Temperaturfaktor eingeführt wird.

Im Modell wird nur der Anteil der soft-tissue-Produktion berechnet, der in die Tiefe absinkt ("Exportproduktion"). Für die vertikale Verteilung von partikulärem Material (POC) in der Wassersäule wird mit Hilfe von Sedimentfallen ein Fluß von

$$F = F_0 \left(\frac{z_0}{z}\right)^{0.8} \tag{70}$$

beobachtet (Betzer et al. nach Berger (1987)). Es ist F_0 die Gesamtmenge produzierten organischen Materials in der Oberfläche, z die aktuelle Tiefe unterhalb von $z_0 = 100$ m. Mit diesem Wert für z_0 erreicht man die beste Übereinstimmung mit Daten (Berger et al., 1987). Für Kalkschalen und für Silikatschalen mit Eindringtiefen von 2 bzw. 12 km werden exponentielle Verteilung angenommen. In der Tiefe werden die organischen Partikel mit einer Zeitkonstanten von etwa vier Jahren aufgelöst, sofern genügend Sauerstoff vorhanden ist. Kalk und Opal werden instantan aufgelöst und ihre Bestandteile den Gesamtinventaren zugeführt. Bei Kalklösung wird die Existenz einer Lysokline nicht berücksichtigt.

Bei Remineralisation wird Sauerstoff verbraucht. Die biologisch bedingten Sauerstoffänderungen verhalten sich also genau entgegengesetzt zu denen des Phosphats; an der Oberfläche wird Sauerstoff freigesetzt und in der Tiefe verbraucht. Remineralisierung (d. h. Veratmung von Sauerstoff) findet nur statt, solange genügend Sauerstoff vorhanden ist. Dies führt zu einer unrealistischen Akkumulation von Biomasse, insbesondere im äquatorialen Pazifik, da vor allem dort nicht ausreichend Sauerstoff zur Verfügung steht. Bei einer Bilanzierung des Sauerstoffs sollte der Anteil, der durch die Auflösung dieser Biomasse verbraucht werden würde und als "virtuelles Anti-O₂" (*Maier-Reimer*) bezeichnet werden könnte, mitberücksichtigt werden.

Eine realistischere Verteilung von Sauerstoff kann man mit einem differenzierteren biologischen Kreislauf in der euphotischen Zone und einer daraus resultierenden Reduktion der lokalen Exportproduktion erreichen (Kurz, 1993; Six und Maier-Reimer, 1996). Allerdings spielt diese Problematik im Zusammhang mit der vorliegenden Fragestellung keine Rolle, so daß eine Erweiterung des Modells auf diese Art und Weise nicht nötig ist.

4.3.3 Gasaustausch

Gasaustausch über die Ozeanoberfläche wird für die im Modell berücksichtigten Gase Kohlenstoff und Sauerstoff berechnet. Dabei wurde zunächst ein global einheitlicher Wert von $0.06 \text{ mol m}^{-2} a^{-1} \text{ ppm}^{-1}$ gewählt, was einer Abschätzung von Broecker et al. (1985) entspricht.

Mit diesem Gasaustauschkoeffizienten werden die Flüsse über die Grenzfläche ermittelt, die proportional zu der Partialdruckdifferenz zwischen Atmosphäre und Ozean und den Löslichkeiten der Gase sind, wobei die Löslichkeit nach Weiss (1974) berechnet wird. Aus der Differenz der Flüsse werden die neuen ozeanischen Inventare an Gesamtkohlenstoff, Sauerstoff und den Isotopen ¹³C und ¹⁴C bestimmt. Der ¹²C-Fluß wird zu einer meridional integrierten Größe zusammengefaßt, aus der die Aufnahme bzw. Abgabe von CO₂ in den beiden Hemisphären abgelesen werden kann.

Da Gasaustausch zwischen Ozean und Atmosphäre verglichen mit dem gewählten Zeitschritt sehr schnell vonstatten geht, wird dieser Prozeß im Modell semiimplizit formuliert. Die neuen Partialdrücke pCO_2^{n+1} zum Zeitpunkt tⁿ⁺¹ berechnen sich damit nach

$$\frac{\Delta p CO_2^{n+1} - \Delta p CO_2^n}{t^{n+1} - t^n} = -\frac{1}{2} \lambda' \left(\Delta p CO_2^{n+1} + \Delta p CO_2^n \right)$$
(71)

5 Kontrollauf und Sensitivitätsstudien

5.1 Der Kontrollauf

Um Ergebnisse von Veränderungen der Modellparameter bewerten zu können, wurde ein Referenzlauf gestartet, der integriert wurde, bis sich ein stationärer Zustand eingestellt hatte. Ausgangspunkt für die Zeitintegration war eine homogene Verteilung von ΣCO_2 und Alkalinität im Ozean mit Werten von 2 000 μ mol/l für ΣCO_2 und 2 300 μ mol/l für Alkalinität. Phosphat- und Sauerstoff-Felder wurden aus HAMOCC3 übernommen und zonal integriert.

Das Modell wurde durch zeitliche Integration über 100 000 Jahre in einen Gleichgewichtszustand gebracht, wobei die Inventare an Kohlenstoff und Alkalinität so eingestellt wurden, daß ein mittlerer atmosphärischer pCO₂ von ca. 280 ppm als präindustrieller Größe erreicht wurde und Alkalinität und Σ CO₂ realistische Verteilungen zeigten. Das System wurde als eingeschwungen bezeichnet, wenn der mittlere atmosphärische pCO₂ Änderungen von weniger als 0.1 ppm in 1 000 Jahren zeigte.

Massenerhaltung ist gewährleistet. So beträgt die Massendifferenz für ¹²C rund 2 tC pro Jahr, was der Rechengenauigkeit der Cray C90 entspricht, mit der die Rechnungen durchgeführt wurden.

Tabelle 1 zeigt die Gesamtinventare des Standardlaufes. Die mittleren Konzentrationen von ΣCO_2 und Alkalinität sind etwas größer als Angaben von 2 254 μ mol/kg bzw. 2 374 μ mol/kg nach Takahashi et al., die aus rund 6 000 Meßdaten mittlere Konzentrationen für den gesamten Ozean berechnet haben *(Takahashi et al., 1981)*. Die jährliche Rate der Exportproduktion beträgt 8.04 Gt C und liegt somit im Bereich der Abschätzungen von Longhurst und Harrison, die 6.8–9.4 Gt C a⁻¹ angeben *(Longhurst und Harrison, 1988)*.

5.1.1 Tracerverteilungen und Partialdruckdifferenz

Als Vergleichswerte für die erhaltenen Verteilungen existieren als zonal gemittelte Werte die NOAA (<u>National Oceanic and Atmospheric Administration</u>)-Atlanten der Nährstoffe (*Conkright et al., 1994*) und von Sauerstoff (*Levitus und Boyer, 1994*). Für Gesamtkohlenstoff und Alkalinität werden GEOSECS-Schnitte aus dem Westatlan-

Tabelle 1: Gesamtinventare und mittlere Konzentrationen des Kontrollauis				
	Gesamtinventar		mittlere Konzentrationen	
atm. Kohlendioxid	607	Gt C	282	ppm
anorg. Kohlenstoff	3 913	Gt C	2 385	μmol C/l
org. Kohlenstoff	98.3	Gt C		18 C
Alkalinität	3 406	10 ¹⁵ equiv	2 487	μ equiv/l
Phosphat	2.98	10 ¹⁵ mol	2.17	μ mol/l
Sauerstoff	237	10 ¹⁵ mol	173	μ mol/l

tik und Westpazifik herangezogen (Bainbridge, 1980), wobei beachtet werden muß, daß hier die zonalen Mittel des Modells mit einer Momentaufnahme der ozeanischen Verteilung längs eines ausgewählten Schnitts verglichen werden. Für die globale jährliche Exportproduktion wurde die von Berger et al. (1987) zusammengestellte Verteilung herangezogen. Diese beruht allerdings auf nur wenigen Meßdaten und wurde unter Verwendung von empirischen Relationen (z. B. Auftrieb und Produktion) auf den ganzen Globus extrapoliert, so daß sie einen relativ unsicheren Vergleich bieten. Verläßlichere Daten sind aber bis heute nicht erhältlich.

Gesamtkohlenstoff (Abb. 25 und 26) zeigt einen ausgeprägten vertikalen und horizontalen Gradienten. Der horizontale Gradient zeigt im Atlantik von Nord nach Süd und im Indo-Pazifik von Süd nach Nord und das Konzentrationsmaximum liegt in 1 km Tiefe, wie die Überlegungen zur ozeanischen Zirkulation in Kapitel 2.1 es erwarten lassen. Auch aus den GEOSECS-Schnitten geht diese Verteilung hervor. Die Werte im tiefen Atlantik sind um ca. 50 μ mol/l zu hoch.

Für die Alkalinität (Abb. 27 und 28) ist der horizontale Gradient im Atlantik analog zu den Meßdaten klein. Im Pazifik liegt das Konzentrationsmaximum mit 2 500 μ mol/l im äquatorialen Bereich, allerdings ca. 1 500 Meter höher als aus den Meßdaten hervorgeht. Der Konzentrationsanstieg von 2 340 μ mol/l im Nordatlantik bis 2 450 μ mol/l im Nordpazifik spiegelt das Strömungsmuster und die damit zusammenhängende Akkumulation von Kohlenstoff auf dem Weg des Wassers wider. Insgesamt ist die simulierte Verteilung für diese beiden Tracer befriedigend.

Der für biologische Produktion wichtigste Tracer, das Phosphat, weist in seiner groben Struktur gute Modellergebnisse auf (Abb. 29 und 30). Allerdings ist der horizontale Gradient in einer Tiefe von mehr als 2 000 Metern vor allem im Atlantik etwas zu schwach ausgebildet. Die Modellwerte liegen hier zwischen 1.2 μ mol/l im Norden und 1.8 μ mol/l im Süden, während die NOAA-Daten Werte zwischen 0.8 und 2.2 μ mol/l zeigen. Das Maximum im äquatorialen Bereich mit 2.2 μ mol/l ist im Modell nur schwach ausgeprägt und nur nördlich des Äquators vorhanden. Im Pazifik ist der horizontale Gradient besser wiedergegeben; allerdings sind die Phosphatwerte im Modell in der Tiefe etwas zu niedrig. Statt Werten bis 3.0 μ mol/l im Norden nach NOAA, ist der maximale Modellwert 2.7 μ mol/l. Der vertikale Gradient ist dementsprechend zu klein.

Für Sauerstoff (Abb. 31 und 32) sind die Modellwerte in tieferen Schichten durchweg zu niedrig. So ist z. B. im Atlantik in einer Tiefe von 2 000 Metern nur zwischen 150 und 180 μ mol O₂/l vorhanden, während die Messungen Werte zwischen 210 und 260 μ mol O₂/l zeigen. Ebenso ist das doppelte Maximum in den Subtropen nicht wiedergegeben. Für den Pazifik gilt ähnliches. Hier ist besonders der vertikale Gradient im Norden zu schwach. Die Konzentrationen erreichen in der Tiefe nur Werte von 50 μ mol O₂/l statt bis zu 200 μ mol O₂/l. Die Sauerstoffzehrung ist also im zonal gemittelten Modell stärker als in HAMOCC3. Die an ¹⁴C geeichte zusätzliche Diffusion ist offensichtlich nicht ausreichend.



- Isolinienabstand 50μ mol/l.
- b) GEOSECS-Daten.

b)

Angaben in $\mu mol/l$; die Lage des Schnitts ist in der Karte eingezeichnet.





Ángaben in $\mu mol/l$; die Lage des Schnitts ist in der Karte eingezeichnet.





Angaben in $\mu equiv/l$; die Lage des Schnitts ist in der Karte eingezeichnet.



Abbildung 28: a) Modelldaten des Kontrollaufs Indo-Pazfik Alkalinität; Isolinienabstand 50μequiv./l. b) GEOSECS-Daten.

Angaben in $\mu equiv/l$; die Lage des Schnitts ist in der Karte eingezeichnet.





Angaben in $\mu mol/l$.



Abbildung 30: a) Modelldaten des Kontrollaufs Indo-Pazitk P Isolinienabstand 0.3µmol/l.
b) Meßdaten nach Conkright et al. (1994). Angaben in µmol/l.







Abbildung 32: a) Modelldaten des Kontrollauts Indo-Pazik Saue Isolinienabstand $30\mu mol O_2/l.$ b) Meßdaten nach Levitus und Boyer (1994). Angaben in $\mu mol/l.$ Die Partialdruckdifferenz zwischen Ozean und Atmosphäre (ΔpCO_2) zeigt Ausgasen (positive Werte für ΔpCO_2) am Äquator sowohl im Atlantik als auch im Pazifik und Aufnahme in höheren Breiten (negative Werte). Damit ist die globale Struktur wiedergegeben, die bei Messungen der Partialdruckdifferenz festgestellt wurde (s. Abb. 33 (*Takahashi, 1987*)).



Abbildung 33: a) Globale Verteilung der Partialdruckdifferenz zwischen Ozean und Atmosphäre in *ppm (Takahashi, 1987)*. b) Modellwerte

58

Biologische Exportproduktion ist maximal in den tropischen Regionen mit Nebenmaxima bei 50° S und 30° N im Atlantik bzw. 70° N im Pazifik (Abb. 34). Verglichen mit Karten der globalen jährlichen Exportproduktion von Berger et al. (s. Abb. 34) liegen die Maxima in den Regionen, in denen auch solche beobachtet werden *(Berger et al., 1987)*. Die modellierten Werte im äquatorialen Pazifik sind um ca. 20 g m⁻² a⁻¹ höher als die von Berger et al. gesammelten, die in den mittleren Breiten des Atlantiks 20-30 g m⁻² a⁻¹ zu niedrig.



Soft-Tissue-Produktion





Abgesehen von Sauerstoff erhält man also eine verglichen mit Meßdaten zufriedenstellende Verteilung der Tracer. Wie schon weiter oben ausgeführt, hat die relativ schlechte Wiedergabe der Sauerstoffwerte unterschiedliche Gründe, die in diesem vereinfachten Modell nicht berücksichtigt werden können. Zusammen mit der simulierten biologischen Produktion und der Partialdruckdifferenz liefert das so eingestellte Modell aber eine gute Grundlage für die nachfolgenden Untersuchungen.

Die wichtigste diagnostische Größe für die Fragestellung der vorliegenden Arbeit ist die des meridional integrierten ¹²C-Flusses. Der ¹²C-Fluß ist positiv definiert für Flüsse aus dem Ozean in die Atmosphäre und negativ für solche in den Ozean. Das globale Minimum der integrierten Größe kennzeichnet die geographische Breite, bis zu der – von Norden aus gesehen – CO₂ durch den Ozean aufgenommen wird, genauso wie das globale Maximum die Breite anzeigt, bis zu der Abgabe stattfindet. Die Distanz zwischen geographischer Breite des Minimums und der des Maximums ist also der Bereich, in dem CO₂ ausgegast wird. In Abb. 35 sieht man, daß in beiden Ozeanbecken das Minimum in der Nordhemisphäre und das Maximum in der Südhemisphäre liegt. Addiert man die Werte für beide Becken und subtrahiert die Absolutbeträge der Extrema voneinander, so erhält man den globalen Transport von CO₂ von einer Hemisphäre in die andere und damit den CO₂-Gradienten. Die Vorzeichen sind nach der obigen Definition des Flusses so, daß ein negativer interhemisphärischer Gradient einen Transport im Ozean von Nord nach Süd beschreibt und umgekehrt. Mit dieser Konvention erhält man im Kontrollauf einen $\rm CO_2-Gradienten$ von $+0.36~{\rm Gt}~{\rm C}$, also einen globalen ozeanischen Süd-Nord-Transport.



Abbildung 35: Der integrierte ¹²C-Fluß im Kontrollauf in $GtCa^{-1}$.

5.2 Sensitivitätsstudien

Wie aus den theoretischen Überlegungen zum Gasaustausch (Kapitel 4.3.3) hervorgeht, ist der Fluß eines Gases über die Ozeanoberfläche abhängig von einem Gasaustauschkoeffizienten und der Partialdruckdifferenz zwischen Ozean und Atmosphäre dieses Gases. Um Änderungen für den ¹²C-Fluß und damit für den interhemisphärischen CO₂-Gradienten zu bekommen, hat man also die Möglichkeit der Variation des Gasaustauschkoeffizienten oder der Größen, die den Partialdruck beeinflussen. Für Austauschkoeffizienten liegen neben dem konstanten Wert zwei verschiedene, meridional variable Felder vor; der Partialdruck kann durch Änderung der biologischen Prozesse beeinflußt werden: Verminderte biologische Produktion steigert den Partialdruck, erhöhte senkt ihn (s. Kapitel 3.5). Diese Variationen wurden in den Experimenten durchgeführt. Zunächst wurde die Sensitivität des Modells durch Einbauen grober Änderungen getestet; aufbauend auf Ergebnisse aus diesen Studien wurden dann in bestehenden biologischen Funktionen Parameter variiert.

Um eine quantitative Aussage über die Güte der berechneten Modelldaten machen zu können, wurde eine Kostenfunktion \mathcal{J} aufgestellt. Dafür wurde die quadratische Abweichung der Modelldaten einer jeden Box (i,j,k) von den dazugehörenden Meßdaten mit dem jeweiligen Boxvolumen Vol_{*i*,*j*,*k*} gewichtet (Vol_{ges}, ist das Gesamtvolumen des Ozeans):

$$\mathcal{J} = \sum_{Tracer} \mathcal{F}(Tracer)$$

$$= \sum_{Tracer} \left\{ \sum_{i,j,k} \left[\left(\frac{\left(X_{i,j,k}^{Modell} - X_{i,j,k}^{Messg.} \right)^2}{\left(X_{i,j,k}^{Messg.} \right)^2} \right) \cdot \frac{\operatorname{Vol}_{i,j,k}}{\operatorname{Vol}_{ges.}} \right] \right\}$$
(72)

Für die drei Tracer Phosphat, Silikat und Sauerstoff liegen ausreichend viele Meßdaten vor, um ein zonales Mittel daraus zu berechnen. Es wurde dabei der zonal integrierte NOAA-Datensatz (Conkright et al., 1994; Levitus und Boyer, 1994) benutzt.

Für den Kontrollauf erhält man als Einzelbeiträge zur Kostenfuntkion

$$\mathcal{F}(Phosphat) = 0.0658849$$

$$\mathcal{F}(Silikat) = 0.413172$$

$$\mathcal{F}(Sauerstoff) = 0.246787 \qquad . \tag{73}$$

In den Experimenten wurden die Einzelbeiträge zur Funktion auf die Ergebnisse des Kontrollaufs normiert, d. h. :

$$\mathcal{J}_{Exp.} = \sum_{Tracer} \frac{\mathcal{F}_{Exp.}(Tracer)}{\mathcal{F}_{Ktr.}(Tracer)} \qquad . \tag{74}$$

In den nächsten Unterkapiteln werden die Experimente beschrieben, die 1. veränderten Gasaustausch und 2. variierte biologische Parameter betreffen. Ein Vergleich mit dem Kontrollauf und die Diskussion der Ergebnisse folgen in Kapitel 5.2.3. An dessen Ende wird – als Zusammenfassung und der besseren Übersichtlichkeit wegen – eine Tabelle mit den Beiträgen zur Kostenfunktion und mit den Resultaten für den interhemisphärischen Gradienten gezeigt werden.

5.2.1 Variation des Gasaustauschkoeffizienten

Stellt man sich einen Ozean vor, bei dem Gasaustausch völlig unterbunden ist, so ist auch der ¹²C-Fluß und damit der interhemisphärische Gradient verschwunden. Mit einem konstanten Gasaustauschkoeffizienten wie er im Kontrollauf verwendet wird, erhält man eine bestimmte Verteilung des ¹²C-Flusses. Die Benutzung nichtkonstanter Austauschkoeffizienten ist interessant um festzustellen, ob sich der Gradient, d. h. auch der ¹²C-Fluß oder nur die Partialdruckdifferenz ändert, wenn die Gasaustauschkoeffizienten ein globales Muster zeigen.

Bei Bomben-¹⁴C-Untersuchungen wurde ein mittlerer globaler Gasaustauschkoeffizient von 0.06 mol m⁻² a⁻¹ ppm⁻¹ ermittelt *(Broecker et al., 1985)*. Diesem Wert entspricht der Koeffizient, der für den Gasaustausch im Kontrollauf eingesetzt wurde. Zwei davon verschiedene und meridional variable Felder erhält man nach Liss und Merlivat bzw. Wanninkhof.

Heimann und Monfray berechneten nach der Formel (51) von Liss und Merlivat (s. Kap. 3.6) monatliche Gasaustauschkoeffizienten, indem sie Windgeschwindigkeiten des COADS (<u>Comprehensive Ocean- Atmosphere Data Set</u>)und des ECMWF (<u>European Center for Medium Range Weather Forecast</u>) benutzten (Heimann und Monfray, 1989). Allerdings beträgt der globale Mittelwert dieser Daten nur 0.039 mol $m^{-2} a^{-1} ppm^{-1}$, so daß mit einem Korrekturfaktor auf den geschätzten von 0.06 mol $m^{-2} a^{-1} ppm^{-1}$ skaliert wird.

Ein weiterer Satz von Austauschkoeffizienten ergibt sich nach Funktion (53) von Wanninkhof (ebenfalls Kap.3.6). Abb. 36 zeigt die jährlich und zonal gemittelten Werte dieser Felder. Man sieht, daß die Werte nach Wanninkhof in den höheren Breiten über und in den Tropen und Subtropen unter denen von Liss und Merlivat liegen. Besonders im Bereich von 40° N bis 70° N ergeben sich große Unterschiede. An manchen Stellen sind die Wanninkhoffschen Koeffizienten dreimal so groß wie die nach Liss und Merlivat.

5.2.2 Veränderungen von biologischen Prozessen

Bei biologischer Produktion wird im Modell unterschieden zwischen Produktion von weichem Material und Schalenproduktion, wobei Schalen in einem festen Verhältnis zum weichen Material gebildet werden. Außerdem werden bei gleichzeitigem Vorhandensein von Silikat und Karbonat bevorzugt Opalschalen gebildet. Es gibt also zwei Möglichkeiten, wo bei Variation von biologischer Produktion angesetzt werden kann: an der soft-tissue-Produktion und an der Schalenproduktion. Die Experimente bestanden aus direkten Variationen dieser beiden Produktionsarten und – etwas differenzierter – aus Parametervariationen in den Funktionen für Produktion.

Bei direkten Änderungen wurde ganz oder teilweise die Produktion abgeschaltet. Das Ausschalten wurde für je eine dieser Produktionsformen durchgeführt, die anderen blieben dabei fest. Teilweises Abschalten wurde so realisiert, daß lokal in bestimmten Ozeanregionen z. B. die soft-tissue-Produktion abgestellt, reduziert oder





Abbildung 36: Meridionale Verteilung der verschiedenen Gasaustauschkoeffizienten im jährlichen Mittel; die obere Abbildung zeigt die Werte für den Atlantik, die untere die für den Pazifik. Angaben in $mol m^{-2} a^{-1} ppm^{-1}$.

verdoppelt und gleichzeitig die Kalkproduktion verändert wurde. In diesem Sinne wurden mehrere Kombinationen zusammengestellt und gerechnet. Als Orte dieser variierten Produktion wurde der südliche und der nördliche Ozean gewählt. Die Ergebnisse der Phosphatverteilung des Kontrollaufs zeigten gerade in hohen Breiten zu niedrige bzw. zu hohe Werte, was auf zu hohe Produktionsraten im Süden und zu niedrige im Norden hinweisen könnte.

Das gänzliche Ausschalten biologischer Produktion im Ozean erzeugt einen rapiden Anstieg des atmosphärischen CO_2 -Partialdrucks: Innerhalb von 100 Jahren erhöht sich der Anfangswert von 278 ppm auf 639 ppm. Der vertikale Gradient in ΣCO_2 erniedrigt sich in den oberen 500 m von fast 20% im Kontrollauf auf rund 7%. Es bestätigt sich also, daß Biologie für zwei Drittel des entstehenden ΣCO_2 -Gradienten in der Oberflächenschicht verantwortlich ist. Das übrig bleibende Drittel des Gradienten kommt durch Temperatureffekte und Strömungsdynamik zustande.

Wird nur die Kalkschalenproduktion unterbunden, verschwindet der vertikale Gradient der Alkalinität nahezu vollständig, da Kalkproduktion und -auflösung die wesentlichen Prozesse für Alkalinitätsänderungen sind. In 1 000 Jahren sinkt aufgrund dieser Tatsachen der atmosphärische pCO₂ um 14% auf 240 ppm. Genau das Gegenteil passiert, wenn keine Silikatschalen gebildet werden. Die Alkalinität sinkt in der Oberflächenschicht und steigert damit den pCO₂ um 12%. Statt Silikatschalen werden nun nämlich nur noch Kalkschalen gebildet, was Reduzierung von Alkalinität durch Entzug von Karbonat bedeutet. Durch die nachfolgende, instantane Auflösung der Kalkschalen in der Tiefe entsteht ein stärkerer vertikaler und horizontaler Gradient in der Alkalinität. Der globale Nettotransport von CO₂ beträgt hier +0.331 Gt C a⁻¹ und bei Abschalten jeglicher biologischer Produktion +0.258 Gt C a⁻¹.

Bei Experimenten mit lokalen Änderungen zeigten sich die stärksten Effekte bei völligem Ausschalten der biologischen Produktion im südlichen Ozean (südlich von 30° S). In diesen Fällen verkleinerte sich die CO₂- Aufnahme im südlichen Ozean deutlich und der Gradient wurde kleiner. Wurde zusätzlich die Kalkproduktion in der gleichen Region verdoppelt, verstärkte sich diese Tendenz. Bei Reduktion der biologischen Produktion auf die Hälfte waren die Verringerungen halb so groß, was auf einen linearen Zusammenhang zwischen biologischer Produktionsrate und interhemisphärischem Gradienten hinweist. Gleiche, aber geringere Tendenzen erhält man mit Kombinationen, bei denen Kalkproduktion im Süden und die Produktion von weichem Material im Norden verdoppelt wurde. Die übrigen möglichen Variationen zeigten keine oder nur sehr geringe Veränderungen in der interessierenden Größe.

Diese Experimente zeigten also, daß Veränderungen von biologischen Parametern große Effekte auf den Partialdruck haben und somit auch den interhemisphärischen CO₂-Gradienten ändern können. Um die Änderungen im Modell realistischer umzusetzen, wurde im letzten Teil der Experimente dazu übergegangen, entweder neue, stetige Funktionen für biologische Prozesse einzuführen oder in bestehenden Funktionen Parameter zu verändern. Im einzelnen waren dies:

• Veränderung des Temperaturschalters für Kalkproduktion

Um Änderungen an der ersten der beiden Produktionsformen, der Schalenproduktion, durchzuführen, hat man die Möglichkeit, die Temperaturabhängigkeit von Kalkschalenproduktion auszunutzen. Die Ausbildung von Kalkschalen ist unter anderem abhängig von der herrschenden Wassertemperatur (Raymont, 1980). Diese Abhängigkeit wird im Modell durch eine Temperaturfunktion dargestellt, die bei Temperaturen über 20°C ungefähr den Wert 1 annimmt und für Temperaturen um den Gefrierpunkt gegen Null geht :

Kalkproduktion
$$\propto \frac{exp(\gamma \cdot (T-10))}{1+exp(\gamma \cdot (T-10))}$$

Der Faktor γ wurde so modifiziert, daß, in verschiedenen Abstufungen, eine weniger starke Abhängigkeit von der Temperatur resultierte.

• Einführung von Dinoflagellaten

Bisher ist im Modell durch die weiter oben beschriebene Formulierung von biologischen Funktionen nur Phytoplankton realisiert, das sowohl aus weichem Material als auch aus Schalen besteht, wie z. B. Coccolithophoren oder Diatomeen. Es gibt in der Natur aber auch Plankton, das keine Schalen ausbildet. Einer solchen Gattung gehören Dinoflagellaten an. Dinoflagellaten sind einzellige Algen, die nur aus weichem Material bestehen. Berücksichtigt man auch solche Arten von Plankton im Modell, so muß der Anteil, der ihnen zukommt, aus dem Potential für Schalenmaterial herausgenommen werden. Dies bedeutet eine Reduktion der Menge gebildeter Schalen und somit einen Eingriff ins Karbonat-Alkalinitätssystem. Sie wurde in den Experimenten in unterschiedlichem Umfang durchgeführt, indem ein verschieden großer Anteil der für Schalenproduktion vorgesehenen biologischen Masse für Dinoflagellaten verwendet wurde.

• Berücksichtigung von Staubeintrag ins Meer

Schon auf den *Discovery*-Expeditionen 1925-27 machten Wissenschaftler die Beobachtung, daß küstennahe Gewässer möglicherweise deshalb reich an Phytoplankton sind, weil Eisen als Mikronährstoff von Land ins Wasser eingetragen wird (*Hart, 1934; Hart, 1942*) nach (*Martin et al., 1990*)). Diese These der Eisenlimitierung wurde unterstützt durch Wasserproben aus der Drake Passage mit sehr geringem Planktonwachstum, in denen sehr niedrige Eisen-Konzentrationen gemessen wurden (*Martin et al., 1990*).

Umgekehrt wurde ein Experiment gemacht, bei dem eine 64 km² große Region im offenen äquatorialen Pazifik mit Eisen "gedüngt" wurde (Martin et al., 1994). Es resultierte eine Verdopplung der pflanzlichen Biomasse, eine Verdreifachung des vorhandenen Chlorophylls und eine Vervierfachung der Pflanzenproduktion. Duce et al. (1991) stellten eine globale Verteilung des Staubflusses vom Land ins Wasser zusammen (s. Abb. 37). Sie folgerten, daß Eisen hauptsächlich über Staubeintrag ins Meer gelangt.

Diesen Beobachtungen wurde in einer Sensitivitätsstudie Rechnung getragen, indem die biologische Produktion zusätzlich vom Land-zu-Wasser -Verhältnis abhängig gemacht wurde. In Regionen mit wenig Land innerhalb eines zonalen Bandes wurde die Produktion im Vergleich zu Regionen mit, relativ gesehen, mehr Land verringert.

Es wurde zunächst eine einheitliche Funktion s für beide Becken verwendet, die nur die Gesamtwasserfläche im Verhältnis zur Landfläche pro zonalem Band (l =Landfläche pro zonalem Band) berücksichtigt:

$$s(l) = \alpha \cdot \left(l^2 / (l^2 + \beta) \right) \tag{75}$$

Sie wurde durch die Parameter α und β so skaliert, daß sie in Gegenden maximaler Landfläche (in nördlichen Breiten) nahe eins und in Gegenden minimaler Landfläche (antarktischer Zirkumpolarstrom) 1/2 ist. In einer zweiten Sensitivitätsstudie wurden für die beiden Becken getrennte Funktionen aufgestellt, denn wegen der stark unterschiedlichen Breite der beiden Ozeanbecken



Abbildung 37: Globale Staubeinträge in den Ozean in mg pro m^2 und Jahr (nach Duce et al. (1991)).

(Atlantik maximal ≈ 9500 km, Indo-Pazifik maximal ≈ 25000 km) wird in den Südpazifik sehr viel weniger Staub eingetragen als in den Atlantik. Dies entspricht auch der Darstellung des Staubflusses in Abb. 37. Dafür wurde die Staubfunktion (75) für jedes Becken mit einer zweiten Funktion f(Becken)gefaltet, die diese unterschiedliche Verteilung darstellt:

$$f(Atl.) = \delta - (b(Atl.)/\gamma)$$

$$f(Paz.) = \delta' - (b(Paz.)/\gamma')$$

Dabei steht die Funktion *b* für die Breite der Becken. δ , δ' , γ und γ' wurden in einem graphischen Verfahren so gewählt, daß mit der Funktion *f* die Beckenbreite, normiert auf 1 an der breitesten Stelle eines jeden Beckens, abgebildet wurde.

• Windabhängigkeit der biologischen Produktionsrate

In bestimmten Regionen, z. B. im südlichen Ozean, herrschen überdurchschnittlich hohe Windgeschwindigkeiten. In diesen Gegenden wird die Wasseroberfläche tiefer durchmischt als in solchen mit weniger starken Winden. Die Tiefe der winddurchmischten Schicht ist zwar auch abhängig von der Stabilität der Dichteschichtung in der jeweiligen Wassersäule, es kann aber dennoch eine Relation zu der herrschenden Windstärke hergestellt werden. Durch stärkere Winde wird biologisches Material schneller aus der Oberflächenschicht heraustransportiert und gelangt so in Tiefen, die nicht mehr in der euphotischen Schicht liegen. Das bedeutet geringere Produktionsraten, da außerhalb der euphotischen Schicht den Organismen nicht mehr genug Licht zur Verfügung steht, um Photosynthese durchführen zu können. Außerdem ist es möglich, daß durch mechanische Reibung das Plankton beschädigt wird. Die Windabhängigkeit, die im Gasaustauschkoeffizienten parametrisiert ist, kann durch einen Faktor $\frac{\lambda_0^2}{\lambda_0^2+\lambda^2}$ in der Produktionsrate berücksichtigt werden, der den aktuellen (λ) und den mittleren globalen (λ_0) Gasaustauschkoeffizienten enthält. Bei starken Winden, also bei Gasaustauschkoeffizienten, die größer sind als die mittleren, wird mit diesem Faktor die biologische Produktionsrate verringert.

5.2.3 Ergebnisse und Diskussion

Durch andere Gasaustauschkoeffizienten verändert sich neben der Partialdruckdifferenz auch der ¹²C-Fluß über die Ozeanoberfläche und damit der interhemisphärische CO₂-Gradient. Mit dem Feld nach Liss und Merlivat erhält man statt der 0.36 Gt C im Kontrollauf mit einem konstanten Austauschkoeffizienten einen Wert von +0.32Gt C . Abb. 38 zeigt, daß der $\Delta \mathrm{pCO}_2$ für diese Parametrisierung in beiden Becken über den Werten des Kontrollaufs liegt. In der Darstellung des ¹²C-Flusses in derselben Abbildung erkennt man den verstärkten Fluß in den Ozean nördlich von 40° N, vermindertes Ausgasen am Äquator und eine leicht verstärkte Abgabe südlich von 40° S. Mit dem Gasaustausch nach Wanninkhof ist die Verteilung des ΔpCO_2 ähnlich wie mit Gasaustausch nach Liss und Merlivat; die Werte liegen über denen des Kontrollaufs. Der ¹²C-Fluß unterscheidet sich hauptsächlich im Pazifik von dem nach Liss und Merlivat. Mit Wanninkhof wird in den hohen Breiten mehr CO₂ aufgenommen, aber am Äquator und in den Subtropen weniger abgegeben. Der Gradient vermindert sich nur um 0.01 Gt C auf +0.35 Gt C. Wie aus Abb. 40 hervorgeht, tragen Änderungen der biologischen Produktion weit mehr zu einem Nord-Süd-Gradienten von CO₂ bei. Daß biologische Prozesse den Kohlenstoffkreislauf im Ozeans stark beeinflussen, war an den Ergebnissen der Experimente zu sehen, die durch Abstellen ganzer Prozesse heftige Störungen des Systems darstellten (s. weiter oben).



Abbildung 38: Gasaustausch nach Liss und Merlivat. a) pCO₂-Differenz Ozean-Atmosphäre in *ppm* b) ¹²C-Fluß in *GtC* a⁻¹. Positive Werte bedeuten einen Fluß aus dem Ozean in die Atmosphäre.


Abbildung 39: Gasaustausch nach Wanninkhof.

a) pCO₂-Differenz Ozean-Atmosphäre in *ppm*b) ¹²C-Fluß in *GtC a⁻¹*. Positive Werte bedeuten einen Fluß aus dem Ozean in die Atmosphäre.



0.69

Abbildung 40: Vergleich des interhemisphärischen Gradienten für die verschiedenen Experimente. Das "letzte Experiment" ist das mit geteilter Staubfunktion, Gasaustausch nach Liss und Merlivat, Windabhängigkeit und dem mit der Kostenfunktion bestimmten Parameter. Angaben in $Gt C a^{-1}$. Für die Veränderungen der biologischen Produktion durch Einführen einer Windabhängigkeit ist ausschlaggebend, welcher Gasaustauschkoeffizient verwendet wird, da für die Windabhängigkeit die Parametrisierung der Austauschkoeffizienten durch die Windstärke ausgenutzt wird. Dies kann man in den Abbildungen 41 und 42 erkennen, die die Produktionsraten und die sich daraus ergebenden Partialdruckdifferenzen für die beiden Fälle zeigen. Mit Liss und Merlivat bleibt die Produktion im Norden weitgehend so wie im Kontrollauf. Im Süden allerdings wird sie auf über die Hälfte abgesenkt und im südlichen subäquatorialen Bereich leicht angehoben. Dieses Ergebnis kommt den Beobachtungen näher, denn im Kontrollauf zeigte gerade der südliche Ozean die größten Abweichungen was die Produktionsraten betrifft.

Mit einem Gasaustausch nach Wanninkhof und windabhängiger Produktion sind die Änderungen im Norden und Süden gleichmäßiger. Dies ist nach Abb. 36 verständlich, in der die symmetrische Verteilung der Wanninkhofschen Austauschkoeffizienten deutlich wird. Die Werte nach Wanninkhof sind in den nördlichen höheren Breiten ungefähr gleich hoch wie in den südlichen, die nach Liss und Merlivat im Süden wesentlich höher als im Norden. Mit Wanninkhof wird die Produktion also im Norden und im Süden gleichmäßig verringert, mit Liss und Merlivat dagegen nur im Süden.

Aufgrund der so veränderten Produktionsraten erhält man für Wanninkhofschen Gasaustausch mit Windabhängigkeit einen globalen Nettotransport von +0.18 Gt Ca⁻¹ für den nach Liss und Merlivat verringert sich der Transport auf +0.15 Gt Ca⁻¹. In Kombination mit dem Windfaktor wird der Gradient aus dem Kontrollauf also mit Liss und Merlivat um 60% kleiner, mit Wanninkhof beträgt die Reduktion 50%.

Unterschiede zum Lauf ohne Windfaktor sieht man bei Wanninkhof in der Kostenfunktion. Die Abweichung zu Meßdaten für Phosphat steigen verglichen damit zwar um 20% an, sinken aber für Sauerstoff um fast 50%. Windstärkeabhängige Produktionsraten liefern daher insgesamt realistischere Modelldaten. Mit Liss und Merlivat vermindern sich die Sauerstofffehler um 35%, die Phosphatfehler vergrößern sich um 15%.

Die Einführung einer gemeinsamen Funktion für Staubeintrag für beide Becken erhöht vor allem die biologische Produktion im Äquatorbereich und verschiebt das Maximum im südlichen Ozean von 50° S auf 30° S. Dies erzeugt einen interhemisphärischen Gradienten von +0.13 Gt C, d. h. einen globalen Nettotransport im Ozean von Süd nach Nord, der nur noch ein Drittel des Transports des Kontrollaufs in diese Richtung ausmacht. Man erhält durch diese Veränderung eine beachtliche Verbesserung der Sauerstoffwerte: Im Vergleich zum Kontrollauf liegen die Ergebnisse um über 60% näher an den Meßdaten. Abb. 43 zeigt, daß sich sowohl in Atlantik als auch im Pazifik die Werte deutlich erhöht und damit verbessert haben. Allerdings verschlechtern sich die Phosphatwerte gleichzeitig um 80%, so daß diese Parametrisierung nicht akzeptabel ist. Aus Abb. 44 geht herrvor, daß vor allem in den Oberflächenschichten die Phosphatwerte viel zu hoch sind.







a) Produktionsraten in $gC m^{-2} a - 1$

h

b) Partialdruckdifferenzen in ppm.







Abbildung 42: Vergleich zwischen Kontrollauf ("Ktr.", offene Symbole) und Experiment ("Exp.", ausgefüllte Symbole) mit windabhängiger Produktionsrate (Gasaustausch nach Wanninkhof).

- a) Produktionsraten in $gC m^{-2} a 1$
- b) Partialdruckdifferenzen in ppm.





a) Atlantik b) Pazifik

Isolinienabstand 30 μ mol O₂/l.





a) Atlantik b) Pazifik

Isolinienabstand 0.2 μ mol/l.

Die letzte Variation, nämlich die getrennte Formulierung einer Staubabhängigkeit für die beiden Ozeanbecken, wurde jeweils einzeln kombiniert mit den drei verschiedenen Feldern für Gasaustausch und den beiden Möglichkeiten für windstärkeabhängige Produktion.

Man erhält für all diese Kombinationen eine um bis zu 260 % größere Abweichung der Phosphatwerte von den Meßdaten als im Kontrollauf. Zwar verbessert sich im Gegensatz dazu Sauerstoff um bis zu 62% in der Kombination mit Gasaustausch nach Liss und Merlivat und windabhängiger Produktionsrate. Die nicht vertretbar starke Verschlechterung von Phosphat deutet aber darauf hin, daß nun die Produktionsraten zu klein sind. Silikat bleibt, wie in allen anderen Studien auch, nahezu unverändert (Abweichungen von 1-2%).

Der interhemisphärische Gradient ändert in diesen Experimenten sein Vorzeichen. Der CO_2 -Transport erfolgt nun von der Nord- in die Südhemisphäre und die Werte liegen zwischen -0.09 GtCa⁻¹ im Lauf mit Wanninkhofschem Gasaustausch und Windabhängigkeit und -0.21 GtCa⁻¹ in dem ohne Windabhängigkeit. Die Werte dazwischen sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Um das Optimum zwischen Verschlechterung der Phophatwerte und Verbesserung der Sauerstoffwerte herauszufinden, wurden zusätzlich in der Staubfunktion Parameter variiert und jeweils die Kostenfunktion berechnet. Das Minimum der Kostenfunktion bestimmte die beste Parameterwahl. Variiert wurden die Kombinationen, die den größten Nord-Süd-Transport zeigten:

- 1. die geteilte Staubfunktion mit Gasaustausch nach Liss und Merlivat und windabhängiger Produktionrate mit einem Transport von $-0.207 \text{ Gt} \text{ Ca}^{-1}$,
- 2. die geteilte Staubfunktion mit Gasaustausch nach Wanninkhof ohne Windabhängigkeit mit einem Transport von $-0.212~{\rm Gt\,C\,a^{-1}}$ und
- 3. die geteilte Staubfunktion mit Wanninkhof und Windabhängigkeit mit einem Transport von -0.086 GtCa⁻¹ zum Vergleich der beiden Möglichkeiten mit Windabhängigkeit.

Zur schrittweisen Anhebung der Produktionsraten wurde der zu variierende Parameter als zusätzlicher Faktor in der Staubfunktion gewählt. Es wurden dafür Werte von 0.5 bis 10 (für 1.) bzw. 8 (für 2.) bzw. 9 (für 3.) eingesetzt. Mit Faktoren, die über diesen Werten lagen, wurden die Produktionsraten so groß, daß aufgrund des hohen Nährstoffverbrauchs und mit dem expliziten numerischen Verfahren negative Phosphatwerte resultierten. Als Ausgangspunkt, also mit Faktor 1, erhielt man folgende Abweichungen zum Kontrollauf: • für Fall 1:

Die Abweichung von Phosphat ist um 260% höher als im Kontrollauf, für Sauerstoff beträgt der Unterschied 60% in die andere Richtung.

- für Fall 2: Phosphat ist nur um 82% schlechter als der Kontrollauf, Sauerstoff verbessert sich wie bei 1. um gut 60%.
- fü Fall 3:

Man erhält wieder sehr viel schlechtere Phosphatwerte, nämlich eine Erhöhung um 270%, Sauerstoff verbessert sich hier nur um 53%.

Die Ergebnisse der Parametervariation kann man Abb. 45 entnehmen. Es sind darin die Einzelbeiträge zur Kostenfunktion und die Kostenfunktion selbst graphisch dargestellt. In allen drei Fällen erkennt man ein Minimum der Kostenfunktion. In Abb. 45 b) sieht man besonders deutlich, daß dieses Minimum dadurch zustande kommt, daß sich Phosphat- und Sauerstoffwerte gegenläufig verhalten. Bei den Parametern 0.5 und 1 liefert das Modell große Abweichungen für Phosphat und kleine für Sauerstoff, wobei die Verschlechterung von Phosphat die Verbesserung von Sauerstoff überwiegt. Im Minimum bei 2.5 dreht sich dies um. Während Phosphat schon dicht bei eins ist, ist Sauerstoff noch weit davon entfernt. Durch das Annähern der Sauerstoffkurve von unten an eins, steigt die Kostenfunktion wieder an. Ähnlich, wenn auch weniger ausgeprägt, verhalten sich die Kurven in den Abbildungen a) und c). Eine Zusammenfassung aller Kostenfunktionen, ihrer Einzelbeiträge und der interhemisphärischen Gradienten ist in Tabelle 2 gegeben.

Als beste Kombination wurde der Lauf ausgewählt, der einen globalen ozeanischen Nettotransport von Nord nach Süd zeigte und dessen Daten möglichst dicht an den Meßdaten lagen. Diesen Bedingungen genügte die Studie mit einem Gasaustausch nach Liss und Merlivat, windabhängiger Produktion und dem Parameter 3.5 im Minimum der Kostenfunktion. Die Kostenfunktion hat einen Wert von 2.87, Phosphat ist um 26% schlechter als im Kontrollauf und Sauerstoff um 40% besser. Durch den interhemisphärischen Gradienten werden global 0.154 Gt C a⁻¹ netto von Nord nach Süd transportiert. Die Resultate aus dieser Studie werden im folgenden diskutiert.

Die Veränderung der Produktionsraten für Soft-Tissue aus dem letzten Experiment sind in Abb. 46 zu sehen. Durch den Einfluß von Staub erhält man im äquatorialen Atlantik, wo zonal am wenigsten Wasser vorhanden ist, eine fast doppelt so hohe Produktion wie im Kontrollauf, die nördlich und südlich davon schnell sehr kleine Werte (einige $gC/(m^2 a)$) annimmt. Im südlichen Ozean bewirken zum einen die hohen Windgeschwindigkeiten dort und zum andern die Tatsache, daß der Staubeintrag wegen der Ferne zum Land und damit die "Düngung" sehr gering ist, eine Reduktion der biologischen Produktion. Das Produktionsmaximum im Süden verschiebt sich deshalb von 50° S nach 40° S. Im Norden sind die Werte weitgehend gleich geblieben. Nur bei 20° N liegen sie unter und zwischen 40° N und 60° N etwas über denen des Kontrollaufs.

Im südlichen Indo-Pazifik ist der Staubeintrag aufgrund der großen Beckenbreite



Abbildung 45: Ergebnis der Kostenfunktion für Variation des Parameters in der geteilten Staubfunktion. Links sind jeweils die Einzelbeiträge Phosphat, Sauerstoff, Silikat, normiert auf den Kontrollauf, und rechts die gesamte Kostenfunktion dargestellt.

a) Gasaustausch nach Liss und Merlivat und windabhängige Produktion

- b) Gasaustausch nach Wanninkhof
- c) Gasaustausch nach Wanninkhof, windabhängige Produktion

Soft-Tissue-Produktion



Abbildung 46: Produktionsrate für weiches biologisches Material in $gC m^{-2} a^{-1}$. Experiment mit für beide Becken getrenntem Staubeintrag, Gasaustausch nach Liss und Merlivat und windstärkeabhängiger Produktionsrate.

sehr gering. Das Nebenmaximum, das sich aus den selben Gründen wie im Atlantik (hohe Windgeschwindigkeiten und kaum Staubeintrag im Antarktischen Zirkumpolarstrom) nach Norden (30° S) verschiebt, zeigt deshalb auch leicht geringere Werte als im Kontrollauf. Das Hauptmaximum am Äquator ist ebenfalls um ca. 25% schwächer geworden. Die Produktion um 20° N ist um 10 gC m⁻² a⁻¹ auf das Doppelte angestiegen. Dies entspricht dem relativ hohen Staubeintrag in dieser Region.

Insgesamt reduziert sich die jährliche Neuproduktion auf 5.9 Gt C. Die Bewertung dieser Größe ist ziemlich schwierig, da in der Literatur Werte von 3.4 Gt Ca⁻¹ (Eppley und Peterson, 1979) bis 21.9 Gt Ca⁻¹ (Packard et al., 1988) angegeben werden.

Der Gasaustausch nach Liss und Merlivat und die dadurch bedingte hohe äquatoriale biologische Produktion im Atlantik bewirken eine leichte Reduktion des Maximums in der Partialdruckdifferenz (ΔpCO_2 , s. Abb. 47). Nach Norden hin flacht die Spitze wegen der ebenfalls rasch absinkenden Produktionsrate bei 20° N ab. Der atlantische ΔpCO_2 zwischen Äquator und 40° N liegt deshalb über dem des Kontrollaufs. Größere Änderungen aber ergeben sich im südlichen Atlantik. Durch die stark reduzierte biologische Produktion südlich von 45° S verschiebt sich das Nebenmaximum, das im Kontrollauf bei 40° S liegt nach 50° S. Zwischen Neben- und Hauptmaximum fällt der ΔpCO_2 stark ab.

Im Indo-Pazifik ist das Hauptmaximum stärker und schärfer ausgebildet als im

pCO₂-Differenz



Abbildung 47: Partialdruckdifferenz Ozean-Atmosphäre in *ppm.* Experiment mit für beide Becken getrenntem Staubeintrag, Gasaustausch nach Liss und Merlivat und windstärkeabhängiger Produktionsrate.

Kontrollauf. Es erreicht einen um 50% höheren Wert (75 ppm statt 50 ppm), fällt nördlich und südlich davon weiter ab und erreicht höhere negative Werte . Nördlich von 40° N sind die Werte fast durchweg (Ausnahme: 65° N) höher als im Kontrollauf. Auffallender aber sind die, wie im Atlantik, angestiegenen Werte südlich von 40° S.

Phosphat (s. Abb. 48) zeigt im Atlantik verglichen mit den Meßdaten stärkere Verarmung in der Oberfläche. In 200–700 Metern Tiefe entsteht im Äquatorbereich ein lokales Maximum mit Werten von 2.2 μ mol/l, das ausgeprägter ist als im Kontrollauf, wo es sich nur über gut 50 m erstreckt. Dies entspricht mehr den Meßdaten. Im Pazifik sind die Oberflächenwerte im Süden höher und damit besser als im Kontrollauf. Im südlichen Ozean sind bis bis zu einer Tiefe von 450 m leicht höhere Werte festzustellen. Die Gradienten bleiben aber im wesentlichen gleich.



Abbildung 48: Phosphat in µmol/l, Isolinienabstand 0.2 bzw. 0.3µmol/l. Experiment mit für beide Becken getrenntem Staubeintrag, Gasaustausch nach Liss und Merlivat und windstärkeabhängiger Produktionsrate.
a) Atlantik

b) Pazifik





`a) Atlantik

b) Pazifik

¹²C-Fluss



Abbildung 50: ¹²C-Fluß in $GtCa^{-1}$ im Experiment mit für beide Becken mit getrenntem Staubeintrag, Gasaustausch nach Liss und Merlivat und windstärkeabhängiger Produktionsrate.

Auch für Sauerstoff (Abb. 49) sind die Modellwerte verglichen mit den Meßdaten nach wie vor zu niedrig. Obwohl im Pazifik die Werte in der Tiefe zwischen Äquator und 20° N auf das Doppelte ansteigen, sind die vertikalen Gradienten immer noch zu klein. Dies ist vermutlich mit das Ergebnis einer zu schwachen horizontalen Diffusion und einer zu geringen Ventilation, was durch Fehlen von Antarktischem Zwischenwasser unterstützt wird. Zusätzlich durchgeführte Experimente, die den vertikalen Fluß von biologischem Material variierten, brachten keine Veränderung der Gradienten. Eine weitere, mögliche Interpretation ist, daß die Produktionsrate im südlichen Ozean noch immer zu groß ist. Wahrscheinlicher aber ist, daß es sich hierbei um ein physikalisches und nicht um ein biologisches Problem handelt.

Die Änderungen im ¹²C-Fluß, die für den interhemisphärischen Gradienten verantwortlich sind, können Abb. 50 entnommen werden. Man erkennt in beiden Becken die verstärkte Aufnahme im Norden bis zum Bereich von 20° S. Im südlichen Ozean ist die Abgabe an die Atmosphäre sehr viel höher als im Kontrollauf. Dies stimmt überein mit der Berechnung eines globalen Transports von CO₂ von der Nord- in die Südhemisphäre. Tabelle 2: Kostenfunktion mit Einzelbeiträgen und interhemisphärischer Gradient der Experimente. Die Einzelbeiträge zur Kostenfunktion für die Experimente sind auf den Kon-

Die Einzelbeiträge	e zur Kostenfunktion	für die Experimente sind	auf den Kon
trollauf normiert,	der Gradient in GtC	angegeben.	

Experiment	Kostenfunktion	Phosphat	Silikat	Sauerstoff	Gradient
ohne Biologie	50.2	26.95	12.31	10.94	0.258
Liss & Merlivat	3.0	1.0	1.0	1.0	0.329
Wanninkhof	3.0	1.0	1.0	1.0	0.354
Windabh.+L& M	2.820	1.156	1.001	0.663	0.149
Windabh.+Wann.	2.815	1.240	0.999	0.576	0.178
einf. Staubfkt.	3.058	1.057	1.004	0.997	0.131
geteilte Staubfkt.	2.815	1.823	1.009	0.373	-0.117
get.Staubfkt.+Wann.	3.204	1.822	1.009	0.373	-0.212
get.Staubfkt.+L& M	3.655	2.296	1.010	0.349	-0.189
get.Staubfkt.,Wann.,Windabh.	4.178	2.690	1.020	0.467	-0.086
get.Staubfkt.,L& M,Windabh.	4.028	2.632	1.017	0.380	-0.207
get.Fkt.,L& M,Wind,Faktor3.5	2.867	1.260	1.011	0.596	-0.154
Kontrollauf	0.726	0.066	0.413	0.247	0.358

5.3 Vergleich der Ergebnisse mit bestehenden Studien

Broecker und Peng (1993) berechneten – unter Benutzung der "Redfield-Algebra" (Maier-Reimer) – aus Meßdaten von Phosphat, Alkalinität und ΣCO_2 einen Transport von 0.6 Gt Kohlenstoff pro Jahr von der Nord- in die Südhemisphäre mit dem Nordatlantischen Tiefenwasser, wenn man für dieses einen Fluß von 20 Sv^7 annimmt. Sie kommen zu dem Schluß, daß schon präindustriell ein interhemisphärischer Gradient von 0.6 Gt C vorhanden gewesen sein muß und unterstützen damit die Folgerung von Heimann und Keeling (Heimann und Keeling, 1986) eines solchen atmosphärischen Süd-Nord-Gradienten in der Größenordnung von 1 Gt C. Sarmiento et al. (1995) benutzten zur Untersuchung des CO₂- Transport ebenfalls ein zonal integriertes Modell, wobei sie aber Alkalinität und Phosphat an der Oberfläche vorschreiben. Sie erhalten als totale Aufname im Nordatlantik zwischen 18°S und 78°N im Jahre 1990 eine Größe von 0.34 GtC a $^{-1}$. In einer Simulation, die nur anthropogene Aufnahme berechnet, kommen sie zu einer Aufnahme von 0.38 GtC a^{-1} . Sie folgern, daß somit vorindustriell sogar eine Abgabe von 0.04 GtC a^{-1} an die Atmosphäre resultiert. Sie schließen daraus, daß der Export von Kohlenstoff aus dem Atlantik durch andere Mechanismen kompensiert werden muß als durch Aufnahme von CO₂ aus der Atmosphäre und vermuten diese in Flußeinträgen und in einem Zustrom aus dem Pazifik durch die Beringstraße.

Das Ergebnis dieser Arbeit widerspricht der These von Sarmiento et al., die den $\rm CO_2$ -Transport nicht einem $^{12}\rm C$ -Fluß aus der Atmosphäre zuschreibt. Es wurde durch die globale Bilanzierung gezeigt, daß in den vorliegenden Modellsimulationen tatsächlich in der Nordhemisphäre Kohlenstoff aus der Atmosphäre aufgenommen, im Ozean nach Süden transportiert und dort wieder an die Atmosphäre abgegeben wird. Obwohl die absolute Größe der Resultate für den Gradienten kleiner ist als die 0.6 Gt C, die Broecker und Peng schätzten, geht die Aussage dieser Arbeit doch eher in die Richtung der Ergebnisse von Broecker und Peng.

 $^{^{7}}$ Sv = Sverdrup = Einheit für den Transport von Wassermassen; 1 Sv = $10^{6}m^{3}/s$

6 Zusammenfassung und Ausblick

Die Motivation für diese Arbeit waren Überlegungen von Heimann (1993) zur Quellen- und Senkenverteilung von CO₂, die ergaben, daß, unter der Annahme eines hinsichtlich der Senken- und Quellenverteilung ausgeglichenen präindustriellen Ozeans, sich in der Nordhemisphäre eine starke CO₂-Senke befinden muß. Die Schlußfolgerungen aus Vergleichen zwischen Messungen und Modellergebnissen für die Lokalisierung dieser Senke ist nun davon abhängig, ob schon vor Beginn der Industrialisierung ein ozeanischer interhemisphärischer Gradient vorhanden war oder nicht.

Mit einem zonal integrierten Kohlenstoffkreislaufmodell, das die wesentlichen Prozesse wie Gasaustausch, biologische Produktion und die für die Kohlenstoffchemie relevanten Gleichungen enthält, wurden verschiedene Sensitivitätsstudien zur Untersuchung dieses präindustriellen interhemisphärischen CO₂-Gradienten durchgeführt.

Die ersten Studien machten den Einfluß biologischer Produktion auf den Kohlendioxid-Partialdruck klar und verdeutlichten, daß ohne biologische Produktion, d. h. in einem rein thermodynamischen Ozean, kein CO_2 -Gradient entstehen kann. Abschalten jeglicher Biologie bedeutet einen schnellen und starken Anstieg des Partialdrucks, Unterbinden von Teilen dieser Produktion (Kalk- oder Opalschalen) verändert vor allem die Gradienten der Alkalinität und des Gesamtkohlenstoffs.

In den nächsten Experimente wurden Parameter in Funktionen variiert, von denen biologische Produktion abhängig ist. So wurde die Temperaturabhängigkeit der Kalkproduktion verändert und ein Teil des Potentials für biologisches Material der Kalk- und Opalbildung entzogen. Bei realistischer Wahl dieser Parameter konnte in diesen Experimenten jedoch fast keine Veränderung in Tracerverteilungen und CO_2 -Transport festgestellt werden. Mit Veränderung der Produktionsraten durch Staubeintrag über die Atmosphäre ins Meer wurden die größten Effekte erzielt und zwar vor allem bei getrennter Betrachtung der beiden Ozeanbecken.

Alle Experimente wurden mit drei verschiedenen Gasaustauschkoeffizienten durchgeführt:

- 1. mit einem konstanten Austauschkoeffizienten von 0.06 mol $m^{-2} a^{-1} ppm^{-1}$
- 2. mit von Heimann und Monfray berechneten monatlichen Feldern nach der Formel von Liss und Merlivat
- 3. mit einem Gasaustausch nach Wanninkhof.

Zusätzlich wurde noch eine Windabhängigkeit in die Produktionsrate eingeführt.

Die besten Ergebnisse, d. h. gute Nähe zu den Meßdaten bei einem ozeanischen Nord-Süd-Gradienten, wurden mit einem Gasaustausch nach Liss und Merlivat und einer windabhängigen Produktionsrate erzielt. Die Abhängigkeit vom Staubeintrag wurde getrennt für Atlantik und Indo-Pazifik formuliert. Eine Validierung mit einer Kostenfunktion für die Tracer Phosphat, Silikat und Sauerstoff lieferte den Koeffizienten, mit dem optimale Annäherung der Modelldaten an Meßdaten gegeben war. Mit diesem Koeffizienten ergab sich ein globaler ozeanischer CO_2 -Nettotransport von 0.15 Gt Ca⁻¹ von der Nord- in die Südhemisphäre, so daß im Rahmen des verwendeten Modells ein präindustrieller Nord-Süd-Gradient wahrscheinlich erscheint.

In der Zukunft könnte dieses "schnelle" dimensional-reduzierte Modell dafür verwendet werden, die Parameterbestimmung in der Produktionsrate mittels Minimierung der Kostenfunktion in mehreren Dimensionen, d. h. z. B. auch für die verbleibenden Parameter in der Staubfunktion, durchzuführen, um so eine genauere Anpassung der Modelldaten an Meßdaten zu erhalten. Das Verfahren zur mehrdimensionalen Nullstellenbestimmung des Gradienten besteht in der Invertierung der Hesseschen Matrix, die in diesem Falle aus den zweifachen Ableitungen der Kostenfunktion nach diesen Parametern zusammengesetzt wäre.

Mit dem zonal integrierten Modell konnte mit Parametervariationen, die realistische Ergebnisse lieferten, eine Veränderung des interhemisphärischen Gradienten von rund 0.5 Gt C erreicht werden. Dies ist angesichts des Anfangswertes aus dem Kontrollauf von 0.36 Gt C eine beachtliche Spannweite. Die Berücksichtigung von Staubeintrag in den Ozean scheint also ein vielversprechendes Konzept zur Untersuchung des interhemisphärischen Gradienten, eventuell auch in dreidimensionalen Modellen, zu sein. Die Ergebnisse deuten außerdem darauf hin, daß hier noch Bedarf an gründlichen Messungen besteht.

Dank

Ich bin dankbar für die sehr gute Betreuung und die angenehme Arbeitsatmosphäre am Max-Planck-Institut für Meteorologie; beides halte ich für durchaus nicht selbstverständlich.

Ganz besonders danke ich Frau Dr. Katharina Six, die mir durch unzählige Gespräche den Einstieg in die Ozeanographie und das Vertrautwerden mit dem Modell sehr erleichert hat. Ich danke ihr für ihre Geduld, Freundlichkeit und permanente Gesprächs-, Erklär- und Erzählbereitschaft. Dies alles war ein wesentlicher Beitrag zum Gelingen dieser Arbeit.

Ich danke

Herrn Dr. habil. Ernst Maier-Reimer, der mir das Modell zur Verfügung stellte und immer Zeit für meine Fragen hatte

Georg Hoffmann für das Beantworten der vielen kleinen und großen Fragen am Rande, die so im Laufe eines Tages auftauchten

allen dreien sehr herzlich für die sorgsame Durchsicht meiner Arbeit, für die Kritik und die vielen Vorschläge zur Verbesserung derselben

Martin Werner, der während der letzten Wochen mit mir in einem Zimmer arbeiten mußte und meine sich gegen Ende immer häufiger einstellende Gereiztheit und schlechte Laune mit Humor ertragen hat

Christoph Heinze, Jörg Kaduk, Thomas Kaminski, Uwe Mikolajewicz, Norbert Noreiks, Jochen Segschneider, Arne Winguth (und allen anderen Kolleginnen und Kollegen, die ich vergessen habe, mit Namen zu nennen) für Literatur-, TEX- und andere Tips und aufmunternde Worte

Herrn Prof. Dr. Gerhard Mack vom II. Institut für Theoretische Physik der Uni Hamburg für die Zeit, die er sich für das Durchsehen dieser externen Arbeit und die Erstellung eines Gutachtens genommen hat

und Herrn Prof. Dr. Klaus Hasselmann, der es mir als Leiter des Instituts ermöglichte, hier eine Diplomarbeit zu schreiben.

Literatur

- Arakawa, A. und Lamb, V. R. (1977), "COMPUTATIONAL DESIGN OF THE BASIC DY-NAMICAL PROCESS OF THE UCLA GENERAL CIRCULATION MODEL", Methods of Computational Physics 16, S. 173-283.
- Baes Jr, Charles, F. (1982), "EFFECTS OF OCEAN CHEMISTRY AND BIOLOGY ON ATMOS-PHERIC CARBON DIOXIDE", in: W. Bach (Hrsg.), Carbon Dioxide Review: Current View and Developments in Energy/Climate Research, W.C. Clark, S. 189–204.
- Bainbridge, A. (1980), *GEOSECS Atlantik Expedition*, Bd. 2, National Sience Foundation, Washington, D.C.
- Bainbridge, A. (1981), *GEOSECS Pacific Expedition*, Bd. 4, National Sience Foundation, Washington, D.C.
- Barnola, J. M., Raynaud, D., Korotkevich, Y. S. und Lorius, C. (1987), "VOSTOK ICE CORE PROVIDES 160,000-YEAR RECORD OF ATMOSPHERIC CO₂", *Nature* **329**, S. 408-414.
- Berger, W. H., Lai, C. und Wu, G. (1987), Ocean Productivity and Organic Carbon Flux, Part I. Overview and Maps of Primary Production and Export Production, SIO Ref. 87-30, Scripps Inst. of Oceanography, La Jolla, Calif.
- Bolin, B. (1986), "How MUCH CO₂ WILL REMAIN IN THE ATMOSPHERE?", in: B. B. et al. (Hrsg.), The Greenhouse Effect, Climatic Change and Ecosystems, SCOPE 29, John Wiley, S. 93-155.
- Broecker, W. S. und Olson, E. (1961), "LAMONT RADIOCARBON MESUREMENTS VIII", Radiocarbon 3, S. 176–204.
- Broecker, W. S. und Peng, T.-H. (1993), "INTERHEMISPHERIC TRANSPORT OF CARBON THROUGH THE OCEAN", *in:* M. Heimann (Hrsg.), *The Global Carbon Cycle*, Bd. I 15 NATO ASI Series, Springer, Berlin-Heidelberg, S. 551-570.
- Broecker, W. S. und Peng, T.-H. (Hrsg.) (1982), *Tracers in the Sea*, Eldigio Press,Lamont-Doherty Geological Observatory,Columbia University, Palisades, New York.
- Broecker, W. S., Peng, T.-H., Östlund, G. und Stuiver, M. (1985), "The Distribu-TION OF BOMB RADIOCARBON IN THE OCEAN", Journal of Geophysical Research 90(C4), S. 6953-6970.
- Brown, J., Colling, A., Park, D., Phillips, J., Rothery, D. und Wright, J. (1989), Ocean Circulation, The Open University, Pergamon Press.
- Chipman, D. W., Marra, J. und Takahashi, T. (1993), "PRIMARY PRODUCTION AT 47°N AND 20°W IN THE NORTH ATLANTIC OCEAN: A COMPARISON BETWEEN THE ¹⁴C INCUBATION METHOD AND THE MIXED LAYER CARBON BUDGET", *Deep-Sea* Research 40(1/2), S. 151–169.

- Conkright, M. E., Levitus, S. und Boyer, T. P. (1994), NOAA Atlas NESDIS 1, World Ocean Atlas 1994, Vol.1: Nutrients, U.S.Department of Commerce, Washington, D.C.
- Degens, E. T., Kempe, S. und Spitzy, A. (1984), "CARBON DIOXIDE: A BIOGEOCHE-MICAL PORTRAIT", in: O. Hutzinger (Hrsg.), The Handbook of Environmental Chemistry, Bd. 1 /Part C, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, S. 127-215.
- Dickson, A. G. (1981), "AN EXACT DEFINITION OF TOTAL ALKALINITY AND A PRO-CEDURE FOR THE ESTIMATION OF ALKALINITY TOTAL INORGANIC CARBON FROM TITRATION DATA", Deep-Sea Research 28A(6), S. 609-623.
- Dietrich, G., Kalle, K., Kraus, W. und Siedler, G. (1975), Allgemeine Meereskunde, Gebrüder Bornträger, Berlin-Stuttgart.
- Duce, R. A., Liss, P. S., Merrill, J. T., Atlas, E. L., Buat-Ménard, P., Hicks, B. B., Miller, J. M., Prospero, J. M., Arimoto, R., Church, T. M., Ellis, W., Galloway, J. N., Hansen, L., Jickells, T. D., Knap, A. H., Reinhardt, K. H., Schneider, B., Soudine, A., Tokos, J. J., Tsunogai, S., Wollast, R. und Zhou, M. (1991), "THE ATMOSPHERIC INPUT OF TRACE SPECIES TO THE WORLD OCEAN", Global Biogeochemical Cycles 5(3), S. 193-259.
- Eppley, R. W. und Peterson, B. J. (1979), "Particulate Organic Matter Flux and Planktonic New Production in the Deep Ocean", *Nature* 282, S. 677–680.
- Eppley, R. W., Rogers, J. N. und McCarthy, J. J. (1969), "Half Saturation Constants for Uptake of Nitrate and Ammonium by Marine Phytoplankton", Lymnology and Oceanography 14, S. 912–920.
- Freyer, H. D. und Belacy, N. (1983), "¹³C/¹²C RECORDS IN NORTHERN HEMISPHERIC TREES DURING THE PAST 500 YEARS-ANTHROPOGENIC IMPACT AND CLIMATIC SUPERPOSITIONS", Journal of Geophysical Research 88(C11), S. 6844-6852.
- Friedli, H., Lötscher, H., Oeschger, H., Siegenthaler, U. und Stauffer, B. (1986), "ICE RECORD OF THE ¹³C/¹²C RATIO OF ATMOSPHERIC CO₂ IN THE PAST TWO CEN-TURIES", Nature 324, S. 237-238.
- Hart, T. J. (1934), "DISCOVERY REPORTS", VIII, S. 1-268.

Hart, T. J. (1942), "DISCOVERY REPORTS", XXI, S. 261-356.

- Hasselmann, K. (1982), "AN OCEAN MODEL FOR CLIMATE VARIABILITY STUDIES", Progress in Oceanography 11, S. 69-92.
- Heimann, M. (1993), "THE GOBAL CARBON CYCLE IN THE CLIMATE SYSTEM", in: J. Willebrand und D. E. T. Anderson (Hrsg.), Modelling Oceanic Climate Interactions, Bd. I11 NATO ASI Series, Springer -Verlag, Berlin-Heidelberg, S. 299– 336.

- Heimann, M. und Keeling, C. D. (1986), "MERIDIONAL EDDY DIFFUSION MODEL OF THE TRANSPORT OF ATMOSPHERIC CARBON DIOXIDE. 1. SEASONAL CYCLE OVER THE TROPICAL PACIFIC OCEAN", Journal of Geophysical Research 91, S. 7765-7781.
- Heimann, M. und Monfray, P. (1989), "SPATIAL AND TEMPORAL VARIATIONS OF THE GAS EXCHANGE COEFFICIENT FOR CO₂: DATA ANALYSIS AND GLOBAL VALIDATI-ON", Technical Report No.31, Max-Planck-Institut für Meteorologie, Hamburg.
- Heinze, C. (1990), "Zur Erniedrigung des atmosphärischen Kohlendioxidgehalts durch den Weltozean während der letzten Eiszeit", Examensarbeit Nr.3 (Diss.), Max-Planck-Institut für Meteorologie, Hamburg.
- Hellermann, S. und Rosenstein, M. (1983), "NORMAL MONTHLY WIND STRESS OVER THE WORLD OCEAN WITH ERROR ESTIMATES", J. Physical Oceanography 13, S. 1093-1104.
- Houghton, J. T., Jenkins, G. J. und Ephraums, J. J. (Hrsg.) (1990), *Climate Change. The IPCC Scientific Assessment*, World Meteorological Organization, Cambridge University Press, New York.
- Houghton, R. A. und Skole, D. L. (1990), "CHANGES IN THE GOBAL CARBON CYCLE BETWEEN 1700 AND 1985", in: B. L. Turner (Hrsg.), The Earth Transformed by Human Action, Cambridge University Press.
- Kaduk, J. (1995), "SIMULATION DER KOHLENSTOFFDYNAMIK DER GLOBALEN LAND-BIOSPHÄRE MIT SILVAN – MODELLBESCHREIBUNG UND ERGEBNISSE", Dissertation im Fachbereich Geowissenschaften der Universität Hamburg, im Druck.
- Keeling, C. D. (1993), "GLOBAL OBSERVATIONS OF ATMOSPHERIC CO₂", in: M. Heimann (Hrsg.), The Global Carbon Cycle, Bd. I15 NATO ASI Series, Springer, S. 1-29.
- Keeling, C. D., Bacastow, R. B., Carter, A. F., Piper, S. C., Whorf, T. P., Heimann, M., Mook, W. G. und Roeloffzen, H. (1989a), "A THREE DIMENSIONAL MODEL OF ATMOSPHERIC CO₂TRANSPORT BASED ON OBSERVED WINDS: 1. ANALYSIS OF OBSERVATIONAL DATA.", in: D. H. Peterson (Hrsg.), Aspects of Climate Variability in the Pacific and the Western Americas, American Geophysical Union, Washington, D.C., S. 165-236.
- Keeling, C. D., Heimann, M. und Piper, S. C. (1989b), "A THREE DIMENSIONAL MO-DEL OF ATMOSPHERIC CO₂TRANSPORT BASED ON OBSERVED WINDS: 4. ANALYSIS OF THE MEAN ANNUAL GRADIENTS OF CO₂.", in: D. H. Peterson (Hrsg.), Aspects of Climate Variability in the Pacific and the Western Americas, American Geophysical Union, Washington, D.C., S. 305-363.
- Kurz, K. D. (1988), "Zur Abhängigkeit der effektiven CO₂-Speicherung im Ozean von physikalischen Parametern", Diplomarbeit im Fach Ozeanographie, Max-Planck-Institut für Meteorologie, Hamburg.

- Kurz, K. D. (1993), "ZUR SAISONALEN VARIATION DES OZEANISCHEN KOHLENDIOXID-PARTIALDRUCKS", Examensarbeit Nr.18 (Diss.), Max-Planck-Institut für Meteorologie, Hamburg.
- Kurz, K. D. und Maier-Reimer, E. (1993), "IRON FERTILIZATION OF THE AUSTRAL OCEAN - THE HAMBURG MODEL ASSESSMENT", Global Biogeochemical Cycles 7(1), S. 229-244.
- Levitus, S. (1982), *Climatological Atlas of the World Ocean*, NOAA Professional Paper 13, S.Levitus, U.S.Government Printing Office, Washington D.C.
- Levitus, S. und Boyer, T. P. (1994), NOAA Atlas NESDIS 2, World Ocean Atlas 1994, Vol.2: Oxygen, U.S.Department of Commerce, Washington, D.C.
- Liss, P. S. und Merlivat, L. (1986), "AIR-SEA GAS EXCHANGE RATES: INTRODUCTION AND SYNTHESIS", in: P. Buat-Ménard (Hrsg.), The Role of Air-Sea Exchange in Geochemical Cycling, Bd. 185, D. Reidel Publishing Company, Hingham, S. 113– 127.
- Longhurst, A. R. und Harrison, W. G. (1988), "VERTICAL NITROGEN FLUX FROM THE OCEANIC PHOTIC ZONE BY DIEL MIGRANT ZOOPLANKTON AND NEKTON", *Deep-Sea Research* 35, S. 881–889.
- Maier-Reimer, E. (1993), "GEOCHEMICAL CYCLES IN AN OCEAN GENERAL CIRCU-LATION MODEL.PREINDUSTRIAL TRACER DISTRIBUTIONS", Global Biogeochemical Cycles 7(3), S. 645-677.
- Maier-Reimer, E. und Hasselmann, K. (1987), "TRANSPORT AND STORAGE OF CO₂ IN THE OCEAN – AN INORGANIC OCEAN-CIRCULATION CARBON CYCLE MODEL", *Climate Dynamics* 2, S. 63–90.
- Maier-Reimer, E. und Mikolajewicz, U. (1992), "THE HAMBURG LARGE SCALE GEOSTROPHIC OCEAN GENERAL CIRCULATION MODEL (CYCLE 1)", Technical Report No.2, Deutsches Klimarechenzentrum, Hamburg.
- Maier-Reimer, E., Mikolajewicz, U. und Hasselmann, K. (1993), "MEAN CIRCULATION OF THE HAMBURG LSG OGCM AND ITS SENSITIVITY TO THE THERMOHALINE SURFACE FORCING", Journal of Physical Oceanography 23(4), S. 731-757.
- Martin, J. H., Gordon, R. M. und Fitzwater, S. E. (1990), "IRON IN ANTARCTIC WATERS", Nature 345, S. 156-158.
- Martin, J. H. et al. (1994), "TESTING THE IRON HYPOTHESIS IN ECOSYSTEMS OF THE EQUATORIAL PACIFIC OCEAN", Nature 371, S. 123-129.
- Merlivat, L. und Memery, L. (1983), "GAS EXCHANGE ACROSS AN AIR-WATER INTER-FACE: EXPERIMENTAL RESULTS AND MODELLING OF BUBBLE CONTRIBUTION TO TRANSFER", Journal of Geophysical Research 88, S. 707-724.
- Mikolajewicz, U. (1991), "INTERNE VARIABILITÄT IN EINEM STOCHASTISCH ANGETRIE-BENEN OZEANISCHEN ZIRKULATIONSMODELL", Examensarbeit Nr.10 (Diss.), Max-Planck-Institut für Meteorologie, Hamburg.

- Oeschger, H., Siegenthaler, U., Schotterer, U. und Gurgelmann, A. (1975), "A Box DIFFUSION MODEL TO STUDY THE CARBON DIOXIDE EXCHANGE IN NATURE", *Tellus* 27, S. 168-192.
- Packard, T. T., Denis, M., Rodier, M. und Garfield, P. (1988), "DEEP-OCEAN META-BOLIC CO₂ PRODUCTION: CALCULATIONS FROM ETS ACTIVITY", *Deep-Sea Research* 35, S. 371-382.
- Peixoto, J. P. und Oort, A. H. (1992), *Physics of Climate*, American Institutes of Physics, New York.
- Peng, T. H., Broecker, W. S., Freyer, H. D. und Trumbore, S. (1983), "A DECONVOLU-TION OF THE TREE-RING BASED δ^{13} C Record", Journal of Geophysical Research 88(C6), S. 3609–3620.
- Rakestraw, N. W. (1949), "THE CONCEPTION OF ALKALINITY OR EXCESS BASE OF SEA WATER", Journal of Marine Research VIII(1), S. 14-20.
- Raymont, J. E. G. (1980), Plankton and Productivity in the Oceans, Bd. 1, 2. Ausg., Pergamon Press.
- Redfield, A. C. (1934), "ON THE PROPORTION OF ORGANIC DERIVATIVES IN SEA WATER AND THEIR RELATION TO THE COMPOSITION OF PLANKTON", *in: James Johnstone Memorial Volume*, University of Liverpool, S. 176–192.
- Revelle, R. (1985), "The Scientific History of Carbon Dioxide", Bd. 32 *Geophys.* Monogr.
- Riebesell, U., Wolf-Gladrow, D. A. und Smetacek, V. (1993), "Carbon Dioxide Limitation of Marine Phytoplankton Growth Rates", *Nature* **361**, S. 249–251.
- Riedel, E. (1982), Allgemeine und Anorganische Chemie, de Gruyter, Berlin.
- Sarmiento, J. L., Murnane, R. und le Quéré, C. (1995), "AIR-SEA CO₂ TRANSFER AND THE CARBON BUDGET OF THE NORTH ATLANTIK", *Phil. Trans. Royal Soc.* London 348(B), S. 211-219.
- Sarmiento, J. L., Orr, J. C. und Siegenthaler, U. (1992), "A PERTURBATION SIMULA-TION OF CO₂ UPTAKE IN AN OCEAN GENERAL CIRCULATION MODEL", Journal of Geophysical Review 97(C3), S. 3621–3645.
- Six, K. D. und Maier-Reimer, E. (1996), "Effects of Plankton Dynamics on Seasonal Carbon Fluxes in an Ocean General Circulation Model", Global Biochemical Cycles (submitted).
- Smethie, W. M., Takahashi, T., Chipman, D. W. und Ledwell, J. R. (1985), "GAS EXCHANGE AND CO₂ FLUX IN THE TROPICAL ATLANTIC OCEAN DETERMINED FROM ²²²R AND pCO₂ MEASUREMENTS", Journal of Geophysical Research 90, S. 7005-7022.
- Suess, E. (1980), "Particulate Organic Carbon Flux in the Oceans-Surface Productivity and Oxygen Utilisation", *Nature* 288, S. 260–263.

- Takahashi, T. (1987), "Seasonal Variations of CO₂Chemistry in the North Pacific Ocean: Implications for the CO₂-Induced Climate Change". CDIAC, Communications, Sommer.
- Takahashi, T., Broecker, W. S. und Bainbridge, A. E. (1981), "THE ALKALINITY AND TOTAL CARBON DIOXIDE CONCENTRATION IN THE WORLD OCEANS", *in:* B. Bolin (Hrsg.), *Carbon Cycle Modelling*, SCOPE 16, John Wiley & Sons, S. 271–286.
- Takahashi, T., Broecker, W. S. und Langer, S. (1985), "REDFIELD RATIO BASED ON CHEMICAL DATA FROM ISOPYCNAL SURFACES", Journal of Geophysical Research 90(C4), S. 6907-6924.
- Takahashi, T., Chipman, D. und Volk, T. (1983), "GEOGRAPHICAL, SEASONAL AND SECULAR VARIATIONS OF THE PARTIAL PRESSURE OF CO₂ IN SURFACE WATERS OF THE NORTH ATLANTIC OCEAN: THE RESULTS OF THE NORTH ATLANTIC TTO PROGRAM", in: Proceedings of Carbon Dioxide Research Conference: Carbon Dioxide, Science and Consensus, CONF 82097, U.S.Dep. of Energy, Washington D.C.
- Tans, P. P., Fung, I. Y. und Takahashi, T. (1990), "Obsevational Constraits on THE GLOBAL ATMOSPHERIC CO₂ BUDGET", *Science* **247**, S. 1431–1438.
- Tsunogai, S. und Noriki, S. (1991), "Pariculate Fluxes of Carbonate and Organic Carbon in the Ocean. Is the Marine Biological Activity Working as a Sink of the Atmospheric Carbon?", *Tellus* **43**(B), S. 256–266.
- UNESCO (1983), "Algorithms for Computation of Fundametal Properties of Seawater", UNESCO Technical Papers in Marine Science. Paris.
- Volk, T. und Hoffert, M. I. (1985), "OCEAN CARBON PUMPS: ANALYSIS OF RELATIVE STRENGTHS AND EFFICIENCIES IN OCEAN-DRIVEN ATMOSPHERIC CO₂ CHANGES", in: E. T. Sundquist und W. S. Broecker (Hrsg.), The Carbon Cycle and Atmospheric CO₂: Natural Variations Archean to Present, S. 99-100.
- Wanninkhof, R. (1992), "RELATIONSHIP BETWEEN WIND SPEED AND GAS EXHCANGE OVER THE OCEAN", Journal of Geophysical Research 97(C5), S. 7373-7382.
- Weiss, R. F. (1974), "CARBON DIOXIDE IN WATER AND SEAWATER: THE SOLUBILITY OF A NON-IDEAL GAS", Marine Chemistry 2, S. 203-215.

Woodruff, S. D., Slutz, R. J., Jenne, R. L. und Steuer, P. (1987), "A Comprehensive Ocean-Atmosphere Data Set", Bull. Am.Soc. 68, S. 1239–1250. Hiermit versichere ich, die vorliegende Arbeit selbständig verfaßt und außer den angegebenen Quellen und den Rechnern des Deutschen Klimarechenzentrums keine weiteren Hilfsmittel benutzt zu haben.

Hamburg, im August 1996

٠,

Examensarbeit Nr. 1-13	Bitte Anfragen bei MPI für Meteorologie in Hamburg
EXAMENSARBEIT Nr. 14 März 1992	Windinduzierte interannuale Variabilität in der Warmwasser- sphäre von 1981 bis 1987 Teil II: Fluktuationen im Kohlenstoffkreislauf Arne M. E. Winguth
EXAMENSARBEIT Nr. 15 Dezember 1992	Fernerkundung der optischen Eigenschaften von Seen mit Landsat 5 Thematic Mapper Waltraud Manschke
EXAMENSARBEIT Nr. 16 Juli 1993	Baroklin instabile Wellen der Atmosphäre: Empirisch abgeleitete Moden im Vergleich zu quasi- geostophischer Theorie Reiner Schnur
EXAMENSARBEIT Nr. 17 September 1993	Messung des Wasserdampfflusses in der konvektiven Grenzschicht mit DIAL und RADAR-RASS Christoph Senff
EXAMENSARBEIT Nr. 18 November 1993	Zur saisonalen Variation des ozeanischen Kohlendioxidpartialdrucks Katharina D. Kurz
EXAMENSARBEIT Nr. 19 Januar 1994	Dynamisch-stochastische Vorhersage-Experimente mit Modellen der allgemeinen Zirkulation für einen Zeitraum von 10 Tagen bis 100 Jahren Ulrich Cubasch
EXAMENSARBEIT Nr. 20 Februar 1994	Deposition radioaktiver Tracer in einem Transportmodell der Atmosphäre Stefan Rehfeld
EXAMENSARBEIT Nr. 21 Februar 1994	Der Einfluß vulkanischen Aerosols und simultaner Temperaturanomalien der tropischen Meeresoberfläche (El Niño) auf das Klimasystem Ingo Kirchner
EXAMENSARBEIT Nr. 22 Juni 1994	ENSO induzierte Variabilität im Indischen Ozean Andreas Villwock
EXAMENSARBEIT Nr. 23 Juni 1994	Untersuchungen zu Mechanismus und Vorhersagbarkeit von ENSO mit einem vereinfachten gekoppelten Ozean - Atmosphäre - Modell Moritz Flügel
EXAMENSARBEIT Nr. 24 Juli 1994	Nordatlantische Variabilität in einem Ozeanzirkulations-modell im Zeitbereich von Dekaden Ralf Weiße
EXAMENSARBEIT Nr.25 August 1994	Inverse Modellierung des atmosphärischen Methan-Kreislaufs unter Verwendung eines drei-dimensionalen Modells desTransports und der Chemie der Troposphäre Ralf Hein
EXAMENSARBEIT Nr. 26 August 1994	Optimierung eines Seegangsmodells mit der Adjungierten Methode Georg Barzel
EXAMENSARBEIT Nr. 27 März 1995	Stabile Wasserisotope im allgemeinen Zirkulationsmodell ECHAM Georg Hoffmann

EXAMENSARBEIT Nr. 28 Mai 1995	The Atmospheric Response to North Atlantic Sea Surface Temperature Anomalies in GCM Experiments Viacheslav V. Kharin
EXAMENSARBEIT Nr. 29 Juni 1995	Einbindung der regionalen troposphärischen Chemie in die Hamburger Klimamodellumgebung: Modellrechnungen und Vergleich mit Beobachtungsdaten Bärbel Langmann
EXAMENSARBEIT Nr. 30 Juli 1995	Messung des Ozonflusses in der unteren Troposphäre mit einem neuen Ozon-DIAL-System und einem Radar-RASS Thorsten Schaberl
EXAMENSARBEIT Nr. 31 November 1995	Untersuchungen troposphärischen Ozons mit DIAL Gunther C. Grabbe
EXAMENSARBEIT Nr. 32 November 1995	Die Schneedecke als Komponente des Klimasystems und ihre Modellierung Bettina Loth
EXAMENSARBEIT Nr. 33 Dezember 1995	Der Einfluß des El Niño/Southern Oscillation Phänomens auf die atmosphärische Zirkulation in den mittleren Breiten der Nordhalbkugel: Beobachtungen und Modellsimulationen Wilhelm May
EXAMENSARBEIT Nr. 34 Dezember 1995	DIAL-Messungen von vertikalen Wasserdampfverteilungen Ein Lasersystem für Wasserdampf- und Temperaturmessungen in der Troposphäre Volker Wulfmeyer
EXAMENSARBEIT Nr. 35 Januar 1996	Der Einfluß von Datenassimilation auf ENSO Simulationen und Vorhersagen Martin Fischer
EXAMENSARBEIT Nr. 36 Februar 1996	Bodengebundene Fernerkundung von Eiswolken im nahen Infrarot Margarita Betancor Gothe
EXAMENSARBEIT Nr. 37 März 1996	Turbulenzcharakteristiken von Golfstromtrajektorien in einem quasigeostrophischen Zirkulationsmodell basierend auf Lagrange'schen Vorticitytracern Miguel Zorita Calvo
EXAMENSARBEIT Nr. 38 Mai 1996	Entwicklung eines Kopplungsverfahrens zur Reduzierung der Rechenzeit von Atmosphäre-Ozean-Modellen Reinhard Voß
EXAMENSARBEIT Nr. 39 Mai 1996	Kombination von Ensemble-Klimavorhersagen am Beispiel ENSO Swen Marcus Metzger (März 1995)
EXAMENSARBEIT Nr.40 Juni 1996	Der Einfluß der quasi-zweijährigen Oszillation auf die allgemeine Zirkulation: Modellsimulationen mit ECHAM4 Marco Andrea Giorgetta
EXAMENSARBEIT Nr. 41 Juli 1996	Sensitivität des Modellklimas eines globalen Zirkulations- modells der Atmosphäre gegenüber Änderungen der Wolkenmikrophysik Ulrike Lohmann
EXAMENSARBEIT Nr. 42 July 1996	Simulation der Kohlenstoffdynamik der globalenLand- blosphäre mit SILVAN-Modellbeschreibung und Ergebnisse Jörg Kaduk

EXAMENSARBEIT Nr. 43 Oktober 1996 Zur Dynamik des interhemisphärischen CO₂-Transports im Ozean Christine Weber