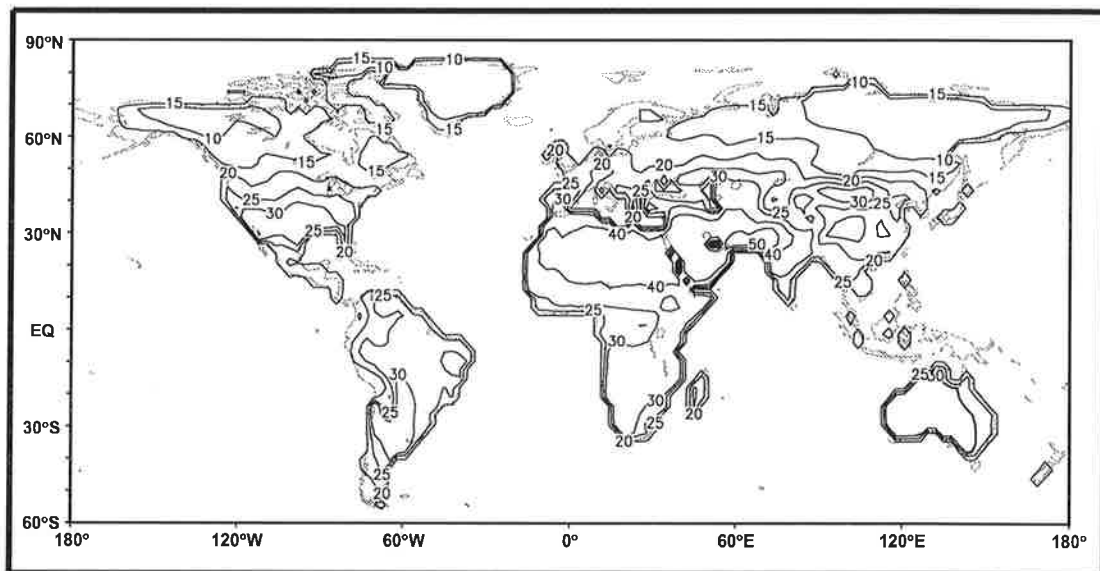




# Max-Planck-Institut für Meteorologie

## EXAMENSARBEIT Nr. 48



SIMULATION DER  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -ZUSAMMENSETZUNG  
VON ATMOSPHÄRISCHEM SAUERSTOFF

VON  
Ulrike Seibt

HAMBURG, Juni 1997

Diplomarbeit

Autor:

Ulrike Seibt

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

ISSN 0938-5177

Simulation der  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Zusammensetzung  
von atmosphärischem Sauerstoff

Diplomarbeit

vorgelegt an der Fakultät für Physik  
der Eberhard-Karls-Universität Tübingen

von

Ulrike Seibt

Februar 1997

ISSN 0938-5177

Als Diplomarbeit angenommen von der  
Fakultät für Physik der Universität Tübingen

aufgrund der Gutachten von Herrn Dr. Martin Heimann  
und Herrn Prof. Dr. Günter Staudt

Tübingen, den 10. März 1997

Prof. Dr. K.H. Gaukler  
(Vorsitzender des Prüfungsausschusses)

## Zusammenfassung

Massenspektrometrische Untersuchungen ergeben, daß das Isotopenverhältnis  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  von Sauerstoff in der Luft ( $\text{O}_2$ ) größer als das von Sauerstoff in den Wassermolekülen ( $\text{H}_2\text{O}$ ) des Ozeans ist. Dieser Unterschied wird als Dole-Effekt bezeichnet. Seine Größe beträgt 23.5‰ [Kroopnick und Craig, 1972]. Innerhalb der Meßgenauigkeit ist sie global einheitlich und weist keine jahreszeitlichen Schwankungen auf. Der Wert des Dole-Effektes spiegelt den Grad der Anreicherung des schweren Sauerstoffisotopes  $^{18}\text{O}$  in der Luft gegenüber dem Ozean wider, der sich in einem dynamischen Gleichgewicht des Klimasystems einstellt. Die Anreicherung von  $^{18}\text{O}$  wird durch die Fraktionierungen der Isotope während der Transport- und Austauschprozesse des Sauerstoffs zwischen Atmosphäre, Hydrosphäre, ozeanischer und terrestrischer Biosphäre hervorgerufen. Dabei spielen die Isotopenfraktionierungen, die bei der Produktion und beim Verbrauch von Sauerstoff in der Ozean- und in der Landbiosphäre auftreten, eine wesentliche Rolle.

Für eine Abschätzung der Größe des Dole-Effektes wurde der Umsatz von Sauerstoff innerhalb des Klimasystems unter Berücksichtigung der damit verbundenen Isotopenfraktionierungen global bilanziert. Die Berechnungen wurden mit Hilfe von numerischen Simulationsmodellen der Atmosphäre, der Ozean- und der Landbiosphäre durchgeführt. Der sich aus den Simulationen ergebende Dole-Effekt stimmt gut mit dem gemessenen Wert überein. Es zeigt sich, daß seine Größe vor allem vom Verhältnis der biologischen Produktion zwischen mariner und terrestrischer Biosphäre abhängig ist.

Mit Hilfe eines dreidimensionalen Transportmodells der Atmosphäre wurden die räumlichen und zeitlichen Änderungen des Isotopenverhältnisses von Sauerstoff in der Luft simuliert. Obwohl der Sauerstoff, der aus der Landbiosphäre in die Atmosphäre gelangt, große Unterschiede in seiner Isotopenzusammensetzung sowohl über das Jahr hinweg als auch zwischen verschiedenen Orten aufweist, findet man in der Atmosphäre nur noch sehr kleine Schwankungen im Isotopenverhältnis. Das resultiert zum einen aus der schnellen Durchmischung der Luft in der allgemeinen Zirkulation, zum anderen aus den verglichen mit einem atmosphärischen Gesamtgehalt von  $10^{19}$  Mol Sauerstoff relativ kleinen Umsatzraten von  $10^{15}$  Mol Sauerstoff pro Jahr. Abweichungen in der berechneten Größenordnung kann man mit der derzeit erreichbaren Meßgenauigkeit von massenspektrometrischen Apparaten noch nicht nachweisen.

# Inhalt

<b>1. Einleitung</b>	<b>3</b>
1.1. Zielsetzung der Arbeit	3
1.2. Der Dole-Effekt und seine Entdeckung	7
<b>2. Grundlagen</b>	<b>9</b>
2.1. Definitionen in der Isotopenphysik	9
2.2. Fraktionierungsprozesse	11
2.3. Messung von Isotopenverhältnissen	17
2.4. Sauerstoffaustausch und der Dole-Effekt	18
2.4.1. Der Sauerstoffkreislauf	19
2.4.2. Der Dole-Effekt	20
2.4.3. Der Wasserkreislauf	22
2.4.4. Die terrestrische Biosphäre	24
2.4.5. Der Ozean und die marine Biosphäre	30
2.4.6. Isotopenaustausch in der Stratosphäre	34
<b>3. Modellbeschreibungen</b>	<b>35</b>
3.1. Sauerstoffumsatz im Klimasystem	35
3.1.1. Verwendung der Modelle im Überblick	35
3.1.2. Globale Bilanzierung des Sauerstoffaustausches	36
3.1.3. Stabile Wasserisotope im Atmosphärenmodell	38
3.1.4. Das Modell der Landvegetation	40
3.1.5. Das Ozean-Kohlenstoffkreislaufmodell	42
3.2. Sauerstoffverteilung in der Luft	44
3.2.1. Das Transportmodell der Atmosphäre	44

<b>4. Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>49</b>
4.1. Globale Bilanzierung des Sauerstoffaustausches .....	49
4.2. Verteilung der Sauerstoffisotope in der Atmosphäre .....	69
<b>5. Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>77</b>
<b>6. Literaturverzeichnis</b>	<b>81</b>



# 1. Einleitung

## 1.1. Zielsetzung der Arbeit

Die - oftmals besorgte - Frage "Wie wird das Wetter morgen?" wurde im Laufe unseres Jahrhunderts zunehmend durch die vielleicht noch besorgtere Frage "Welches Klima werden wir auf unserem Planeten übermorgen haben?" abgelöst. Für Fragen dieser Art sorgt vor allem die in diesem Jahrhundert beobachtete Erwärmung der Erdatmosphäre ("global warming"). Sie ist mit großer Wahrscheinlichkeit auf den durch den Menschen verursachten Anstieg der Konzentration von Treibhausgasen in der Luft zurückzuführen [Hegerl et al., 1997]. So liegt beispielsweise die Kohlendioxidkonzentration durch die Verbrennung fossiler Energieträger und das Abholzen riesiger Waldflächen heute mehr als 25% über dem vorindustriellen Wert. Die Erhöhung der Kohlendioxidkonzentration macht sich in Messungen dramatisch bemerkbar [Keeling et al., 1989].

Es geht also nicht mehr darum, ob der Mensch das Klima beeinflusst. Die zentrale Frage lautet inzwischen vielmehr, wie das Klimasystem auf die vom Menschen verursachten Veränderungen reagieren wird. Um das beurteilen zu können, muß man möglichst genau wissen, wie das Klimasystem ungestört funktioniert, denn nur dann kann man die Auswirkungen der anthropogenen Einflüsse auf ein so komplexes System wie das Klima abschätzen.

Das Klimasystem unterteilt man im allgemeinen in die Atmosphäre, die Kryosphäre (Schnee und Eis), die Hydrosphäre (Wasser) und die Biosphäre. Die verschiedenen Komponenten stehen über den Austausch von Energie und Impuls miteinander in Wechselwirkung. Zwischen ihnen zirkulieren aber auch Stoffe, vor allem Wasser, Kohlenstoff und Sauerstoff. Weil der Austausch dieser Stoffe eine wichtige Rolle im Klimasystem spielt, faßt man ihn unter dem Begriff globale Stoffkreisläufe zusammen.

Da kein zweites Klima zur Verfügung steht, um damit Experimente durchzuführen, bleibt man bei seinem Studium auf indirekte Vorgehensweisen beschränkt. Dabei bietet sich an, das Klimasystem und seine Komponenten mit Hilfe von numerischen Modellen auf verschiedenen Raum- und Zeitskalen zu simulieren. Eine andere Möglichkeit besteht darin, die Variationen des Klimasystems im Laufe der Erdgeschichte zu analysieren, die aus paläoklimatischen Untersuchungen rekonstruiert werden können. In beiden Fällen haben sich Isotope als wichtige Hilfsmittel erwiesen.

Isotope sind chemisch identische Atome, die sich aufgrund einer unterschiedlichen Neutronenzahl im Atomkern in ihrer Masse voneinander unterscheiden. Durch ihre größere Masse sind die schweren Isotope bei physikalischen und chemischen Prozessen gegen-

über den leichten Isotopen des gleichen Elementes behindert. Auch beim Durchgang durch belebte Materie sind die schweren Isotope im Nachteil. Deswegen finden bei Phasenübergängen, bei chemischen Reaktionen und bei biologischen Vorgängen oft Verschiebungen in den Isotopenhäufigkeiten der beteiligten Stoffe statt. Die Stärke der Fraktionierung, d.h. Trennung, der Isotope während dieser Prozesse ist von der relativen Massendifferenz der beteiligten Isotope abhängig. Sie nimmt zu, je größer die Massenunterschiede sind und je leichter das betreffende Element ist.

Die Isotopenfraktionierung hängt außerdem von den äußeren Gegebenheiten wie Druck, Luftfeuchtigkeit und Temperatur ab. Deshalb kann das Isotopenverhältnis eines Stoffes Rückschlüsse auf die Bedingungen, die während des Fraktionierungsprozesses geherrscht haben, zulassen. So ist es möglich, anhand von Bohrkernen aus dem Eis oder aus Sedimenten über die in ihnen gespeicherten Isotope Hinweise auf klimatische Zustände vergangener Zeiten zu erhalten.

Bei numerischen Klimasimulationen ergeben sich oft dadurch Schwierigkeiten, daß man die gespeicherten Mengen und die Umsatzraten der Stoffe in den Kreisläufen auf einer globalen Skala nur schätzen kann. Auch hier kann man durch die Einbeziehung der Isotopenphysik zusätzliche Informationen gewinnen. Die beim Stoffaustausch auftretenden Fraktionierungen der Isotope werden in die Modelle, von denen ursprünglich keines für die Simulation von Isotopenverhältnissen erstellt worden war, integriert. Auf diese Weise erhält man unabhängige Parameter, mit deren Hilfe die Konsistenz von einzelnen Modellen, aber auch von Kombinationen verschiedener Modelle überprüft werden kann.

Die beiden Beispiele zeigen, weshalb die Untersuchung der Isotope von Wasserstoff, Kohlenstoff und Sauerstoff im Klimasystem und seinen globalen Stoffkreisläufen so wichtig ist. Die stabilen Isotope des Sauerstoffes,  $^{16}\text{O}$ ,  $^{17}\text{O}$  und  $^{18}\text{O}$ , sind von besonderer Bedeutung, denn sie bilden das in der Erdkruste verbreitetste Element. Es spielt in der Hydrosphäre, in der Atmosphäre sowie bei allen biologischen Prozessen eine große Rolle.

Da  $^{17}\text{O}$  nur einen geringen Teil der Gesamtmenge von Sauerstoff ausmacht, beschränkt man sich meist auf die Betrachtung der beiden häufigsten Isotope,  $^{16}\text{O}$  und  $^{18}\text{O}$ . Sie kommen in einem Verhältnis von etwa 500 : 1 vor. In dieser Arbeit soll es um die natürlichen Schwankungen im Isotopenverhältnis  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  gehen. Als Einführung in die Problematik soll zunächst ein sogenanntes "Mikrokosmos"-Experiment vorgestellt werden. Es verdeutlicht, daß das Isotopenverhältnis von  $\text{O}_2$  im wesentlichen durch biologische Vorgänge bestimmt wird.

Abbildung 1.1 zeigt "Mikrokosmos"-Experimente, die von Guy et al. [1993] durchgeführt wurden, um Atmosphären zu untersuchen, die sich in geschlossenen Reaktionsgefäßen durch biologische Aktivität entwickeln. Im "Mikrokosmos"-Gefäß befinden sich Zellen von *Asparagus* in einer Nährlösung, die kein  $\text{O}_2$  enthält.

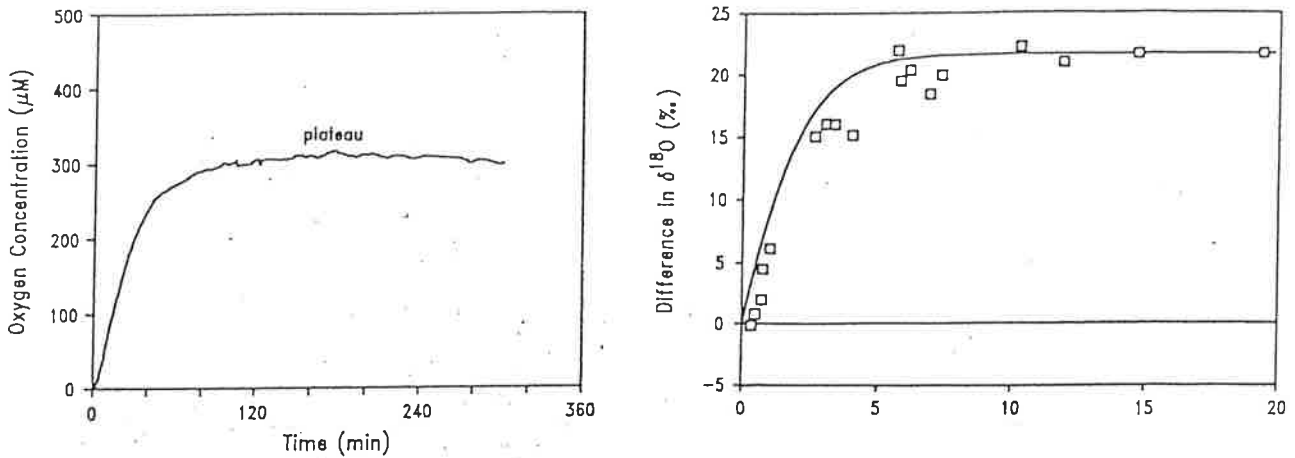


Abbildung 1.1: "Mikrokosmos"-Experimente mit *Asparagus*-Zellen in Nährlösung in einem geschlossenen Reaktionsgefäß, aus: [Guy et al., 1993].

Links: Messung der  $O_2$ -Konzentration in der Nährlösung mit einer Sauerstoffelektrode, gegen die Zeit aufgetragen. Die  $O_2$ -Konzentration erreicht nach etwa 60 min. einen Gleichgewichtszustand. Proben zur Isotopenanalyse wurden zu verschiedenen Zeiten entnommen.

Rechts: Ergebnisse der Isotopenanalyse aus 6 Experimenten. Die Änderung des  $^{18}O/^{16}O$ -Verhältnisses von  $O_2$  gegenüber dem des  $H_2O$  der Nährlösung ist gegen die Zeit aufgetragen. Zeitachse ist die  $O_2$ -Austauschzeit (Gleichgewichtskonzentration / Produktionsrate, 20-60 min. je nach Experiment).

Links ist die mit einer Sauerstoffelektrode gemessene  $O_2$ -Konzentration in der Lösung aufgetragen. Am Anfang nimmt die  $O_2$ -Konzentration schnell zu. Nach etwa 60 min erreicht sie einen Gleichgewichtszustand und ändert sich nicht mehr. Der Anordnung entnimmt man zu verschiedenen Zeiten  $O_2$ -Proben und analysiert ihren Isotopengehalt.

Rechts ist die isotopische Zusammensetzung des  $O_2$  aus 6 verschiedenen Experimenten in Abhängigkeit von der Zeit aufgetragen. Offensichtlich erreicht auch das  $^{18}O/^{16}O$ -Verhältnis des  $O_2$  einen Gleichgewichtszustand. Am Anfang hat es das gleiche Isotopenverhältnis wie das Wasser im Reaktionsgefäß. Mit der Zeit steigt es auf etwa 21,2‰ an, d.h.  $^{18}O/^{16}O_{O_2} = 1.0212 \times ^{18}O/^{16}O_{H_2O}$ , und bleibt konstant.

Dieses Phänomen bezeichnet man als isotopische Kompensation. Bei den Reaktionen, die  $O_2$  im Mikrokosmos produzieren oder verbrauchen, werden die Isotope fraktioniert. Das  $^{18}O/^{16}O$ -Verhältnis des  $O_2$  stellt sich im Gleichgewicht daraufhin so ein, daß die Produktions- und Verbrauchsdaten für die einzelnen Isotope jeweils gleich sind.

Einen solchen Effekt findet man nicht nur in Mikrokosmos-Experimenten, sondern auch in der Atmosphäre. Bei massenspektrometrischen Untersuchungen stellt man fest, daß das Isotopenverhältnis  $^{18}O/^{16}O$  von Sauerstoff in der Luft ( $O_2$ ) größer als das von Sauerstoff in den Wassermolekülen ( $H_2O$ ) des Ozeans ist. Dieser Unterschied wird als Doleffekt bezeichnet [Dole, 1935]. Seine Größe wird allgemein mit 23,5‰ angegeben [Kroopnick und Craig, 1972]. Das bedeutet, daß der Sauerstoff in der Atmosphäre 23,5‰ mehr  $^{18}O$  als der Sauerstoff im Ozeanwasser enthält.

Dieser Wert ist in der gesamten Atmosphäre und über das ganze Jahr hinweg innerhalb der Meßgenauigkeit konstant. Der Dole-Effekt stellt also eine räumliche und zeitliche Integration über den globalen Sauerstoffkreislauf dar. Wenn man für alle Transport- und Austauschvorgänge des Sauerstoffes innerhalb und zwischen den daran beteiligten Komponenten des Klimasystems (Atmosphäre, Hydrosphäre und Biosphäre) die jeweils dabei auftretenden Isotopenfraktionierungen berücksichtigt, ergibt sich in der Atmosphäre eine Anreicherung des schweren Sauerstoffisotopes, deren Größe gerade dem Wert des Dole-Effektes entspricht.

Wenn man von den anfangs erwähnten anthropogenen Störungen absieht, kann man auf der in dieser Arbeit betrachteten Zeitskala von Jahren den globalen Sauerstoffkreislauf als geschlossenes System betrachten. In Analogie zu den Mikrokosmos-Nährlösungen kann man annehmen, daß sich die Atmosphäre in einem dynamischen Gleichgewicht befindet, und den Dole-Effekt als globale isotopische Kompensation behandeln.

In den bereits existierenden Arbeiten zu diesem Thema wurde der Dole-Effekt stets auf der Basis globaler Jahresmittelwerte abgeschätzt [Bender et al., 1994; Keeling, 1995]. Dabei stellt man jedoch fest, daß sich die aus Mikrokosmos-Experimenten gewonnenen Erkenntnisse nicht so einfach auf eine globale Betrachtung übertragen lassen. Das liegt unter anderem daran, daß die Isotopenfraktionierung von Parametern wie der relativen Luftfeuchtigkeit und der Temperatur abhängt, die auf einer globalen Skala beträchtliche räumliche und zeitliche Schwankungen aufweisen.

Das Ziel dieser Arbeit soll es nun sein, den Dole-Effekt mit Hilfe von numerischen Simulationsmodellen der Atmosphäre, der marinen und der terrestrischen Biosphäre zu berechnen. Die Variabilität der genannten Parameter kann auf diese Weise besser berücksichtigt werden, als es mit globalen Jahresmittelwerten möglich ist. Außerdem soll die Verteilung der Sauerstoffisotope in der Luft mit einem 3-dimensionalen Transportmodell der Atmosphäre nachvollzogen werden.

In Kapitel 2 werden zunächst einmal die für die Arbeit relevanten Definitionen eingeführt. Die verschiedenen Fraktionierungsprozesse der Sauerstoffisotope werden erläutert. Auf das Verfahren zur Messung des  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Verhältnisses wird kurz eingegangen. Der globale Sauerstoffkreislauf, der Dole-Effekt und die an seiner Entstehung beteiligten Mechanismen werden ausführlich besprochen. Kapitel 3 gibt einen Überblick über die Berechnung des globalen Sauerstoffumsatzes. Die für die jeweiligen Komponenten des Klimasystems (Atmosphäre, Wasserkreislauf, Landbiosphäre, Ozean mit Ozeanbiosphäre) verwendeten numerischen Simulationsmodelle werden kurz vorgestellt. Die auf diese Weise gewonnenen Ergebnisse werden in Kapitel 4 beschrieben und mit denen aus anderen Untersuchungen verglichen. Eine Diskussion der Unsicherheiten in den verwendeten Parametern und der Probleme, die sich aus der Vernachlässigung verschiedener Mechanismen ergeben, schließt sich an. Mit der Zusammenfassung der Resultate und einem Ausblick auf mögliche Studien mit einem erweiterten Modell, insbesondere auf einer längeren Zeitskala, wird die Arbeit in Kapitel 5 abgeschlossen.

## 1.2. Der Dole-Effekt und seine Entdeckung

Dole und Morita bemerkten 1935 unabhängig voneinander, daß das relative Atomgewicht von Sauerstoff in der Luft größer ist als das von Sauerstoff in Wassermolekülen [Dole, 1935], [Morita und Titani, 1936]. Den Unterschied im Isotopenverhältnis  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  zwischen Sauerstoff in der Luft und im Ozeanwasser bezeichnete man ursprünglich als Dole-Morita-Effekt, heute wird dafür der Begriff Dole-Effekt verwendet. Anfangs konnten weder Dole noch Morita das Zustandekommen eines solchen Phänomens erklären.

Im Laufe der nächsten Jahre wurden viele der als Ursache des Dole-Effektes vorgeschlagenen Mechanismen experimentell untersucht. Die Bemühungen waren jedoch lange Zeit erfolglos, wie im folgenden beschrieben werden soll.

Zunächst ging man der Vermutung nach, eine verstärkte Produktion von  $^{18}\text{O}$  durch die Photosynthese in der Landvegetation würde das schwere Sauerstoffisotop in der Atmosphäre anreichern. Es konnte aber keine wesentliche, mit der Photosynthese verbundene Fraktionierung des Sauerstoffes festgestellt werden [Ruben et al., 1941], [Dole und Jenks, 1944].

Danach überprüfte man, ob das schwere Isotop in der Luft zurückbleibt, weil die Bodenbakterien bei der Atmung bevorzugt  $^{16}\text{O}$  aus ihr entfernen. Doch die Messungen der Fraktionierung der von Bodenbakterien bei der Atmung verbrauchten Luft ergaben, daß diese zu klein sei, um den Dole-Effekt zu verursachen [Dole et al., 1946].

Eine andere Hypothese besagte, daß der Dole-Effekt entsteht, weil unter dem Einfluß starker UV-Strahlung in der Stratosphäre ein Isotopenaustausch zwischen  $\text{O}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  stattfindet. Experimentell ließ sich jedoch kein nennenswerter isotopischer Austausch zwischen Sauerstoff und Wasserdampf finden [Roake und Dole, 1950].

Rakestraw, Rudd und Dole stellten 1951 fest, daß mit abnehmendem  $\text{O}_2$ -Gehalt der im Ozean gelöste Sauerstoff isotopisch immer schwerer wird, und schlossen daraus, daß bei der Atmung ozeanischer Organismen vermehrt der leichte Sauerstoff entfernt wird [Rakestraw et al., 1951]. Später merkten sie an, daß die aus den Messungen geschätzte Stärke der Fraktionierung nicht groß genug sei, um den Dole-Effekt zu erklären.

Ein weiterer Mechanismus, der in Frage kam, war der Isotopenaustausch von  $\text{O}_2$  und  $\text{CO}_2$  in der Stratosphäre. Aber Messungen von Dole et al. [1954] an Luftproben aus bis zu 51 km Höhe ergaben, daß  $\text{O}_2$  mit zunehmender Höhe in der Atmosphäre isotopisch nicht schwerer wird, daß also der  $\text{CO}_2$ - $\text{O}_2$ -Austausch den Dole-Effekt nicht verursachen kann. Außerdem analysierten sie Bodenluftproben aus vielen Teilen der Erde. Im Isotopenverhältnis konnten sie keine Abweichung zwischen den verschiedenen Orten finden. Sie stellten fest, daß es sich beim Dole-Effekt um eine global einheitliche Größe handelt.

1956 gingen Lane und Dole der Hypothese erneut nach, die Fraktionierung der Sauerstoffisotope bei der Respiration (Atmung) im Ozean würde den Dole-Effekt hervorrufen. Mit verbesserten massenspektrometrischen Apparaten gelang es ihnen schließlich, dafür den Nachweis zu führen. Marine Organismen verbrauchen bei der Atmung tatsächlich (und in der benötigten Größenordnung) bevorzugt  $^{16}\text{O}$ . In der Luft bleibt mehr  $^{18}\text{O}$  zurück. Eine wichtige Ursache des Dole-Effektes war gefunden [Lane and Dole, 1956].

1972 ermittelten Kroopnick und Craig aus Messungen in La Jolla, Kalifornien, daß die Größe des Dole-Effektes ( $23.5 \pm 0.1$ )‰ beträgt [Kroopnick und Craig, 1972]. Sie konnten während der gesamten Meßperiode von 10 Monaten keine Schwankungen in diesem Wert finden. Horibe, Shigehara und Takakuwa gaben nach einer ähnlichen Messung 1973 für den Dole-Effekt einen Wert von ( $23.8 \pm 0.06$ )‰ an [Horibe et al., 1973]. Da Kroopnick und Craig die auch heute noch gebräuchliche Meßmethode zur Bestimmung von Isotopenverhältnissen benutzten, wird für den Dole-Effekt meist der von ihnen gefundene Wert von 23.5‰ verwendet.

Viele weitere Untersuchungen machten deutlich, daß der Dole-Effekt nicht durch einen einzelnen Mechanismus verursacht wird [Dongmann, 1974; Kroopnick, 1980; Guy et al., 1989; Bender, 1990; Thiemens et al., 1991; Guy et al., 1993; Kiddon et al., 1993; Yakir et al., 1994; u.a.]. Er entsteht vielmehr durch das Zusammenwirken von verschiedenen Fraktionierungsprozessen der Sauerstoffisotope [Bender et al., 1994; Keeling, 1995]. Im nächsten Kapitel folgen dazu ausführlichere Erläuterungen.

## 2. Grundlagen

### 2.1. Definitionen in der Isotopenphysik

#### Isotopenverhältnis :

Das Isotopenverhältnis  $R$  bezeichnet das Verhältnis der Konzentrationen zweier Isotope eines Elementes, bezogen auf das häufigste Isotop. Für das Sauerstoffisotop  $^{18}\text{O}$  gilt :

$$R_{^{18}\text{O}} = \frac{[^{18}\text{O}]}{[^{16}\text{O}]} \quad (2.1)$$

#### $\delta$ -Wert :

Meist wird aus meßtechnischen Gründen und der Übersichtlichkeit halber bei der Angabe von Isotopenverhältnissen der sogenannte  $\delta$ -Wert benutzt. Das ist die relative Abweichung der isotopischen Zusammensetzung einer Probe ( $R_{\text{Probe}}$ ) von einem vorgegebenen Standard ( $R_{\text{Ref}}$ ), ausgedrückt in Promille [ ‰ ] :

$$\delta = 1000 \cdot \left[ \frac{R_{\text{Probe}} - R_{\text{Ref}}}{R_{\text{Ref}}} \right] = 1000 \cdot \left[ \frac{R_{\text{Probe}}}{R_{\text{Ref}}} - 1 \right] \quad (2.2)$$

Für die Messungen der isotopischen Zusammensetzung von Wasser wird als international vereinbarter Standard SMOW (Standard Mean Ocean Water, [Craig, 1961]) benutzt, ein von der Internationalen Atomenergiebehörde (IAEA) in Wien aufbewahrtes gemischtes Ozeanwasser. Es hat ein Isotopenverhältnis von [Baertschi, 1976] :

$$R_{^{18}\text{O}}(\text{SMOW}) = (2005.20 \pm 0.45) \cdot 10^{-6} \quad (2.3)$$

Die  $\delta$ -Werte von Sauerstoff werden mit  $\delta^{18}\text{O}$  abgekürzt und mit diesem Standard definiert :

$$\delta^{18}\text{O} = 1000 \cdot \left( \frac{R_{\text{Probe}}}{R_{\text{SMOW}}} - 1 \right) \quad (2.4)$$

Aus der Benutzung von SMOW als Standard ergibt sich, daß man für Proben von Ozeanwasser  $\delta$ -Werte von etwa 0‰ feststellt. Ein positiver  $\delta$ -Wert bedeutet, daß die Probe mehr  $^{18}\text{O}$  enthält, also isotopisch schwerer als der Sauerstoff von Ozeanwasser (SMOW) ist. SMOW ist sowohl für die  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte von  $\text{H}_2\text{O}$  als auch für die von  $\text{O}_2$  der Standard. Dadurch kann man Messungen der beiden Verbindungen direkt miteinander vergleichen. Das ist von Vorteil, weil der Ozean global nicht nur die größte Menge an Wasser, sondern auch, in den Wassermolekülen gebunden, den meisten Sauerstoff enthält, weswegen er letztlich die Quelle für sämtlichen freien Sauerstoff in der Atmosphäre darstellt.

### Fraktionierungsfaktor :

Bei chemischen Reaktionen oder bei Phasenübergängen gilt für die Fraktionierung von Isotopen :

$$R_A = \alpha_{A-B} \cdot R_B \quad (2.5)$$

wobei  $R_A$  die isotopische Zusammensetzung des Ausgangsstoffes A,  $R_B$  die des Endstoffes B und  $\alpha_{A-B}$  den Fraktionierungsfaktor bezeichnet. Der Fraktionierungsfaktor  $\alpha$  gibt also das Verhältnis der Isotopenzusammensetzungen von Ausgangsstoff zu Endstoff an :

$$\alpha_{A-B} = \frac{R_A}{R_B} \quad (2.6)$$

Dieser einfache Ansatz wird ebenso für biologische und biochemische Vorgänge verwendet. Bei komplizierten Stoffwechselabläufen sind allerdings zum Teil die Fraktionierungsmechanismen noch nicht im Detail geklärt.

### Fraktionierungskoeffizient :

Der Fraktionierungskoeffizient  $\epsilon_{A-B}$  wird in ‰ angegeben und definiert durch :

$$\epsilon_{A-B} = (\alpha_{A-B} - 1) \cdot 10^3 \quad (2.7)$$

Ein positiver Koeffizient drückt aus, daß der Endstoff isotopisch leichter als der Ausgangsstoff ist, also weniger  $^{18}\text{O}$  enthält ("Abreicherung"). Gleichzeitig bleibt der Ausgangsstoff isotopisch schwerer zurück, er enthält mehr  $^{18}\text{O}$  als vorher ("Anreicherung").

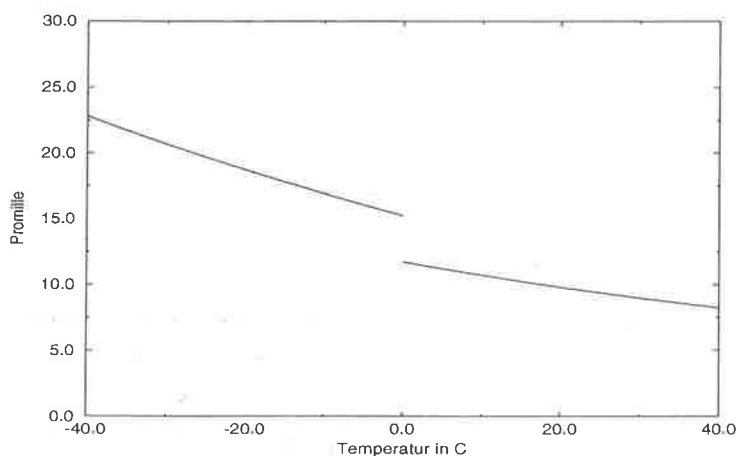


Abbildung 2.1: Temperaturabhängigkeit des Fraktionierungskoeffizienten  $\epsilon$  in ‰ für  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  beim Übergang Dampf - Eis (links) und Dampf - Wasser (rechts).



## 2.2. Fraktionierungsprozesse

### Gleichgewichtsfractionierung von $\text{H}_2^{18}\text{O}$ gegen $\text{H}_2^{16}\text{O}$ :

Beim Verdampfen von Wasser oder Eis bleibt das schwere Isotop vermehrt in der flüssigen bzw. festen Phase zurück, während der Dampf in  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  abgereichert und isotopisch leichter wird. Läuft der Übergang so langsam ab, daß keine kinetischen Effekte auftreten, so kann man für ihn eine Gleichgewichtsfractionierung angeben.

Die Fraktionierungsfaktoren werden für den Phasenübergang flüssig-gasförmig mit  $\alpha_{L-V}$  (liquid-vapour), später auch  $\alpha_{\text{phas}}$ , da nur dieser beim Dole-Effekt eine Rolle spielt, und für den Phasenübergang fest-gasförmig mit  $\alpha_{i-V}$  (ice-vapour) bezeichnet. Sie hängen von der Temperatur  $T$  in Kelvin, einheitenlos verwendet, wie folgt ab [Majoube, 1971a+b] :

$$\ln \alpha_{L-V} = \frac{1.137}{T^2} \cdot 10^3 - \frac{0.4156}{T} - 2.0667 \cdot 10^{-3} \quad (2.8)$$

$$\ln \alpha_{i-V} = \frac{11.839}{T} - 28.224 \cdot 10^{-3} \quad (2.9)$$

Es ist zum Beispiel bei einer Temperatur von  $25^\circ\text{C}$  und einer Luftfeuchtigkeit von 100% das Wasser in den Blättern um 9.4‰ schwerer als der Wasserdampf innerhalb der Stomata (Spaltöffnungen) der Blätter, der sich im isotopischen Gleichgewicht mit dem Blattwasser befindet. Mit abnehmender Temperatur wird der Unterschied größer, da die flüssige Phase noch stärker gegenüber der gasförmigen angereichert wird. In Abb. 2.1 ist die Temperaturabhängigkeit der Fraktionierungskoeffizienten  $\epsilon_{L-V}$  und  $\epsilon_{i-V}$  dargestellt.

### Kinetische Fraktionierung von $\text{H}_2^{18}\text{O}$ gegen $\text{H}_2^{16}\text{O}$ :

Die Ursache für die Nicht-Gleichgewichts- oder kinetische Fraktionierung ist die unterschiedliche Diffusivität  $D$  von  $\text{H}_2^{16}\text{O}$  und von  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  in Gasen.  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  hat eine geringere Diffusivität als  $\text{H}_2^{16}\text{O}$ . Für das Verhältnis der Diffusivitäten gilt [Merlivat, 1978] :

$$\frac{D_{\text{H}_2^{18}\text{O}}}{D_{\text{H}_2^{16}\text{O}}} = 0.9723 \quad (2.10)$$

Sowohl bei der Verdampfung von Wasser aus dem Ozean in die Atmosphäre als auch bei der Transpiration von Pflanzen findet eine kinetische Fraktionierung statt. Wenn eine Pflanze die Stomata ihrer Blätter öffnet, gibt sie Wasserdampf an die Luft ab, solange diese nicht gesättigt ist. Das Innere der Spaltöffnungen steht entsprechend der Phasenübergangsfractionierung noch im Gleichgewicht mit dem Blattwasser. Diffundiert der Wasserdampf durch die Stomata in die Umgebungsluft, wird er kinetisch fraktioniert. Das Blattwasser wird zusätzlich an  $^{18}\text{O}$  angereichert.

Die Stärke der kinetischen Fraktionierung ist proportional zur Untersättigung  $(1-h)$  der Luft, wobei  $h$  die relative Luftfeuchtigkeit ist. Außerdem ist sie von der Windgeschwindigkeit abhängig. Der Koeffizient der kinetischen Fraktionierung wird im folgenden mit  $\epsilon_{kin}$  bezeichnet.

### Gleichgewichtsfractionierung von $^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ gegen $^{16}\text{O}_2$ :

Verschiedene Messungen haben ergeben, daß das schwerere Molekül  $^{18}\text{O}^{16}\text{O}$  in Wasser geringfügig besser gelöst wird als das leichtere Molekül  $^{16}\text{O}_2$ . Die daraus resultierende Gleichgewichtsfractionierung  $\epsilon_{EQ}$  wurde bei unterschiedlichen Temperaturen für die Lösung von Sauerstoff in destilliertem Wasser [Klots und Benson, 1963] und in Ozeanwasser [Kroopnick und Craig, 1972] ermittelt. Die Abhängigkeit der Gleichgewichtsfractionierung  $\epsilon_{EQ}$  von der Temperatur  $T$  in Kelvin wurde experimentell zu :

$$\epsilon_{EQ} = -0.73 + (427 / T) \quad [\text{‰}] \quad (2.11)$$

bestimmt [Benson und Krause, 1984].

Der Zusammenhang zwischen Temperatur in  $^{\circ}\text{C}$  und Fraktionierungskoeffizient in  $\text{‰}$  aus beiden Messungen wird durch Abbildung 2.2 illustriert. Mit abnehmender Temperatur werden die Sauerstoffisotope im Gleichgewicht stärker fraktioniert. Daraus ergibt sich, daß bei einer Temperatur von  $20^{\circ}\text{C}$  der im Ozeanwasser oder im Blattwasser gelöste Sauerstoff etwa  $0.7\text{‰}$  mehr  $^{18}\text{O}$  enthält als der Sauerstoff in der Luft darüber, wenn die Luft mit dem Wasser im Gleichgewicht steht.

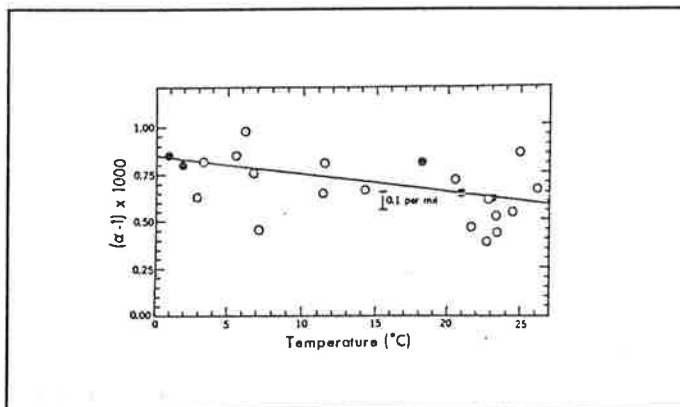


Abbildung 2.2: Gleichgewichtsfractionierung bei der Lösung von  $\text{O}_2$  in Wasser in  $\text{‰}$  gegen die Temperatur in  $^{\circ}\text{C}$ , in destilliertem Wasser (gefüllte Kreise), [Klots und Benson, 1963], und in Ozeanwasser (offene Kreise), aus: [Kroopnick und Craig, 1972].

## Kinetische Fraktionierung von $^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ gegen $^{16}\text{O}_2$ :

Bei vielen Stoffwechselfvorgängen in der lebenden Materie sind kinetische Fraktionierungen zu beobachten. Die Ursache dafür ist, daß Verbindungen, die das schwere Isotop enthalten, langsamer reagieren als die Verbindungen mit dem leichten Isotop. Kinetische Fraktionierungen treten nicht nur bei biochemischen Reaktionen, sondern auch beim Transport von Molekülen im Organismus und bei der Diffusion von Verbindungen (z.B. durch Membranen) auf. Die Stärke der Fraktionierung ist dabei je nach Prozeß oder Reaktion verschieden.

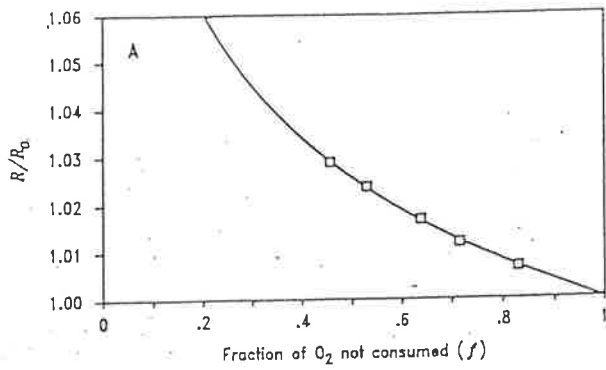
Bei der Respiration (Atmung, näheres in 2.4.4. bzw. 2.4.5.) wird molekularer Sauerstoff kinetisch fraktioniert. Daraus resultiert eine Anreicherung von  $^{18}\text{O}$  im nicht veratmeten Sauerstoff, der in der Luft zurückbleibt. Dieser Fraktionierungsprozeß ist entscheidend an der Entstehung des Dole-Effektes beteiligt. Er kommt bei allen auf dem Land und im Ozean lebenden pflanzlichen und tierischen Organismen vor.

Die kinetische Isotopenfraktionierung durch die Respiration ist bei marinen Organismen [Kroopnick, 1975], [Bender und Grande, 1987], [Bender, 1990], [Kiddon et al., 1993], [Quay et al., 1993], bei ganzen Landpflanzen, Blättern, Bakterien und Pilzen [Lane und Dole, 1956], [Guy et al., 1989] und beim Menschen [Epstein und Zeiri, 1988] untersucht worden. Dabei wurde die Sauerstoffmenge, die noch nicht veratmet worden ist, gleichzeitig mit der Zunahme des  $^{18}\text{O}$ -Gehaltes in diesem Anteil ermittelt. Der Fraktionierungsfaktor  $\alpha_R$  für die Respiration kann daraus folgendermaßen bestimmt werden :

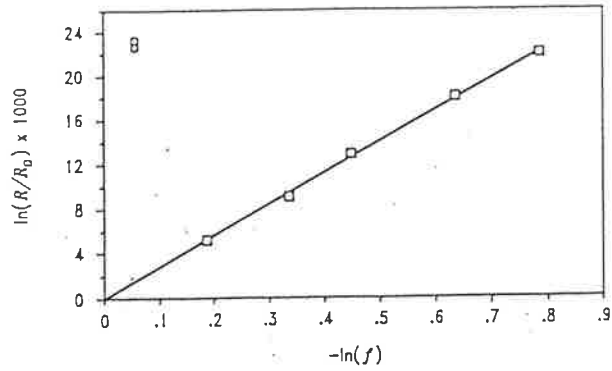
Die Respiration läuft in einem geschlossenen Reaktionsgefäß ab, in dem zu Beginn eine feste Menge Sauerstoff mit dem Isotopenverhältnis  $R_0$  zu Verfügung steht. Das Isotopenverhältnis  $R$  des verbleibenden Sauerstoffes entfernt sich im Verlauf der Reaktion von seinem Ausgangswert  $R_0$ . Die Änderung von  $R$  mit der Zeit  $t$  stellt man als Funktion von  $f$  dar, wobei  $f$  der Anteil der ursprünglich vorhandenen Menge von Sauerstoff ist, die sich noch im Reaktionsgefäß befindet.

$R_P$ , das Isotopenverhältnis des Sauerstoffes, der in das Produkt eingebaut wird, steht zu jedem Zeitpunkt während der Reaktion in einem konstanten Verhältnis zu  $R$ , dem Isotopenverhältnis des Sauerstoffes, der in dem Moment im Reaktionsgefäß noch verfügbar ist. Der konstante Faktor zwischen den beiden Isotopenverhältnissen  $R_P$  und  $R$  ist der Fraktionierungsfaktor  $\alpha$ , mit  $\alpha = R_P/R$  (im Unterschied zur in 2.1. eingeführten Definition auf den Ausgangsstoff bezogen). Der Fraktionierungsfaktor  $\alpha$  wird als über die Reaktionszeit konstant angenommen. Der aktuelle Wert von  $R_P$  wird trotzdem nicht konstant bleiben, denn  $R$  wird sich als Resultat der Fraktionierung bei der  $\text{O}_2$ -Aufnahme ständig verändern. Für die Änderung des  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Verhältnisses  $R$  mit der Zeit  $t$  ergibt sich mit Hilfe der Quotientenregel :

$$\frac{dR}{dt} = \left( {}^{16}\text{O} \cdot \frac{d {}^{18}\text{O}}{dt} - {}^{18}\text{O} \cdot \frac{d {}^{16}\text{O}}{dt} \right) / \left( {}^{16}\text{O} \right)^2 \quad (2.12)$$



(A)



(B)

Abbildung 2.3: Carboxylation von Ribulosebiphosphat mit Spinat-Rubisco als Katalysator der Reaktion (siehe 2.4.4.).  
 (A) Änderung des Isotopenverhältnisses  $R$  abhängig von der nicht verbrauchten Menge  $O_2$  ( $= f$ ).  
 (B) Linear aufgetragene Daten von (A), aus deren Steigung der Diskriminierungskoeffizient  $D$  der Respiration gegen  $^{18}O$  berechnet wird. Aus: [Guy et al., 1993].

Unter Verwendung von :

$$\frac{d^{18}O}{dt} = R\alpha \cdot \frac{d^{16}O}{dt} = const \quad (2.13)$$

kann Gleichung (2.12) umformuliert werden in :

$$\frac{dR}{R} = -\frac{d^{16}O}{^{16}O} \cdot [1 - \alpha] \quad (2.14)$$

Nach der Integration dieser Gleichung erhält man :

$$\ln \frac{R}{R_0} = -\ln \frac{^{16}O}{^{16}O_0} \cdot [1 - \alpha] \quad (2.15)$$

$R_0$  und  $^{16}O_0$  sind die Anfangswerte von  $R$  und  $^{16}O$ . Das Verhältnis  $^{16}O/^{16}O_0$  kann durch  $f$  ersetzt werden, weil  $^{18}O$  nur etwa 0.2% des Sauerstoffes ausmacht :

$$\ln \frac{R}{R_0} = -\ln f \cdot [1 - \alpha] \quad (2.16)$$

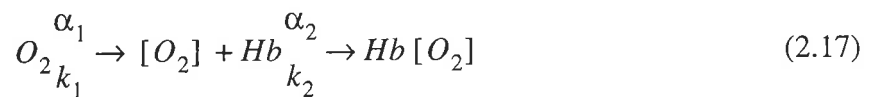
Man entnimmt dem Reaktionsgefäß zu verschiedenen Zeiten Proben, für die man jeweils  $\ln R/R_0$  gegen  $-\ln f$  aufträgt. Der Fraktionierungskoeffizient  $\epsilon_R = [1 - \alpha] \cdot 10^3$  (auch: Diskriminierung  $D$ ) ergibt sich als Steigung der linearen Funktion durch den Ursprung. Er bezieht sich auf die  $^{18}O$ -Anreicherung durch die Respiration in der verbleibenden Luft.

Zur Veranschaulichung dieser Methode zeigt Abbildung 2.3 anhand der Carboxylierung von Ribulosebiphosphat (siehe 2.4.4.): (A) die Änderung des Isotopengehaltes der Luft ( $R/R_0$ ) abhängig von der noch nicht verbrauchten Menge  $O_2$  ( $= f$ ) und (B) die Ermittlung der Diskriminierung  $D$  aus der Steigung von  $\ln R/R_0$  gegen  $-\ln f$  [Guy et al., 1993].

### Zusammengesetzte Fraktionierungsprozesse :

Der Ablauf der Respiration wird in verschiedene Prozesse (Diffusion, biochemische Reaktionen) unterteilt. Die Gesamtfraktionierung der Respiration kann nun hauptsächlich von einem Teilschritt verursacht werden, es können aber auch mehrere gleichzeitig daran beteiligt sein. Im zweiten Fall wird sich aus den Fraktionierungen der Teilprozesse ein zusammengesetzter Fraktionierungsfaktor ergeben.

Ein einfaches Beispiel dafür ist von Epstein und Zeiri für die Respiration beim Menschen beschrieben worden [Epstein und Zeiri, 1988]. Dabei handelt es sich um einen Prozess, der sich aus zwei Teilschritten zusammensetzt: (1) die Diffusion von Sauerstoff durch die Lungenmembran und (2) die Reaktion von  $O_2$  mit Hämoglobin. Anschließend wird die Respiration von anderen Reaktionen vervollständigt, und  $CO_2$  wird freigesetzt. Die beiden Teilschritte (1) und (2) finden mit konstanten Raten  $k_1$  und  $k_2$  statt. Das kann so dargestellt werden :



Hb ist die Abkürzung für Hämoglobin,  $Hb[O_2]$  steht für das Hämoglobin, an das ein Sauerstoffmolekül gebunden ist.  $k_1$  und  $k_2$  stellen die relativen Raten,  $\alpha_1$  und  $\alpha_2$  die Fraktionierungsfaktoren der Teilschritte (1) und (2) dar. Die Isotopenfraktionierung der Gesamtreaktion hängt von den relativen Raten,  $k_1$  und  $k_2$ , der beiden Teilprozesse (1) und (2) ab. Verläuft der erste Schritt langsamer als der zweite, so bestimmt  $k_1$  die Respirationsrate, und der Fraktionierungsfaktor der ersten Reaktion,  $\alpha_1$ , wird für die Fraktionierung der Gesamtreaktion verantwortlich sein. Wenn die zweite Reaktion langsamer als die erste ist, wird entsprechend  $\alpha_2$  die Gesamtfraktionierung dominieren.

Im Beispiel ist Schritt (1) die Diffusion von  $O_2$  durch die Lungenmembran. Geschieht sie im Vergleich zur Hämoglobinreaktion langsam, wird der Sauerstoff hinter der Membran rasch und vollständig verbraucht werden. Dann kann im zweiten Schritt keine Fraktionierung mehr stattfinden. Andernfalls, wenn also die Hämoglobinreaktion im Vergleich zur Diffusion nur langsam vor sich geht, wird das  $O_2$  durch die Membran hin und her diffundieren und so den Effekt der Diffusionsfraktionierung zunichte machen.

Sind die Raten der Teilprozesse in der gleichen Größenordnung, wird der Fraktionierungsfaktor  $\alpha_R$  der Gesamtreaktion von den beiden Fraktionierungsfaktoren gleichzeitig bestimmt.  $\alpha_R$  wird zwischen  $\alpha_1$  und  $\alpha_2$  liegen. Findet man nun eine Möglichkeit, die relativen Raten  $k_1$  und  $k_2$  so gegeneinander zu verschieben, daß einer der Teilschritte verlangsamt und damit bestimmend für die Gesamtreaktion wird, kann man die beiden Fraktionierungen  $\alpha_1$  und  $\alpha_2$  herausfinden.

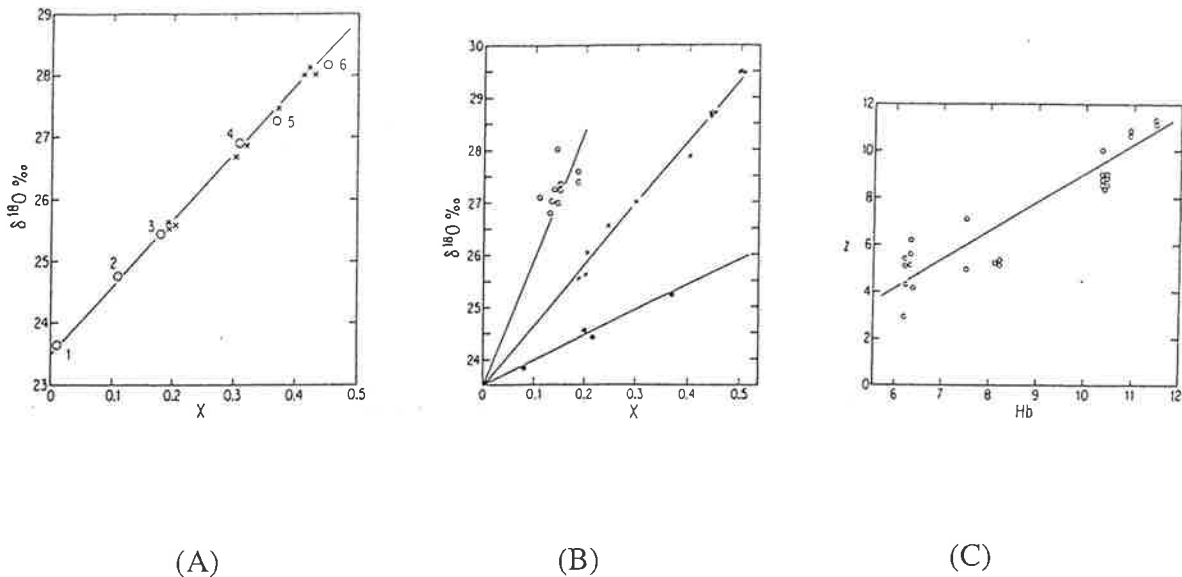


Abbildung 2.4: Isotopenfraktionierung bei der Respiration des Menschen. Aus: [Epstein und Zeiri, 1988].  
 (A)  $\delta^{18}\text{O}$  in ‰ des  $\text{O}_2$  in der ausgeatmeten Luft in Abhängigkeit von X, der verbrauchten Menge der eingeatmeten Luft in %. Aus der Steigung ergibt sich die Fraktionierung (siehe Abb. 2.3).  
 (B) Wie (A), wenn die Versuchsperson in Ruhe ist (Kreuze), wenn sie an  $\text{O}_2$  angereicherte Luft einatmet (offene Kreise) oder wenn sie sich körperlich betätigt (gefüllte Kreise).  
 (C) Relation des Fraktionierungskoeffizienten z in ‰ und der Hämoglobinkonzentration im Blut verschiedener Versuchsperson.

Abbildung 2.4 illustriert das oben beschriebene Beispiel eines zweistufigen Prozesses bei der Respiration des Menschen [Epstein und Zeiri, 1988].

(A) stellt den  $\delta^{18}\text{O}$ -Wert der ausgeatmeten Luft in Abhängigkeit von X, der verbrauchten Luftmenge dar. Die Steigung ergibt wie in Abbildung 2.3 den Fraktionierungskoeffizienten, hier mit z bezeichnet.

(B) zeigt, wie sich die Fraktionierung ändert, wenn die Versuchsperson in Ruhe ist, Sport treibt (Fraktionierung schwächer als in Ruhe) oder an  $\text{O}_2$  angereicherte Luft einatmet (Fraktionierung stärker als bei normaler Luft).

In (C) ist zu erkennen, daß der Fraktionierungskoeffizient z mit abnehmender Hämoglobinkonzentration im Blut sinkt (von 12‰ auf 3‰). Je weniger Hämoglobin sich im Blut befindet, desto entscheidender wird die Hämoglobinreaktion für die Respiration. Daß die Fraktionierung mit abnehmender Hämoglobinkonzentration sinkt, läßt darauf schließen, daß der mit der Hämoglobinreaktion (2) verbundene Fraktionierungsfaktor kleiner ist als der mit der Diffusion durch die Lungenmembran (1) verbundene.

## 2.3. Messung von Isotopenverhältnissen

Im folgenden soll kurz erläutert werden, wie die Isotopenzusammensetzung von Sauerstoff in Proben aus der Atmosphäre ( $O_2$ ) und aus dem Wasser ( $H_2O$ ,  $O_2$ ) gemessen wird.

$H_2O$ -Proben werden bei einer festen Temperatur mehrere Stunden mit Kohlendioxid übergast. Nachdem sich ein chemisches und isotopisches Gleichgewicht eingestellt hat, ermittelt man das Isotopenverhältnis  $[C^{18}O^{16}O] / [C^{16}O_2]$  des Kohlendioxids, aus dem man anschließend das des Wassers berechnen kann [Craig, 1957].

$O_2$ -Proben entnimmt man aus der Atmosphäre oder aus dem Wasser. Wenn die Luft - in gelöster Form - aus dem Ozeanwasser oder aus den Wasserproben von biologischen Untersuchungen stammt, muß sie zuerst isoliert werden.

Die Probe wird dann in einen Gas-Chromatographen injiziert, der das  $O_2$  von anderen Gasen separiert. Das reine  $O_2$  wird an Graphitplatten, die auf  $750^\circ C$  erhitzt sind, in  $CO_2$  umgewandelt. Das muß wegen der dabei auftretenden starken Fraktionierung zu mindestens 99.8% geschehen. Die Platten sind von einem mit Flüssigstickstoff ( $-196^\circ C$ ) gekühlten Mantel umgeben, an dem das Kohlendioxid sofort kondensiert [Kroopnick und Craig, 1976].

Die isotopische Zusammensetzung des Kohlendioxids bestimmt man mit dem Nierschen Massenspektrometer [Craig, 1957]. Dabei wird die Probe abwechselnd mit einem Standard (hier SMOW) gemessen. Durch häufiges Umschalten zwischen Probe und Standard kann man mit dem Massenspektrometer eine Auflösung von etwa  $\pm 0.1\%$  Abweichung vom Standard erreichen. Durch die mit der Umwandlung des Sauerstoffes zu Kohlendioxid verbundene Unsicherheit liegt die Genauigkeit der Messung insgesamt jedoch nur bei etwa  $\pm 0.3\%$ .

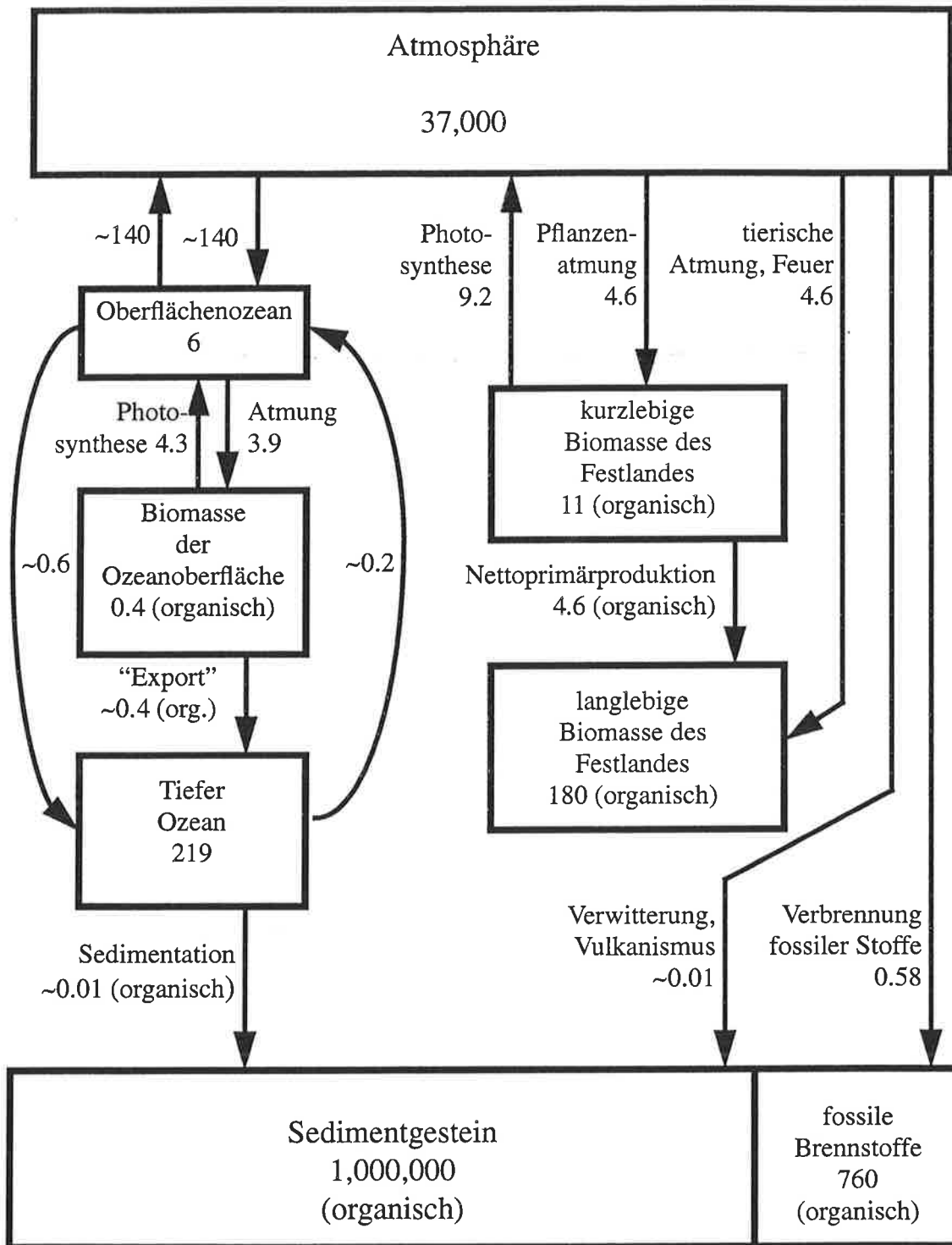


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung des globalen Sauerstoff-Kreislaufes mit Quellen und Senken verschiedener Zeitskalen und der Kopplung an den Kohlenstoffkreislauf. Einheiten:  $10^{15}$  Mol für die Reservoirs,  $10^{15}$  Mol pro Jahr für den Austausch zwischen ihnen. Organische Reservoirs und Austauschflüsse sind angegeben in  $O_2$ -Äquivalenten (die zur vollständigen Oxidation des Materials benötigte Menge an  $O_2$ ). Nach: [Keeling et al., 1993].



## 2.4. Sauerstoffaustausch und der Dole-Effekt

### 2.4.1. Der Sauerstoffkreislauf

Abbildung 2.5 gibt eine Übersicht über den globalen Sauerstoffkreislauf. Es sind die Sauerstoffreservoirs und die atmosphärischen Sauerstoffquellen und -senken dargestellt, deren Austausch auf unterschiedlichen Zeitskalen abläuft. Die Sauerstoffreservoirs sind in Einheiten von  $10^{15}$  mol  $O_2$  und die Umsatzraten zwischen ihnen in  $10^{15}$  mol  $O_2$  pro Jahr angegeben.

Außerdem ist die Kopplung des Sauerstoffkreislaufes an den Kohlenstoffkreislauf mit in die Darstellung einbezogen. Sie wird durch den Zusatz "organisch" gekennzeichnet. Die mit diesem Zusatz versehenen Reservoirs und Umsatzraten sind in  $O_2$ -Äquivalenten angegeben, das ist die Menge an  $O_2$ , die bei der vollständigen Oxidation des organischen Materials verbraucht werden würde. Die organischen Reservoirs sind, auf den Sauerstoffkreislauf bezogen, sozusagen "inverse" Reservoirs, sie stellen keine  $O_2$ -Speicher, sondern den  $O_2$ -Verbrauch beim hypothetischen Abbau des Kohlenstoffreservoirs dar.

In der Atmosphäre befindet sich mit  $3,7 \cdot 10^{19}$  mol die größte Menge an  $O_2$ . Der freie Sauerstoff in der Luft ist ausnahmslos durch die Photosynthese pflanzlicher Organismen des Ozeans oder des Festlandes entstanden. Bevor es Pflanzen gab, die sich die Energie des Sonnenlichtes mit Hilfe der Photosynthese für ihren Stoffwechsel zunutze machten, gab es in der Atmosphäre kein  $O_2$ , sondern nur  $CO_2$ . Durch die Photosynthese wurde mit diesem  $CO_2$  organische Materie aufgebaut, in Form von Biomasse gespeichert und damit aus dem globalen Kreislauf genommen.

Gleichzeitig wird bei der Photosynthese  $O_2$  in die Luft abgegeben. Es konnte sich in der Atmosphäre anreichern, bis sich ein dynamisches Gleichgewicht einstellte, in dem ebensoviel  $O_2$  durch die Photosynthese produziert, wie durch die Respiration der Pflanzen und Tiere wieder verbraucht wird. Die geschlossene Bilanz wird durch die Verbrennung fossiler Stoffe gestört. Dabei werden etwa  $6,7 \cdot 10^{14}$  mol  $O_2$  im Jahr zur Oxidation von fossilen Brennstoffen verbraucht [Keeling und Shertz, 1992].

Der  $O_2$ -Umsatz ist für die Biosphäre in der Größenordnung von  $10^{15}$  mol im Jahr. Die  $O_2$ -Austauschrate der Atmosphäre mit der Landbiosphäre wird auf etwa das Doppelte der Austauschrate mit der Ozeanbiosphäre geschätzt [Bender et al., 1994; Leuenberger, 1996]. Dabei gehen die Angaben für den  $O_2$ -Umsatz beträchtlich auseinander. Sie liegen für die Landbiosphäre beispielsweise zwischen 9 und  $20 \cdot 10^{15}$  mol im Jahr [Keeling et al., 1993], [Farquhar et al., 1980]. Daraus ergibt sich, bezogen auf den Austausch mit der Biosphäre, eine Verweildauer von  $O_2$  in der Atmosphäre von 1200-3000 Jahren.

## 2.4.2. Der Dole-Effekt

Mit dem Begriff Dole-Effekt wird die Differenz ( $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{ozean}}$ ) im  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Verhältnis zwischen Sauerstoff in der Luft ( $\text{O}_2$ ) und Sauerstoff im Ozean ( $\text{H}_2\text{O}$ ) bezeichnet. Da als Standard für die Messung von Isotopenverhältnissen SMOW benutzt wird, hat das Ozeanwasser im Mittel einen  $\delta$ -Wert von 0‰, und die Größe des Dole-Effektes wird durch den  $\delta$ -Wert des Sauerstoffes in der Luft,  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}} = 23.5\text{‰}$ , wiedergegeben. Dieser Wert wurde 1972 von Kroopnick und Craig bestimmt. Die Größe des Dole-Effektes weist innerhalb der Meßgenauigkeit weder räumliche noch jahreszeitliche Schwankungen auf [Dole et al., 1954; Kroopnick und Craig, 1972]. Der Dole-Effekt stellt demnach einen globalen isotopischen Kompensationspunkt des Sauerstoffaustausches dar. Wie kann es aber zwischen Ozean und Luft zu einer Differenz im Isotopengehalt kommen ?

Zunächst einmal hat jedes  $\text{O}_2$ -Molekül in der Luft seinen Ursprung im Ozeanwasser, das in seinen Wassermolekülen die global größte Menge an Sauerstoff speichert. Bei der Photosynthese wird der Sauerstoff aus dem an der Reaktion beteiligten Wasser freigesetzt. Somit ist seine isotopische Zusammensetzung identisch mit der des Wassers, in dem die Photosynthese abläuft. Marine autotrophe Lebewesen (Phytoplankton) geben  $\text{O}_2$  mit dem  $\delta$ -Wert des Ozeanwassers von etwa 0‰ ab. Die pflanzlichen Organismen des Festlandes setzen  $\text{O}_2$  aus dem Blattwasser frei, das aus dem Grundwasser stammt. Das Blattwasser verdunstet ständig an der Blattoberfläche (Transpiration). Dabei findet eine kinetische Fraktionierung statt, die zur Folge hat, daß sich im Blattwasser  $^{18}\text{O}$  anreichert. Aus diesem Grund hat das in der Landbiosphäre freigesetzte  $\text{O}_2$  global einen mittleren  $\delta$ -Wert von ca. 4 bis 8‰ [Farquhar et al., 1993].

Den wesentlichsten Beitrag zur Entstehung des Dole-Effektes liefert jedoch die Respiration von pflanzlichen und tierischen Organismen der marinen und der terrestrischen Biosphäre. Bei der Respiration nehmen die Lebewesen bevorzugt  $^{16}\text{O}$  auf, sodaß  $^{18}\text{O}$  in der Atmosphäre zurückbleibt. Dadurch wird der bei der Respiration nicht verbrauchte Sauerstoff isotopisch um etwa 20 ‰ schwerer zurückgelassen.

Im dynamischen Gleichgewicht des globalen Sauerstoffkreislaufes (siehe 2.4.1.) wird bei der Respiration die gleiche Menge  $\text{O}_2$  verbraucht, wie durch die Photosynthese produziert wird. Ein Gleichgewichtszustand - der Dole-Effekt - ist erreicht, wenn der bei der Respiration aufgenommene Sauerstoff gerade den Isotopengehalt des bei der Photosynthese abgegebenen Sauerstoffes hat. Stark vereinfacht : Wenn die Photosynthese  $\text{O}_2$  mit einem  $\delta$ -Wert von 4‰ produziert, und die Respiration nimmt  $\text{O}_2$  auf, das 20‰ leichter als das bereits vorhandene ist, dann stellt sich  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  im Gleichgewicht auf 24‰ ein, denn so hat das bei der Respiration verbrauchte  $\text{O}_2$  einen Isotopengehalt von  $24 - 20 = 4\text{‰}$ . Damit befindet sich das System aus Photosynthese und Respiration am isotopischen Kompensationspunkt, und  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  wird sich nicht mehr ändern.

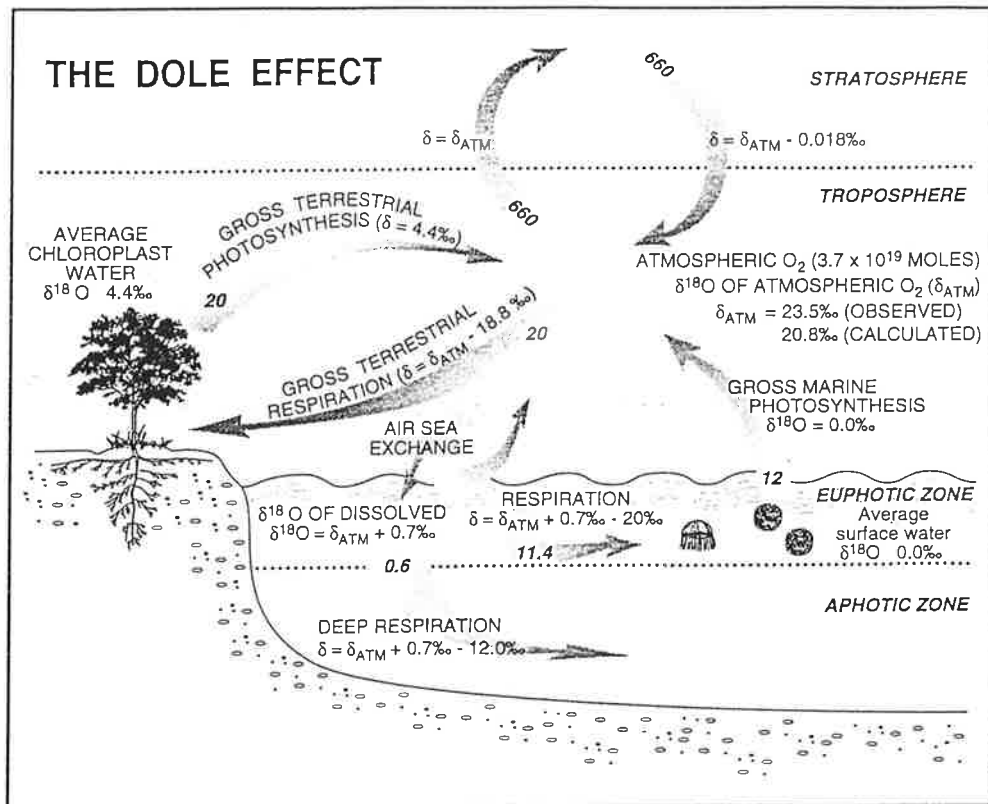


Abbildung 2.6: Globale Gleichgewichtsbilanz des  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Isotopenverhältnisses von atmosphärischem  $\text{O}_2$ . Umsatzraten sind in  $10^{15}$  mol  $\text{O}_2$  pro Jahr angegeben. Die  $\delta$ -Werte stellen Abschätzungen globaler Mittelwerte von räumlich und zeitlich variablen Größen nach [Bender et al., 1994] dar. Die terrestrische Respiration schließt Photorespiration und Photooxidation mit ein. Daher übersteigt die Rate der terrestrischen Photosynthese die Bruttoprimärproduktion um den zum Ausgleich der Photoreaktionen nötigen Betrag. Aus: [Keeling, 1995].

Bei einer genaueren Betrachtung stellt sich allerdings heraus, daß die Berechnung des Dole-Effektes weit komplizierter ist, als das angeführte Rechenbeispiel vermuten läßt. Das liegt daran, daß es sich bei den Raten von Photosynthese, Transpiration, Respiration und bei den Fraktionierungsfaktoren um räumlich und zeitlich variable Größen handelt. Darstellungen des Dole-Effekt auf der globalen Skala findet man in [Bender et al., 1994; Keeling, 1995; Berry, 1992]. Abbildung 2.6 zeigt eine solche Darstellung. Mit Hilfe einer globalen Gleichgewichtsbilanz für das  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Verhältnis ermittelten Bender et al. einen Dole-Effekt von  $20.8\text{‰}$  [Keeling, 1995, nach Bender et al., 1994].

Nachfolgend werden die Komponenten des Klimasystems, die am globalen Transport und Austausch von Sauerstoff beteiligt sind, ausführlicher besprochen. Dazu gehören der globale Wasserkreislauf, die Landbiosphäre, der Ozean und die marine Biosphäre, sowie der Isotopenaustausch in der Stratosphäre.

### 2.4.3. Der Wasserkreislauf

Der Wasserkreislauf ist durch die Biosphäre mit dem Sauerstoffkreislauf, und damit auch mit dem Dole-Effekt verbunden, wie sich im vorangegangenen Kapitel gezeigt hat. Pflanzen geben bei der Photosynthese den Sauerstoff aus den  $H_2O$ -Molekülen in Form von  $O_2$  an die Luft ab. Das Wasser nehmen die Pflanzen der marinen Biosphäre aus dem Ozean auf. In der terrestrischen Biosphäre stammt es aus dem Grundwasser und hat damit über den Niederschlag seinen Ursprung letztlich ebenfalls im Ozean. Der Ozean enthält das meiste Wasser auf der Erde (98%). Er bildet den Ausgangspunkt für den globalen Wasserkreislauf, wie er hier geschildert werden soll:

- Vertikale Diffusion : An der Oberfläche des Ozeans verdampfen Wassermoleküle und steigen als Wasserdampf in die Luft auf. Zusätzlich gelangt aus den verschiedenen Wasserreservoirien der Landoberfläche der Niederschlag durch Wiederverdampfen in die Atmosphäre zurück.
- Kondensation : In der Atmosphäre bleiben die verdampften Wassermoleküle entweder in Form von Wasserdampf, oder sie kondensieren zu Wasser- oder Eiströpfchen, aus denen sich Wolken bilden.
- Horizontale und vertikale Advektion : Die Windströmungen transportieren mit der Luft auch den darin enthaltenen Wasserdampf und die Wolken. Sie werden in der atmosphärischen Zirkulation mitgeführt und gelangen so über die Kontinente.
- Niederschlag : Aus den Wolkentröpfchen bildet sich Niederschlag, der als Regen oder Schnee auf die Landoberfläche fällt.
- Bodenprozesse : Der Niederschlag sammelt sich im Boden (Bodenwasser), auf den Blättern der Vegetation ("Skin"-Reservoir) oder in den Schnee-Reservoirien (Eis-schilde, Gletscher und winterliche Schneedecken). Vom Boden versickert Wasser in tiefere Schichten und speist das Grundwasser. Der Niederschlag, der schnell über dem Boden abfließt und in die Flüsse gelangt, das bei der Schneeschmelze entstehende Wasser und ein Teil des Grundwassers werden schließlich über die Flüsse dem Meer wieder zugeleitet.

Um Erkenntnisse über die Fraktionierungsprozesse, denen das Wasser innerhalb seines globalen Kreislaufes unterliegt, zu gewinnen, untersucht man den Isotopengehalt des Wassers in seinen verschiedenen Zustandsformen. Ein besonders wichtiger Aspekt dabei ist die isotopische Zusammensetzung des Niederschlages [Dansgaard, 1964; Rozanski, 1992]. Für sie existiert ein weltweites Meßnetz, so daß eine Fülle von Daten verfügbar ist, mit denen man beispielsweise die Ergebnisse von Modellsimulationen vergleichen kann [Hoffmann, 1995].

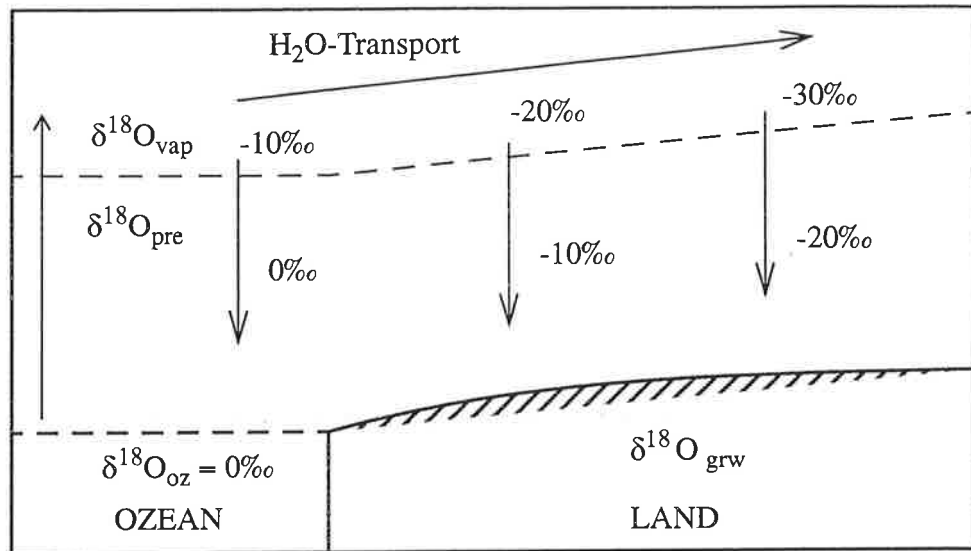


Abbildung 2.7: Vereinfachte Darstellung der Relation des Isotopengehaltes von Wasserdampf ( $\delta^{18}\text{O}_{\text{vap}}$ ) und Niederschlag ( $\delta^{18}\text{O}_{\text{pre}}$ ). Aus dem Ozean, der einen  $\delta^{18}\text{O}_{\text{oz}}$  von 0‰ hat, verdunstet Wasser in die Atmosphäre. Die Windströmungen transportieren den Wasserdampf über die Kontinente. Mit dem Ausregnen werden Wasserdampf und daraus gebildeter Niederschlag isotopisch leichter. Der Niederschlag wird im Grundwasser ( $\delta^{18}\text{O}_{\text{grw}}$ ) gespeichert.

Wie sich aus den Analysen ergeben hat, finden an verschiedenen Stellen im globalen Wasserkreislauf Fraktionierungen der Isotope statt, es gibt aber auch Prozesse, bei denen man in guter Näherung davon ausgehen kann, daß sich der Isotopengehalt des Wassers nicht ändert. Beim Transport von Wasserdampf und Wolken durch die Windströmungen und bei den Bodenprozessen treten z.B. fast keine Isotopenfraktionierungen auf.

Gleichgewichts- und kinetische Fraktionierungen der Wasserisotope (siehe 2.2.) finden statt, wenn das Wasser aus dem Ozean oder von der Landoberfläche verdunstet (vertikale Diffusion). Der bei der Verdunstung entstehende Wasserdampf ist in  $^{18}\text{O}$  angereichert und isotopisch leichter als das Ausgangswasser. Meist stammt er aus dem Ozean ( $\delta^{18}\text{O}_{\text{ozean}}$ , ca. 0‰). Der von der Ozeanoberfläche in die Atmosphäre aufsteigende Wasserdampf hat eine Isotopenzusammensetzung von etwa -10‰.

Mit der Kondensation ist eine Gleichgewichtsfraktionierung verbunden. Dadurch wird das  $^{18}\text{O}$  in der flüssigen Phase angereichert. Das kondensierte Wasser wird der Wolke durch das Ausregnen ständig entzogen. Der Regen ist dabei stets gegenüber dem jeweiligen Wasserdampf angereichert an  $^{18}\text{O}$ . Daraus resultiert, daß der verbleibende Wasserdampf, das Wolkenwasser, der Niederschlag und das Grundwasser mit der Entfernung vom Ozean isotopisch zunehmend leichter als das Ozeanwasser sind. Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 2.7 dargestellt.

## 2.4.4. Die terrestrische Biosphäre

Die terrestrische Biosphäre ist eine wesentliche Komponente verschiedener globaler Stoffkreisläufe. Für den Dole-Effekt besonders wichtig, stellt sie eine der Verbindungen zwischen Sauerstoffkreislauf, Kohlenstoffkreislauf und Wasserkreislauf dar.

Für die Betrachtung des  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Verhältnisses wird vorausgesetzt, daß sich der Sauerstoff- und Kohlenstoffkreislauf der Landbiosphäre im dynamischen Gleichgewicht befindet. Darunter versteht man den Zustand des Systems, in dem innerhalb eines Jahres genausoviel Sauerstoff aufgenommen wie abgegeben wird. Biomasse wird in der gleichen Menge neu produziert, wie sie abstirbt. Der Atmosphäre wird ebensoviel  $\text{CO}_2$  entnommen, während bei der Photosynthese Biomasse aufgebaut wird, wie beim Abbau von Pflanzenabfall und von organischem Bodenkohlenstoff in sie abgegeben wird. Dementsprechend wird bei der Photosynthese die gleiche Menge an  $\text{O}_2$  freigesetzt, wie bei der Respiration (Atmung) wieder aus ihr aufgenommen wird.

Die Biosphäre besteht aus Produzenten, Konsumenten und Destruenten. Nur die Produzenten können durch Photosynthese aus anorganischen Stoffen ihre organische Substanz selbst aufbauen, sie sind autotroph. In der Landbiosphäre sind das im wesentlichen die grünen Pflanzen. Gleichzeitig mit der Photosynthese tritt die Photorespiration auf. Da diese nicht zum Aufbau organischer Materie führt, wird ihre Rate von der Photosyntheserate abgezogen, um die Bruttoprimärproduktion zu erhalten. Von dem über die Bruttoprimärproduktion (Assimilation, GPP) von der Landvegetation jährlich aufgenommenen  $\text{CO}_2$  wird etwa die Hälfte innerhalb von kurzer Zeit (Tage bis ein Jahr) durch den Energieverbrauch der Pflanzen selbst (autotrophe Respiration) wieder in die Atmosphäre zurückgegeben. Die Differenz von GPP und autotropher Respiration, die Nettoprimärproduktion (NPP), steht den Pflanzen zum Wachstum und zur Bildung von Reserven oder neuer Biomasse zur Verfügung. Diese Biomasse wird von den Konsumenten und Destruenten benutzt, um daraus die für ihren Stoffwechsel benötigte Energie zu gewinnen (heterotrophe Respiration).

Nachfolgend werden Photosynthese, Transpiration und Respiration ausführlicher erläutert. Die Gleichgewichts- und kinetischen  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Fraktionierungen werden im Zusammenhang mit den physiologischen Prozessen, bei denen sie stattfinden, aufgeführt.

### Photosynthese :

Abbildung 2.8 zeigt links schematisch den Aufbau eines Blattes. Die Blätter sind auf Photosynthese spezialisiert und für den Stoffwechsel von zentraler Bedeutung. An der Epidermis (Blattgrenzschicht) haben sie Stomata (Spaltöffnungen, siehe Abbildung rechts), durch die  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  mit der Luft ausgetauscht werden. Die Chloroplasten sind diejenigen Blattzellen, in denen Photosynthese stattfindet. Die Blattstruktur ist

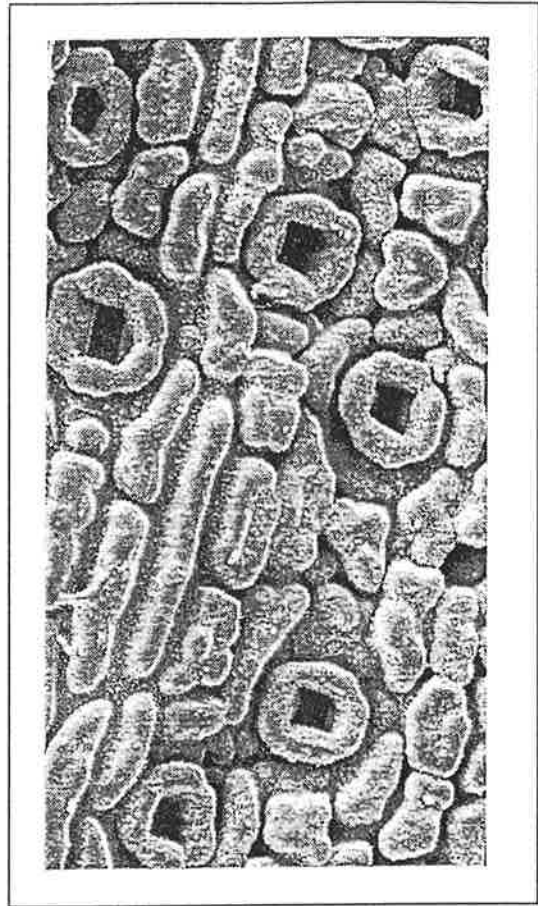
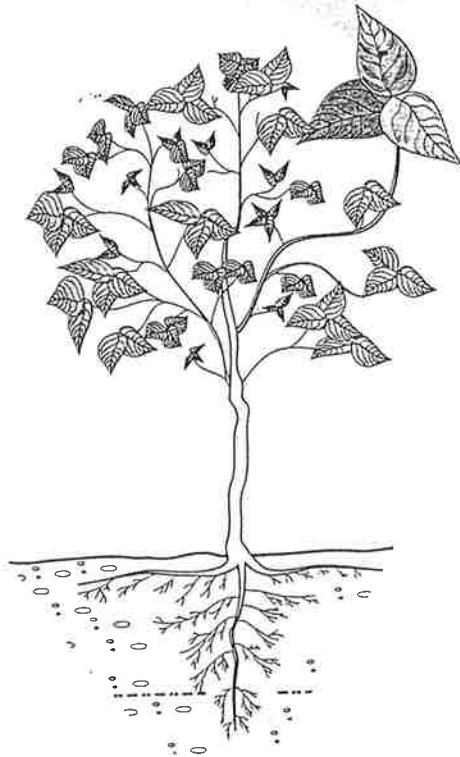
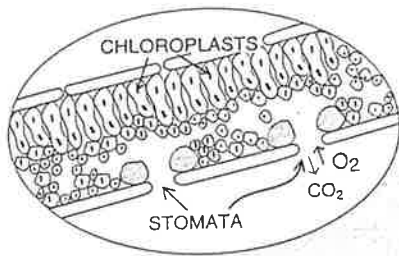
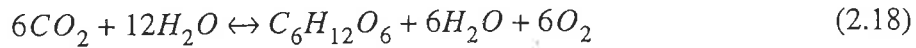


Abbildung 2.8: Linke Seite: Schematische Darstellung eines Blattes mit den Chloroplasten, der Epidermis (Blattgrenzschicht) und den Stomata (Spaltöffnungen), durch die  $\text{CO}_2$  und  $\text{O}_2$  mit der Luft ausgetauscht werden. Die Versorgung des Blattes aus dem Boden ist angedeutet. Aus: [Keeling, 1995].  
 Rechte Seite: Elektronenmikroskopische Aufnahme der Nadel einer Konifere. Man erkennt die Stomata, von denen es 20-50 pro  $\text{mm}^2$  gibt, und die Epidermiszellen. Aus der Süddeutschen Zeitung, 5.12.96, Photo: S. Fink, Universität Freiburg.

auf eine möglichst optimale Absorption von Licht und  $\text{CO}_2$  ausgerichtet. Gleichzeitig muß dabei der Wasserverlust durch Transpiration niedrig gehalten werden. Zu ihrer Versorgung benötigen die Blätter Nährstoffe und Wasser, die von den Wurzeln aufgenommen und durch Stamm und Äste zu ihnen transportiert werden.

Bei der Photosynthese wird aus  $\text{CO}_2$  und Wasser mit Hilfe von Lichtenergie Zucker gewonnen. Gleichzeitig wird  $\text{O}_2$  in die Atmosphäre freigesetzt. Bei der Respiration läuft die gleiche Reaktion in umgekehrter Richtung ab. Der Austausch von  $\text{CO}_2$  und  $\text{O}_2$  ist dabei für Landbiomasse nicht ganz äquivalent ( $\text{O}_2 : \text{CO}_2$  ca. 1.1 : 1). Die Photosynthese-gleichung lautet :



Man unterscheidet biochemisch verschiedene Photosynthesewege. Am häufigsten tritt der C3-Weg auf. Außerdem gibt es C4- und CAM-Pflanzen. Für diese Arbeit sind die Unterschiede der Wege nur insofern wichtig, als daß die Photosynthese beim C3-Weg mit Photorespiration verbunden ist, bei den anderen beiden Wegen jedoch nicht. Die bei der Photorespiration stattfindende Isotopenfraktionierung wird bei den Respirationsvorgängen aufgeführt.

Eine Fraktionierung bei der Photosynthese konnte bisher nicht nachgewiesen werden. Verschiedene Untersuchungen bestätigten, daß der  $\delta$ -Wert des produzierten  $\text{O}_2$  nicht von dem des Wassers abweicht, in dem die Photosynthese stattfindet [Ruben et al., 1941], [Dole und Jenks, 1944], [Guy et al., 1993]. Daß der produzierte Sauerstoff dennoch isotopisch angereichert ist, liegt an der bei der Transpiration auftretenden Fraktionierung, die nachfolgend beschrieben wird.

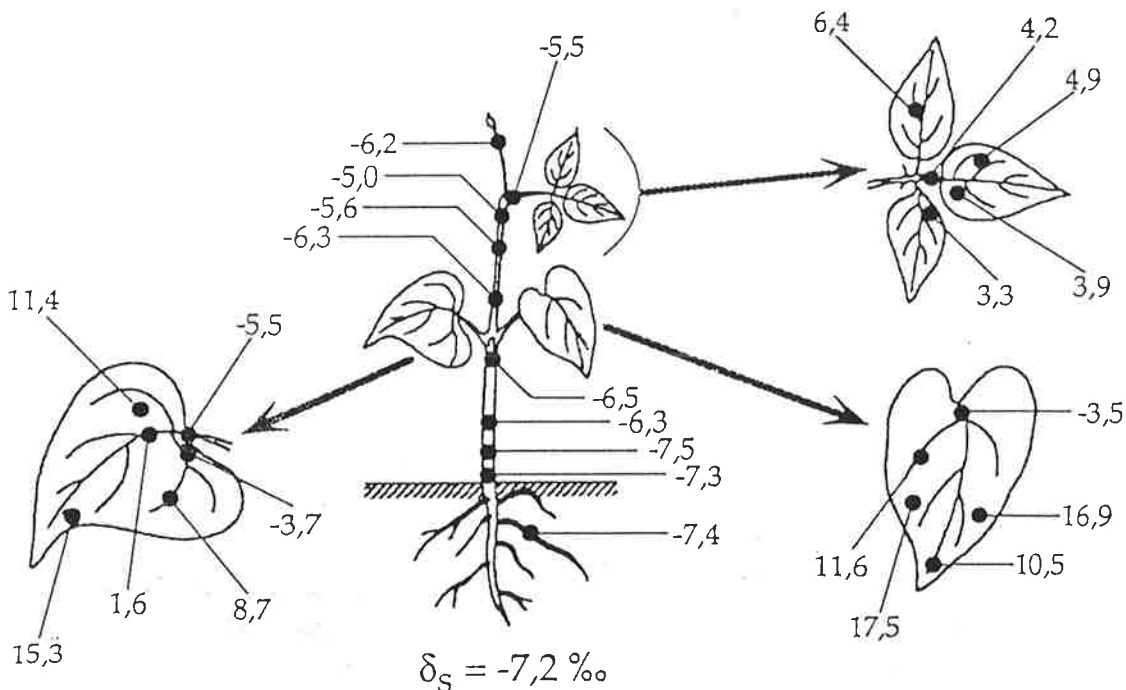


Abbildung 2.9: Isotopenzusammensetzung des Wassers in den Zweigen und Blättern einer Bohne, die unter kontrollierten Bedingungen gehalten wurde. Das Bodenwasser hat einen Isotopengehalt  $\delta_s$  von  $-7,2$  ‰. Im Pflanzenwasser bildet sich ein isotopischer Gradient aus (bis  $+17,5$  ‰). Aus: [Bariac et al., 1994b].



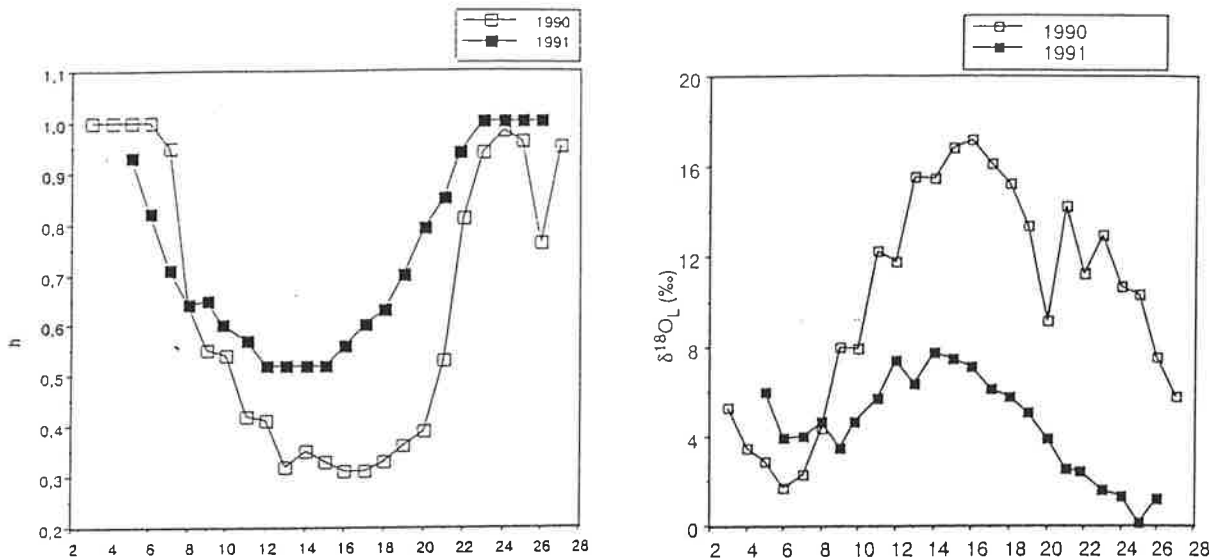


Abbildung 2.10: Messungen in einem Maisfeld (INRA, Grignon, Yvelines, Frankreich) in einer Höhe von 1 m am 17. Juli 1990 und von 1.30 m am 17. Juli 1991.  
 Links: Tagesgang der relativen Luftfeuchtigkeit. Rechts: Tagesgang der  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des Blattwassers.  
 Beides gegenüber der Tageszeit in Stunden. Aus: [Bariac et al., 1994a].

### Transpiration :

Wenn Pflanzen ihre Stomata öffnen, um  $\text{CO}_2$  aus der umgebenden Luft aufzunehmen, verlieren sie immer auch gleichzeitig Wasser. Der größte Teil des transpirierten Wassers entweicht durch die Stomata, die durch Öffnen und Schließen den Wasserhaushalt der Pflanzen regulieren und so dafür sorgen, daß die physiologischen Vorgänge nicht durch zu großen Wasserverlust gestört werden [Farquhar und Sharkey, 1982].

Entsprechend der Gleichgewichtsfraktionierung beim Phasenübergang des Wassers ist das Blattwasser isotopisch schwerer als der Wasserdampf in den Stomata. Bei der Transpiration werden die Wasserisotope zusätzlich kinetisch fraktioniert. Je trockener die umgebende Luft, desto mehr Wasser verdunstet durch die Stomata und desto stärker macht sich die kinetische Fraktionierung bemerkbar [Dongmann, 1974; Dongmann et al., 1974; Yakir et al., 1994]. Das transpirierte Wasser ersetzt die Pflanze durch Grundwasser, das im globalen Mittel einen Isotopengehalt von ca.  $-7.5\text{‰}$  relativ zu SMOW hat. Auf dem Weg durch die Pflanze bis zu den Stomata wird es zunehmend an  $^{18}\text{O}$  angereichert. Daraus resultiert ein Gradient im Isotopengehalt von Pflanzenwasser [Yakir et al., 1989]. Abbildung 2.9 zeigt einen solchen Gradienten bei Bohnen, die unter kontrollierten Bedingungen gehalten wurden [Bariac et al., 1994b]. Das Bodenwasser der Kultur hat einen Isotopengehalt von  $-7.2\text{‰}$ . In der Pflanze wird es zunehmend in  $^{18}\text{O}$  angereichert (bis max.  $+17.5\text{‰}$ ).

Die isotopische Anreicherung des Blattwassers ist also insbesondere von der relativen Luftfeuchtigkeit abhängig (siehe (3.1), "Craig-Gleichung"). Die relative Luftfeuchtigkeit variiert auf der globalen Skala sehr stark, zum Beispiel zwischen Wüste und tropischem Regenwald. Dementsprechend findet man zwischen den Vegetationstypen große Unterschiede im Isotopengehalt des Blattwassers [Zundel et al., 1978]. Da die relative Luftfeuchtigkeit von der Temperatur abhängig ist, kann sie wie diese einen ausgeprägten Tagesgang aufweisen [Förstel, 1978]. Zur Veranschaulichung zeigt Abbildung 2.10 den Tagesgang in der relativen Luftfeuchtigkeit und im  $\delta^{18}\text{O}$  des Blattwassers in einem Maisfeld in Frankreich [Bariac et al., 1994a].

### **Photorespiration :**

Das bei der Photosynthese verwendete Enzym Rubisco kann  $\text{CO}_2$  an Ribulosebiphosphat (RuBP) binden. Im Verlauf dieses Reaktionsmechanismus entsteht organische Materie. Rubisco kann jedoch auch  $\text{O}_2$  an RuBP binden. Dieser Vorgang findet bei C3-Pflanzen statt und wird als Photorespiration (Lichtatmung) bezeichnet, weil dabei  $\text{CO}_2$  frei wird. Das RuBP muß unter Energieaufwendung zurückgewonnen werden. Pflanzen können sich mit Hilfe der Photorespiration vor den schädlichen Auswirkungen intensiver Sonneneinstrahlung (Photooxidation, Photoinhibition) schützen [Kozaki und Takeba, 1996]. Die Rate der Photorespiration nimmt mit steigender  $\text{O}_2$ -Konzentration in der Luft und mit der Temperatur zu [Brooks und Farquhar, 1985]. Die Photorespiration macht nach Farquhar et al. [1980] etwa ein Drittel der Rubisco-Reaktionen aus. Dieser Anteil kann nicht zur Bildung neuer Biomasse verwendet werden. Bei der Photorespiration tritt eine starke kinetische Isotopenfraktionierung auf, die von Guy et al. [1993] untersucht worden ist.

### **autotrophe und heterotrophe Respiration (Atmung) :**

Die autotrophe Respiration stellt den Pflanzen Energie für physiologische Vorgänge bereit. Unter Aufnahme von  $\text{O}_2$  aus der Luft werden dabei die organischen Verbindungen zu  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  abgebaut (siehe (2.18), Photosynthesegleichung). Zur Abgrenzung gegen die Lichtatmung wird die Respiration auch Dunkelatmung genannt. Bei der Dunkelatmung gibt es verschiedene biochemische Mechanismen, die im Organismus gleichzeitig ablaufen können. Man unterscheidet zwischen dem cyanid-sensitiven und dem cyanid-resistenten Weg. Bei der heterotrophen Respiration bauen die Konsumenten, größtenteils tierische Lebewesen, und die Destruenten, vor allem Pilze und Bakterien, die von autotrophen Organismen produzierten organischen Verbindungen ab und nutzen die darin enthaltene Energie für ihren Stoffwechsel. Die mit den verschiedenen Arten der Respiration verbundene kinetische Fraktionierung ist von Guy et al. [1993], Guy et al. [1989], Epstein und Zeiri [1988] und Lane und Dole [1956] mit den unter 2.2. beschriebenen Methoden untersucht worden. Tabelle 2.1 zeigt die dabei gefundenen Fraktionierungskoeffizienten  $\epsilon_R$ . Die Koeffizienten variieren selbst innerhalb der gleichen Spezies, da den Fraktionierungen meist komplexe Prozesse zugrundeliegen.

Organismus oder Reaktion	$\epsilon_R$	Referenz
Photorespiration	$21.7 \pm 0.5 \text{ ‰}$	Guy et al., 1993
autotroph, cyanid-sensitiv	$18 \pm 1.5 \text{ ‰}$	Guy et al., 1989
autotroph, cyanid-resistent	$25 \pm 1 \text{ ‰}$	Guy et al., 1989
autotroph, <i>Asparagus</i> -Zellen	$20.2 \pm 1.3 \text{ ‰}$	Guy et al., 1989
autotroph, Mitochondrien (Bohnen & Kohl)	$20 \pm 2 \text{ ‰}$	Guy et al., 1989
autotroph, Karotte & Kartoffel	$9 \pm 1 \text{ ‰}$	Lane & Dole, 1956
autotroph, Spinatblatt	$25 \pm 3 \text{ ‰}$	Lane & Dole, 1956
heterotroph, Mensch	$11 \pm 2 \text{ ‰}$	Epstein & Zeiri, 1988
heterotroph, Mensch	$18 \pm 2 \text{ ‰}$	Lane & Dole, 1956
heterotroph, Frosch	$7 \pm 2 \text{ ‰}$	Lane & Dole, 1956
heterotroph, Krabbe	$10 \pm 1 \text{ ‰}$	Lane & Dole, 1956
heterotroph, <i>Torulopsis utilis</i> (Pilz)	$19.7 \pm 1.2 \text{ ‰}$	Schleser, 1979
heterotroph, <i>Escherichia coli</i> (Bakterium)	$18.2 \pm 0.9 \text{ ‰}$	Schleser, 1979
heterotroph, <i>Penicillium</i> (Schimmelpilz)	$18 \pm 1 \text{ ‰}$	Lane & Dole, 1956
heterotroph, <i>Agaricus campestris</i> (Pilz)	$23 \pm 2 \text{ ‰}$	Lane & Dole, 1956
heterotroph, Bakterien	$17 \pm 2 \text{ ‰}$	Lane & Dole, 1956

Tabelle 2.1: Fraktionierungsfaktoren  $\epsilon_R$  bei der autotrophen und heterotrophen Respiration auf dem Land.

## 2.4.5. Der Ozean und die marine Biosphäre

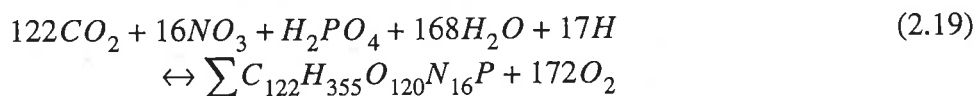
Neben der terrestrischen ist die marine Biosphäre entscheidend an der Entstehung des Dole-Effektes beteiligt. Sie bildet die zweite wichtige Verbindung zwischen Sauerstoffkreislauf, Kohlenstoffkreislauf und Wasserkreislauf.

Die marine Biosphäre setzt sich wie die Landbiosphäre aus Produzenten, Konsumenten und Destruenten zusammen. Die Produzenten des Ozeans sind die pflanzlichen Organismen (Phytoplankton & autotrophe Bakterien), die Konsumenten umfassen Tiere und heterotrophe Mikroorganismen (Zooplankton), und die Destruenten bestehen vor allem aus den heterotrophen marinen Bakterien. Die in der oberen Ozeanschicht lebenden pflanzlichen und tierischen Organismen bilden einen biologischen Kreislauf, in dem organisches Material immer wieder regeneriert wird. Der Kreislauf ist in Abbildung 2.11 schematisch dargestellt.

Die Primärproduktion ist die Gesamtmenge der Biomasse, die durch die Photosynthese des Phytoplanktons in der oberen Schicht des Ozeans erzeugt wird. Die Primärproduktion wird entsprechend ihrer Versorgung mit Stickstoff (N) in die regenerierte und die neue Produktion unterteilt. Die regenerierte Produktion ist der Anteil, der in der oberen Ozeanschicht von Tieren und Zooplankton remineralisiert, d.h. in seine anorganischen Bestandteile aufgelöst wird. Die dabei entstehenden Verbindungen (Ammonium, Urea, Aminosäuren) werden wiederum vom Phytoplankton für die Photosynthese benutzt. Dieses Recycling von organischer Materie findet aber nicht unbegrenzt statt, denn ein Teil der Primärproduktion sinkt in die tieferen Schichten des Ozeans ab ("Export"-Produktion). Die Exportproduktion wird im tiefen Ozean remineralisiert. Die anorganischen Verbindungen gelangen schließlich mit der Ozeanzirkulation wieder in den oberen Ozean. Zusammen mit atmosphärischen und terrestrischen Einträgen werden sie vom Phytoplankton als Ausgangsstoff bei der neuen Produktion verwendet.

### Photosynthese :

Ebenso wie die grünen Pflanzen auf dem Festland sind die pflanzlichen Organismen der marinen Biosphäre (Phytoplankton) in der Lage, durch Photosynthese organisches Material aufzubauen. Die Photosynthesegleichung der marinen Biosphäre lautet :



Aus Kohlenstoff, Nitrat, Phosphat und Wasser entsteht Chlorophyll und Sauerstoff, der im Ozean in Lösung geht. Da die Photosynthese Lichtenergie benötigt, kann sie nur im lichterfüllten Teil des Ozeans stattfinden. Die Schicht, in der Photosynthese betrieben werden kann, reicht bis in eine Tiefe von ca. 100 m und wird euphotische Zone genannt.

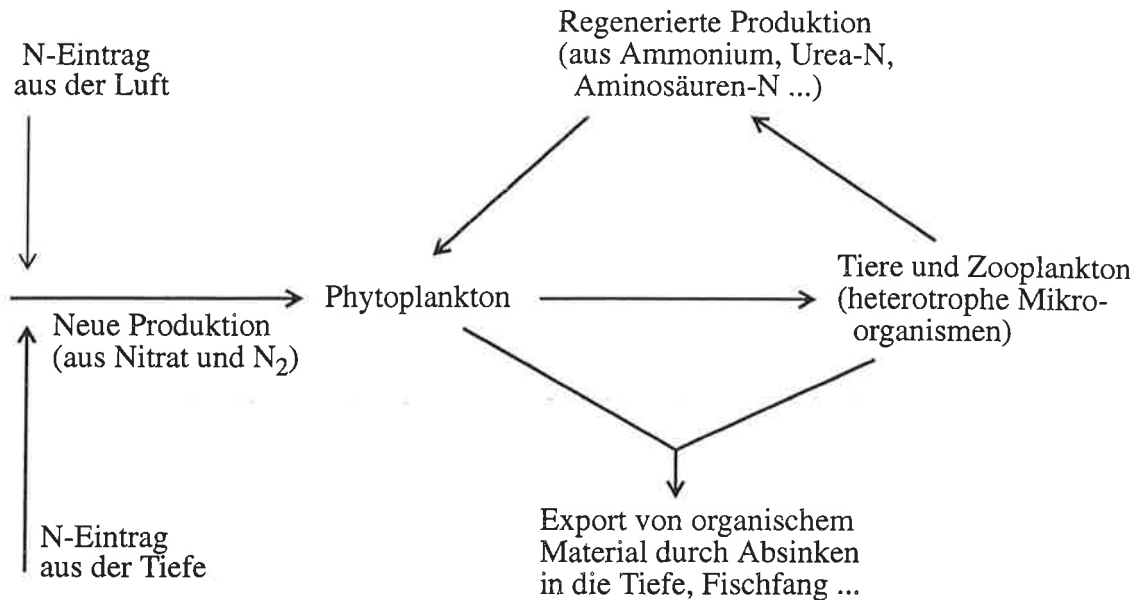


Abbildung 2.11: Schema des biologischen Kreislaufes in den oberen Schichten des Ozeans. Die Primärproduktion des oberen Ozeans setzt sich aus der neuen und der regenerierten Produktion von organischem Material durch die Photosynthese von Phytoplankton zusammen. Der Teil der Primärproduktion, der in tiefere Ozeanschichten absinkt, wird als Exportproduktion bezeichnet. Nach: [Eppley und Peterson, 1979]

Da mit der Photosynthese im Ozean keine Fraktionierung verbunden ist, hat der dabei freigesetzte Sauerstoff den gleichen Isotopengehalt wie Ozeanwasser, also im Mittel 0‰ gegenüber SMOW [Stevens, 1975].

### Respiration :

Der bei der Photosynthese erzeugte Sauerstoff hat einen  $\delta$ -Wert von 0‰ und ist damit isotopisch sehr viel leichter als der in der Atmosphäre. Es findet jedoch im Ozean gleichzeitig immer Respiration statt, bei der Sauerstoff aus dem gelösten Reservoir verbraucht wird (Remineralisierung).

Wie in der Landbiosphäre ist die Respiration mit einer kinetischen Fraktionierung verbunden, die den gelösten Sauerstoff mit <sup>18</sup>O anreichert. Der Fraktionierungskoeffizient für die marine Respiration ist mit Inkubationsexperimenten von Oberflächenwasser zu  $20.8 \pm 1.7\text{‰}$  [Kroopnick, 1975] und mit Hilfe von Modellrechnungen zu  $22 \pm 1\text{‰}$  [Quay et al., 1993] bestimmt worden. Beide Werte repräsentieren die durchschnittliche Fraktionierung der bei der Messung im Meerwasser anwesenden Organismen. In einer anderen Untersuchung sind die Fraktionierungskoeffizienten für verschiedene Spezies separat bestimmt worden [Kiddon et al., 1993]. Im Durchschnitt ergab sich dabei ein Koeffizient von  $20 \pm 3\text{‰}$ . Die einzelnen Ergebnisse sind in Tabelle 2.2 aufgeführt.

Organismus	$\epsilon_R$	Referenz
autotroph, Algen	21 - 26 ‰	Kiddon et al., 1993
heterotroph, Bakterien	19.6 ± 1.8 ‰	Kiddon et al., 1993
heterotroph, Zooplankton	18 - 23 ‰	Kiddon et al., 1993
heterotroph, Schalentiere	7.8 ± 1.7 ‰	Kiddon et al., 1993
heterotroph, Lachs	6.6 ± 1.2 ‰	Kiddon et al., 1993
Phytoplankton & Zooplankton	14.7 - 18.0 ‰	Kiddon et al., 1993
Phyto-, Zooplankton & Bakterien	20.8 ± 1.7 ‰	Kroopnick, 1975
Phyto-, Zooplankton & Bakterien	22 ± 1 ‰	Quay et al., 1993

Tabelle 2.2: Fraktionierungsfaktoren  $\epsilon_R$  bei der autotrophen und heterotrophen Respiration im Ozean.

Offensichtlich ist die isotopische Zusammensetzung des in der oberen Ozeanschicht gelösten Sauerstoffes davon abhängig, wieviel Exportproduktion in die Tiefe absinkt. Um den Betrag der Exportproduktion wird nämlich in der euphotischen Zone mehr Photosynthese betrieben als Respiration, d.h. mehr Sauerstoff mit ca. 0‰ produziert als respiratorisch mit ca. 20‰ angereichert. Der Anteil der Exportproduktion an der Primärproduktion ist nicht genau bekannt. Schätzungen zufolge beläuft er sich auf ungefähr ein Zehntel, z. B. [Eppley und Peterson, 1979].

Die Exportproduktion sinkt in die Tiefe und wird dort remineralisiert. Nur etwa 1-3% der Primärproduktion erreichen Ozeantiefen von unter 1000 m [Jahnke, 1996].

Auch der bei der Respiration im tiefen Ozean verbrauchte Sauerstoff wird fraktioniert. Er stammt ursprünglich aus der euphotischen Zone und ist mit der Ozeanzirkulation in tiefere Schichten gelangt. Je weiter er in den Ozeanströmungen transportiert wird, desto stärker wird er isotopisch angereichert. Messungen zeigen, daß der  $^{18}\text{O}$ -Gehalt des  $\text{O}_2$  in dem Maße zunimmt, wie der  $\text{O}_2$ -Gehalt sinkt [Kroopnick et al., 1972; Kroopnick und Craig, 1976; Kroopnick, 1980; Bender und Grande, 1987; Quay et al., 1993].

Die Messungen wurden benutzt, um mit Hilfe von Modellen die effektive Fraktionierung im tiefen Ozean zu berechnen. Sie setzt sich aus der kinetischen Fraktionierung bei der tiefen Respiration und der bereits vorhandenen Anreicherung von  $^{18}\text{O}$  im  $\text{O}_2$  zusammen. Unter der Annahme, daß die tiefe ebenso stark wie die obere Respiration fraktioniert, ergaben sich effektive Fraktionierungen von 10-13‰, abhängig von der im Modell angenommenen Art der Durchmischung des Wassers in der Ozeanzirkulation [Bender, 1990].

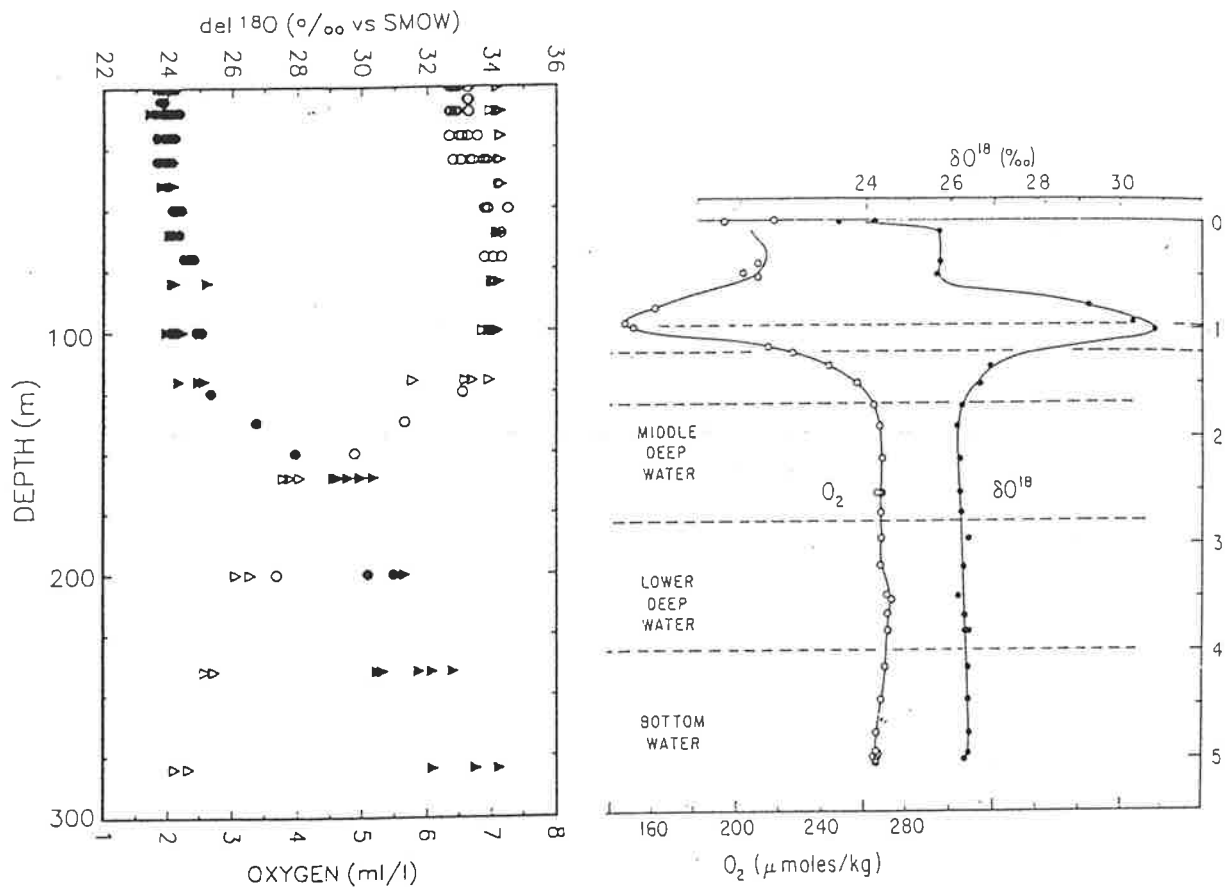


Abbildung 2.12: Tiefenprofile der O<sub>2</sub>-Konzentration und des Isotopengehaltes δ<sup>18</sup>O des O<sub>2</sub> im Ozean.  
 Links: Station Papa (50°N, 145°W) im subarktischen Pazifik. Profil für die oberen 300 m. O<sub>2</sub>-offene, δ<sup>18</sup>O-gefüllte Symbole, Mai (Dreiecke) und August (Kreise). Aus: [Quay et al., 1993].  
 Rechts: Geosecs II-Messung im Nordatlantik (35°N, 68°W). Profil bis in 5 km Tiefe. O<sub>2</sub>-offene, δ<sup>18</sup>O-gefüllte Kreise. Aus: [Kroopnick et al., 1972].

Die Resultate zweier Messungen sind in Abb. 2.12 links für die oberen 300 m [Quay et al., 1993] und rechts bis in eine Tiefe von 5000 m dargestellt [Kroopnick et al., 1972].

### Gasaustausch :

Der im Ozean gelöste Sauerstoff gelangt an der Meeresoberfläche über den Gasaustausch in die Atmosphäre. In der umgekehrten Richtung tritt atmosphärischer Sauerstoff an der Oberfläche in den Ozean ein. Die Menge des ausgetauschten Gases ist von der Partialdruckdifferenz des Gases zwischen dem Ozean und der Luft, von der Löslichkeit und von der Windgeschwindigkeit abhängig, wie beispielsweise in [Liss und Merlivat, 1986] beschrieben.

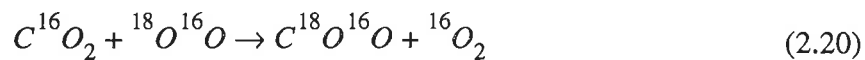
Beim Gasaustausch werden die Sauerstoffisotope fraktioniert, da <sup>18</sup>O besser in Wasser gelöst wird als <sup>16</sup>O [Kroopnick und Craig, 1972]. Daraus resultiert, daß das im Ozean gelöste O<sub>2</sub> isotopisch um etwa 0.7‰ gegenüber dem O<sub>2</sub> in der Luft angereichert ist.

## 2.4.6. Isotopenaustausch in der Stratosphäre

Wie schon von [Dole et al., 1954] vermutet, findet in der Stratosphäre unter dem Einfluß einer erhöhten Sonneneinstrahlung (photochemisch) ein Isotopenaustausch zwischen  $O_2$  und  $CO_2$  statt. Er ist von [Gamo et al., 1989], [Thiemens et al., 1991], [Yung et al., 1991] und [Wen und Thiemens, 1993] untersucht worden. Dabei fanden sie folgenden Mechanismus :

Das aus  $O_2$  entstehende  $O(^1D)$  reagiert mit  $CO_2$ . Dabei bildet sich als Übergangszustand  $CO_3$ , das anschließend wieder zu  $CO_2$  zerfällt. Die unterschiedlichen Symmetrieeigenschaften von  $C^{16}O_3$  und  $C^{18}O^{16}O_2$  führen dazu, daß sich beim Zerfall von  $CO_3$  das schwere Isotop  $^{18}O$  im gebildeten  $CO_2$  anreichert. Mit zunehmender Höhe in der Stratosphäre steigt der Grad der Anreicherung von  $^{18}O$  in  $CO_2$ . Invers dazu nimmt natürlich der Anteil von  $^{18}O$  im  $O_2$  ab, doch der quantitative Effekt ist weit geringer, da die Konzentration von  $O_2$  in der Atmosphäre (210 000 ppmv) sehr viel höher liegt als die von  $CO_2$  (350 ppmv).

Insgesamt resultiert aus dem beschriebenen Mechanismus ein Isotopenaustausch zwischen  $O_2$  und  $CO_2$ , der folgendermaßen dargestellt werden kann :



Der  $^{18}O$ -Transfer von  $O_2$  zu  $CO_2$  hat zur Folge, daß der  $\delta^{18}O$ -Wert der Atmosphäre ( $\delta^{18}O_{atm}$  = Dole-Effekt) abgesenkt wird.

Es ist geschätzt worden, daß der  $CO_2$ - $O_2$ -Isotopenaustausch in der Stratosphäre die Größe des Dole-Effektes um ungefähr 0.4‰ vermindert [Bender et al., 1994]. Da mit der quantitativen Analyse des  $O_2$ -Austausches zwischen Troposphäre und Stratosphäre große Unsicherheiten verbunden sind, ist es schwierig, diesen Wert exakt zu bestimmen.



## 3. Modellbeschreibungen

Im ersten Teil dieses Kapitels geht es um den Sauerstoffumsatz zwischen den Komponenten des Klimasystems. Zuerst wird das Zusammenwirken der Simulationsmodelle im Überblick dargestellt. Danach wird die globale Bilanzierung des Sauerstoffaustausches zur Berechnung des Dole-Effektes beschrieben. Anschließend werden das Modell der stabilen Wasserisotope, das Modell der globalen Landbiosphäre und das Modell des Kohlenstoffkreislaufes im Ozean gesondert besprochen.

Der zweite Teil des Kapitels beschäftigt sich mit dem Transport von Sauerstoff durch die atmosphärische Zirkulation. Hier wird das Transportmodell der Atmosphäre vorgestellt, mit dem die Verteilung des  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Verhältnisses in der Luft bestimmt werden soll.

### 3.1. Der Sauerstoffumsatz im Klimasystem

#### 3.1.1. Verwendung der Modelle im Überblick

##### **Terrestrischer Anteil :**

Die Version des Atmosphärenmodells ECHAM3, die die Physik der stabilen Wasserisotope beinhaltet, berechnet gleichzeitig sowohl die Temperatur, die Luftfeuchtigkeit, den Niederschlag und die Wolkenbedeckung, als auch das  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Verhältnis des Wasserdampfes und des Grundwassers. Aus diesen Parametern wird der Isotopengehalt des Blattwassers der Landvegetation bestimmt (siehe 3.1.2.). Die ECHAM-Klimagrößen gehen außerdem in die Simulation der Landbiosphäre durch das SILVAN-Modell ein. Mit dem Isotopenverhältnis des Blattwassers wird der Sauerstoffumsatz der Landbiosphäre zum terrestrischen Dole-Effekt zusammengesetzt.

##### **Ozeanischer Anteil :**

Den ozeanischen Dole-Effekt berechnet die zonal gemittelte Version des Modells der Ozeanbiosphäre, HAMOCC3. Einer zweiten Version des HAMOCC3, mit implementiertem Planktonmodell, entstammt der Sauerstoffumsatz der Ozeanbiosphäre.

##### **Kombination der beiden Anteile zum Dole-Effekt :**

Die Größe des Dole-Effektes wird ermittelt, indem die  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des Sauerstoffes, der aus der ozeanischen und aus der terrestrischen Biosphäre in die Atmosphäre gelangt, mit den Sauerstoffaustauschraten gewichtet werden (siehe 3.1.2.). Die Berechnungen finden auf der Basis von monatlichen Feldern auf globalen Gittern statt (siehe z.B. Abb. 3.6). Abb. 3.1 verdeutlicht den Informationsfluß zwischen den verschiedenen Modellen.

### 3.1.2. Globale Bilanzierung des Sauerstoffaustausches

Das  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Verhältnis des Blattwassers,  $R_{bl}$ , wird mit Hilfe der "Craig-Gleichung" berechnet [Craig und Gordon, 1965] :

$$R_{bl} = \alpha_{L-V}(T) \cdot \left( \frac{1-h}{\alpha_{kin}} \cdot R_{gr} + h \cdot R_{va} \right) \quad (3.1)$$

Dabei bezeichnet:  $R_{gr}$  das Isotopenverhältnis des Grundwassers,  $R_{va}$  das des Wasserdampfes,  $h$  die relative Luftfeuchtigkeit,  $\alpha_{kin}$  den kinetischen Fraktionierungsfaktor und  $\alpha_{L-V}(T)$  den temperaturabhängigen Fraktionierungsfaktor für den Übergang von Wasser in Wasserdampf. Die Rechnung wird für jede Gitterzelle und jeden Monat ausgeführt.

Das Isotopenverhältnis  $R_{bl}$  wird in den  $\delta$ -Wert des Blattwassers,  $\delta^{18}\text{O}_{bl}$ , umgerechnet, der dann monatlich auf einem globalen Gitter vorliegt. Zur Berechnung des terrestrischen Dole-Effektes,  $\delta^{18}\text{O}_{la}$ , wird der  $\delta$ -Wert des Blattwassers ( $\delta^{18}\text{O}_{bl}$ ) für jeden Monat und jede Gitterzelle mit der entsprechenden Photosyntheserate  $P_L$  gewichtet :

$$\delta^{18}\text{O}_{la} = \frac{\sum_{i,j} (P_L)_{i,j} \cdot (\delta^{18}\text{O}_{bl})_{i,j}}{\sum_{i,j} (P_L)_{i,j}} + \varepsilon_L \quad (3.2)$$

Die Indizes  $i$  und  $j$  stehen für die Nummerierung der Gitterzellen in zonaler und meridionaler Richtung. Der Fraktionierungsfaktor für die Respiration in der Landbiosphäre,  $\varepsilon_L$ , wird ohne Gewichtung addiert, da er für alle Monate und Gitterzellen als gleich angenommen wird.

Der  $\delta$ -Wert des atmosphärischen Sauerstoffes,  $\delta^{18}\text{O}_{atm}$ , und damit der Dole-Effekt, wird bestimmt aus :

$$\delta^{18}\text{O}_{atm} = \frac{F_{la} \cdot \delta^{18}\text{O}_{la} + F_{oz} \cdot \delta^{18}\text{O}_{oz}}{F_{la} + F_{oz}} \quad (3.3)$$

$F_{la}$  und  $F_{oz}$  sind die Gesamtraten des Sauerstoffaustausches mit der Land- und mit der Ozeanbiosphäre, die einzeln bereits nach Fläche, Photosynthese- und Respirationsraten gewichtet sind.  $\delta^{18}\text{O}_{la}$  und  $\delta^{18}\text{O}_{oz}$  bezeichnen den terrestrischen und den marinen Dole-Effekt, d.h. das Isotopenverhältnis des atmosphärischen Sauerstoffes, das sich mit einer rein terrestrischen oder einer rein marinen Biosphäre einstellen würde. Abbildung 3.1 veranschaulicht die Zusammensetzung der monatlichen Felder zur oben beschriebenen Berechnung des Dole-Effektes.

In der Stratosphäre tritt ein  $\text{O}_2$ - $\text{CO}_2$ -Isotopenaustausch auf, der die Größe des Dole-Effektes um etwa 0.4‰ vermindert. Er wurde in die Simulation nicht mit einbezogen.

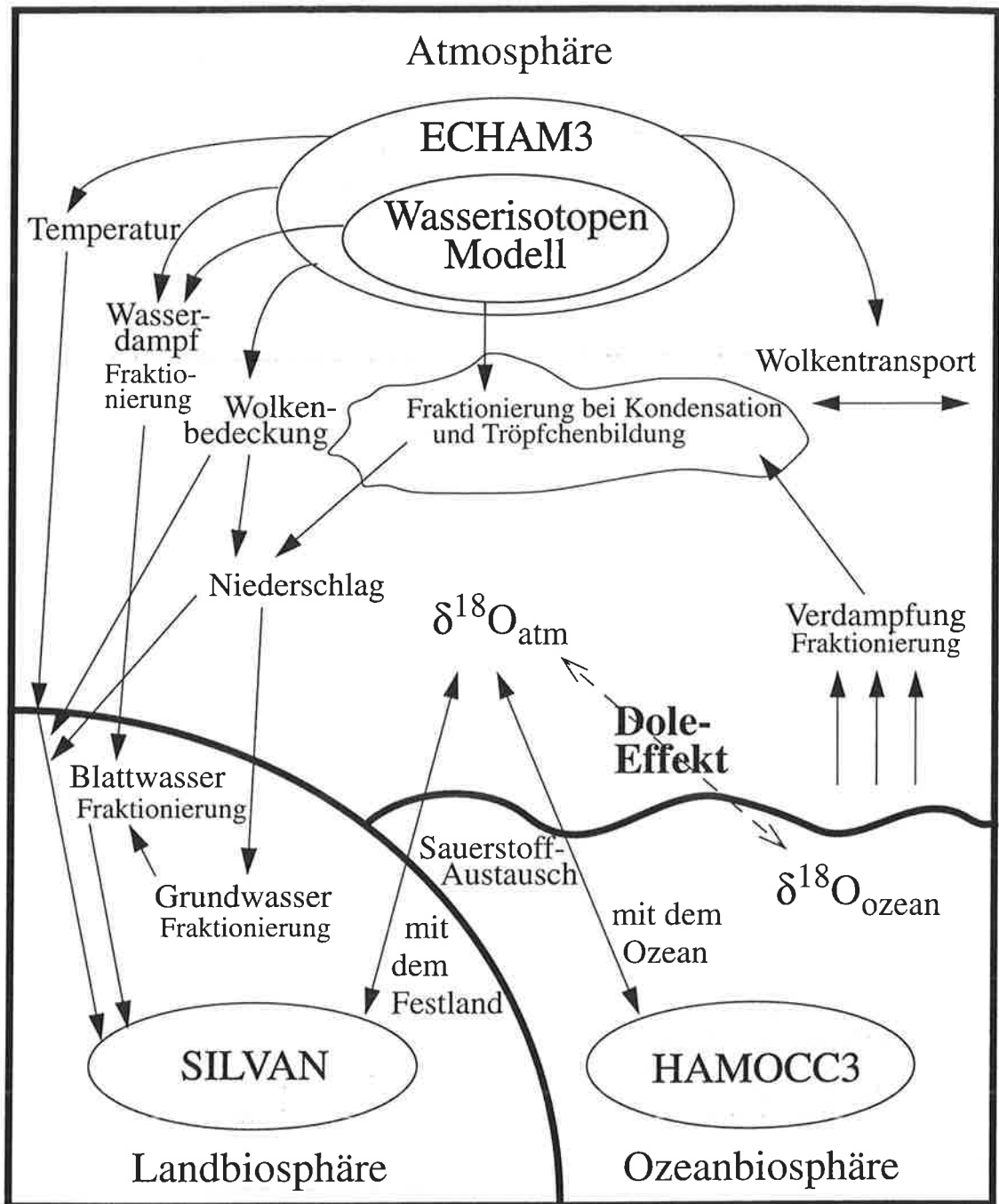


Abbildung 3.1: Überblick über den Informationsfluß (durchgezogene Pfeile) zwischen den numerischen Simulationsmodellen, die für die Berechnung des Dole-Effektes (durch den gestrichelten Pfeil symbolisiert) verwendet wurden. Für den terrestrischen Dole-Effekt berechnet das Atmosphärenmodell ECHAM Temperatur, Niederschlag, Wolkenbedeckung und Luftfeuchtigkeit. Gleichzeitig bestimmt das in das ECHAM integrierte Wasserisotopenmodell den Isotopengehalt von Grundwasser und Wasserdampf. Die von ECHAM erzeugten Klimaparameter gehen in das Modell der Landvegetation SILVAN ein, das die Umsatzraten der Landbiosphäre bestimmt. Den ozeanischen Dole-Effekt berechnet eine zonal gemittelte Version des Ozean-Kohlenstoffmodells HAMOCC, den Sauerstoffumsatz eine Version mit Planktonmodell. Die Fraktionierungen der Ozean- und der Landbiosphäre werden mit den jeweiligen Sauerstoffumsatzraten zum  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  zusammengesetzt.

### 3.1.3. Stabile Wasserisotope in der atmosphärischen Zirkulation

Die Physik der stabilen Wasserisotope wurde in das allgemeine Zirkulationsmodell der Atmosphäre, ECHAM3 [Modellbetreuungsgruppe, 1992], implementiert, um die Fraktionierung der Wasserisotope  $^{18}\text{O}$  und  $^2\text{H}$  (Deuterium) im globalen Wasserkreislauf zu studieren [Hoffmann, 1995]. Das Wasserisotopenmodell (ECHAM+Wasserisotope) soll insbesondere die Isotopenzusammensetzung des Niederschlages wiedergeben, die aus weltweit verfügbaren Meßwerten bekannt ist [Dansgaard, 1964; Rozanski et al., 1992].

Die für das Wasserisotopenmodell verwendete ECHAM-Version (T42) benutzt ein horizontales Gitter mit einer Auflösung von  $2.8^\circ \times 2.8^\circ$ , 19 Schichten in vertikaler Richtung und einen Zeitschritt von 24 Minuten.

In Abb. 3.2 sind die Fraktionierungsprozesse, die in den ECHAM-Wasserkreislauf eingebaut wurden, dargestellt. Die Fraktionierungsprozesse sind in 2.2., der Wasserkreislauf in 2.4.3. beschrieben. Die Änderungen betreffen die Teile des Atmosphärenmodells, die den Transport und die Speicherung von Wasser oder Wasserdampf enthalten :

- Vertikale Diffusion: Wasser verdampft von der Meeres- und von der Landoberfläche. Bei der Verdampfung von Wasser aus dem Ozean wird eine kinetische und eine Gleichgewichtsfractionierung für die Isotope berücksichtigt. Die Verdampfung von Wasser aus den Reservoirs der Kontinente (siehe Bodenprozesse) ist im Modell nicht mit einer Isotopenfraktionierung verbunden.
- Horizontale und vertikale Advektion: Beim Transport von Wasser (Wasserdampf und Wolken) mit den vom Klimamodell simulierten Winden werden die Isotope ohne Fraktionierung mitgeführt.
- Wolken: Das Modell unterscheidet zwischen zwei Arten von Wolken. Die stratiforme Bewölkung entsteht bei einer langsamen Kondensation (Stratuswolken). Die konvektive Bewölkung tritt auf, wenn die Kondensation mit starken Vertikalbewegungen (aufwärts: "Updraft") verbunden ist (Cumuluswolken). Konvektive erfolgt schneller als stratiforme Kondensation. Die Wassertröpfchen in konvektiven Wolken sind im Mittel größer und haben höhere Fallgeschwindigkeiten als in stratiformen Wolken. Für die Kondensation von Dampf zu Wasser wird eine Gleichgewichtsfractionierung angenommen. Stratiformer Niederschlag steht im Modell zu 95%, konvektiver zu 45% im isotopischen Gleichgewicht mit dem Wasserdampf in der Wolke.
- Bodenprozesse: Der Niederschlag über dem Land verteilt sich auf den Schnee, auf das "Skin"-Reservoir (die Wasserschicht auf den Blättern) und auf das Bodenreservoir, das maximal 200 mm Wasser speichern kann. Ein Teil des Wassers verdampft wieder in die Atmosphäre (siehe Diffusion), der andere gelangt über die Flüsse in den Ozean zurück ("Runoff"). Bei den Bodenprozessen werden keine Fraktionierungen angenommen.

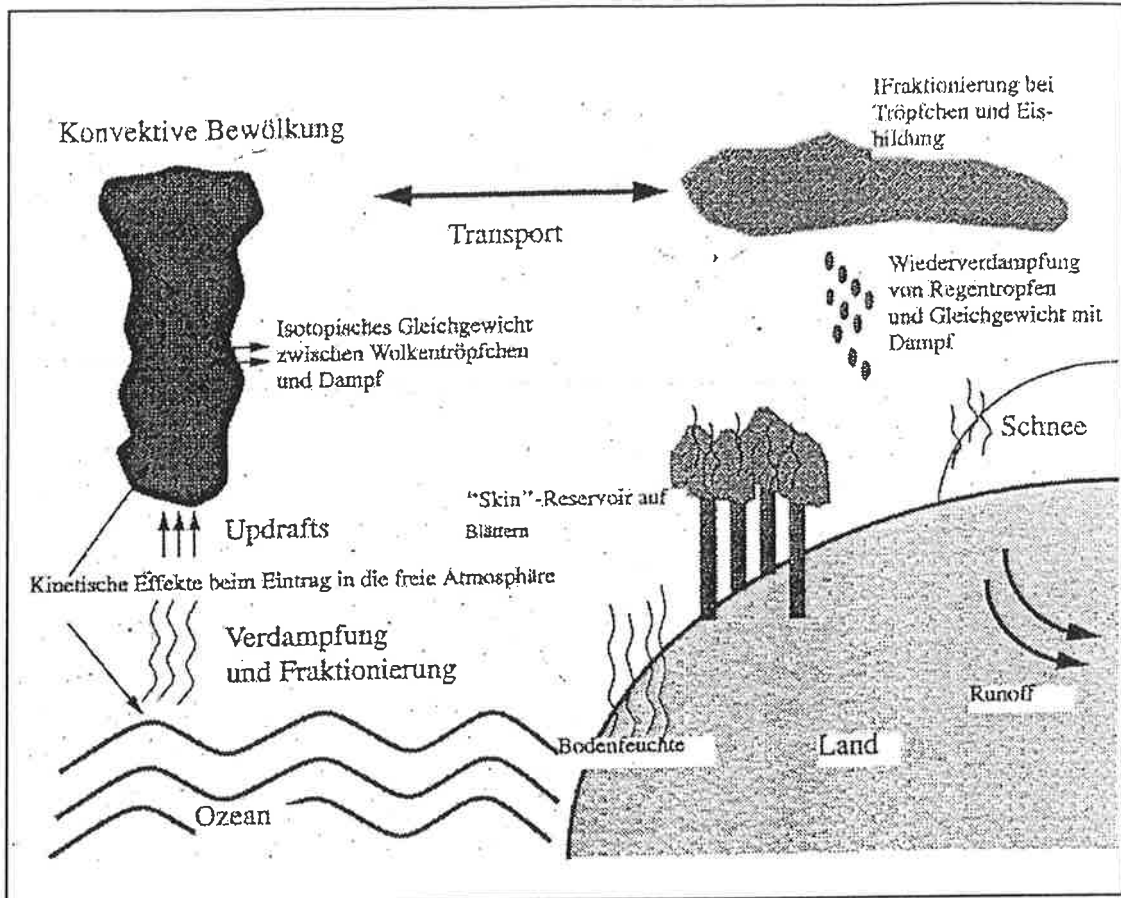


Abbildung 3.2: Schema des Modells der stabilen Wasserisotope im ECHAM-Klimamodell. Die Transportprozesse umfassen die horizontale und vertikale Advektion, die vertikale Diffusion (Verdampfung aus dem Ozean und vom Land) und wolkeninterne Prozesse. Isotopenfraktionierungen finden bei der Verdampfung, bei der Wolkenbildung (Kondensation) und beim Ausregnen der Wolken statt. Der Runoff ist das Wasser, das dem Ozean über die Flüsse wieder zugeführt wird. Aus : [Hoffmann, 1995].

Das Wasserisotopenmodell bildet die Grundlage für die Berechnung des terrestrischen Dole-Effektes.

Um das Isotopenverhältnis des Blattwassers zu bestimmen (siehe 3.1.1.), benötigt man auf der einen Seite die Isotopenzusammensetzung des Grundwassers und des Wasserdampfes in der bodennahen Luftschicht, auf der anderen Seite die Temperatur und die Luftfeuchtigkeit in der untersten Atmosphärenschicht. Da aber im ECHAM3-Modell keine Beschreibung des Grundwassers enthalten ist, wird statt dessen das Wasserreservoir des Bodens (Bodenreservoir) benutzt.

Außerdem liefert das Atmosphärenmodell Felder für die Temperatur, den Niederschlag und die Wolkenbedeckung, die in die Berechnung des Kohlenstoffumsatzes der Landbiosphäre mit SILVAN (siehe 3.1.3.) eingehen.

### 3.1.4. Das Modell der Landvegetation

SILVAN ist ein Modell zur Simulation des Kohlenstoffumsatzes der globalen Vegetation, das für Studien zur Sensitivität der Landbiosphäre auf Klimaänderungen entwickelt worden ist. Detaillierte Erklärungen der biologischen Grundlagen, des Modellaufbaus und der damit durchgeführten Sensitivitätsstudien findet man in der SILVAN-Modellbeschreibung [Kaduk, 1996].

Die Simulation der globalen Landbiosphäre mit SILVAN erfolgt auf dem ECHAM-T42-Gitter, also mit  $2.8^\circ \times 2.8^\circ$  Auflösung, jedoch nur in den Gitterboxen, die auf dem Land liegen und Vegetation aufweisen. Ausgangsbasis für die vorliegende Untersuchung sind Klimagrößen (z.B. Temperatur, Niederschlag und Wolkenbedeckung), die durch das ECHAM3-Modell (siehe 3.1.3.) bereitgestellt wurden. Aus Gründen der Konsistenz der Berechnungen wurden die Klimaparameter aus der Modellrechnung verwendet, aus der auch die Wasserisotope im Grundwasser und im Wasserdampf stammen.

Für die Zuordnung von pflanzenphysiologischen Parametern zu den Gitterelementen des SILVAN-Modells wird die Landbiosphäre in verschiedene Biome (Vegetationstypen) unterteilt. Die Biomeinteilung wird durch das Modell BIOME von Prentice et al. [1992] festgelegt. Aus der ECHAM-Simulation wird von BIOME eine globale Verteilung von 17 Biomen erzeugt [Claussen und Esch, 1994]. Jedem Element des globalen Gitters, das auf dem Land liegt, wird eines der Biome, zum Beispiel tropischer Regenwald, warme Wüste, kalter laubabwerfender Wald oder Tundra zugewiesen.

Um den terrestrischen Dole-Effekt zu berechnen, benötigt man die Rate des Sauerstoffumsatzes der Landvegetation. SILVAN ist ein Modell des Kohlenstoffkreislaufes und gibt die Austauschraten für Kohlenstoff an. Man rechnet sie anschließend mit einem effektiven  $O_2:CO_2$ -Verhältnis von  $-1.1 : 1$  in die Umsatzraten für Sauerstoff um. Der Faktor ergibt sich, weil Kohlenstoff- und Sauerstoffaustausch bei der Photosynthese und der Respiration invers zueinander sind (siehe 2.4.4.).

SILVAN unterteilt sich in ein physikalisches und ein biologisches Modell (das Kohlenstoff- oder "C"-Kreislaufmodell). Der Aufbau des SILVAN mit den beiden Modellteilen, die Kopplung an das Klima und die Modelldynamik sind in Abb. 3.3 dargestellt.

Das physikalische Modell berechnet aus Temperatur, Niederschlag und Bedeckung alle für das Kohlenstoffmodell relevanten äußeren Parameter. Das sind insbesondere die Sonneneinstrahlung zum Betreiben der Photosynthese, die Bodenwassermenge und die Transpiration, also der Wasserverlust der Pflanzen durch Verdampfung.

Im Kohlenstoffmodell werden die Kohlenstoffaufnahme (Bruttoprimärproduktion, GPP) und die Respiration zur Versorgung des vorhandenen Gewebes (Unterhaltsrespiration)

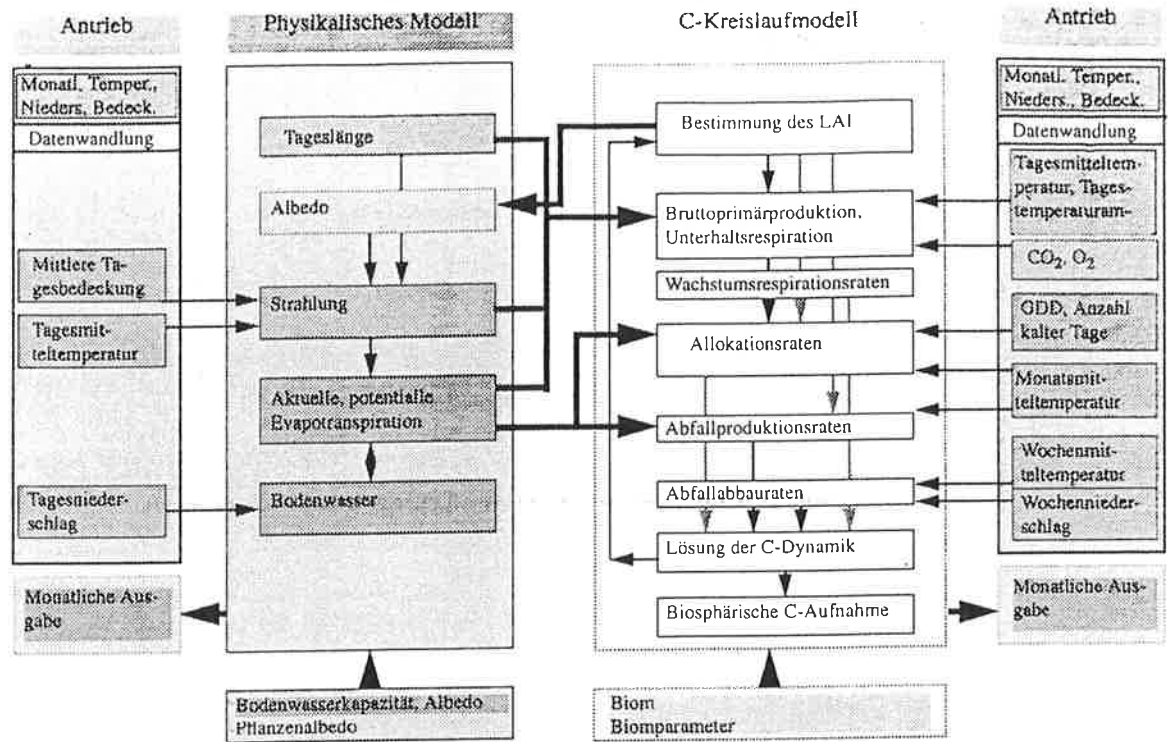


Abbildung 3.3: Schematische Übersicht des globalen Vegetationsmodells. Klimaparameter wie Temperatur und Niederschlag dienen zur Berechnung der Antriebsvariablen des Modells. Es unterteilt sich in einen physikalischen Teil, in dem aktuelle und potentielle Evapotranspiration sowie die Bodenwassermenge, und in einen biologischen Teil, in dem Blattflächenindex (LAI), Bruttoprimärproduktion (GPP) und Respiration bestimmt werden. Aus : [Kaduk, 1996].

bestimmt. Die Differenz von Bruttoproduktion und Unterhaltsrespiration wird auf das lebende und tote Gewebe, d.h. die Kohlenstoffreservoirs verteilt (Allokation) und dient als Energieträger für das Pflanzenwachstum. Der organische Bodenkohlenstoff und das abgestorbene organische Material werden mit längeren Zeitkonstanten durch die heterotrophe Respiration abgebaut.

Für die Berechnung des terrestrischen Dole-Effektes liefert das SILVAN-Modell auf dem ECHAM-T42-Gitter Felder für die Raten von Unterhalts-, Wachstums- und heterotropher Respiration, sowie für die Bruttoproduktion (GPP). Da sich die Fraktionierungsfaktoren für die aufgeführten Arten der Respiration nicht voneinander unterscheiden, wurden die Respirationsraten aufsummiert.

Die Photorespiration (siehe 2.4.4) ist für den terrestrischen Dole-Effekt von Bedeutung, wird aber im SILVAN vernachlässigt. Das wird berücksichtigt, indem die (Dunkel-) Respiration mit 1.5 multipliziert wird, um die Gesamtrate einschließlich der Photorespiration zu erhalten. Um die Photorespiration auszugleichen, muß die Pflanze zusätzlich Photosynthese betreiben, daher wird die GPP ebenso mit einem Faktor von 1.5 multipliziert. Daraus ergibt sich die Photosyntheserate, die statt der Bruttoproduktion benutzt worden ist.

### 3.1.5. Das Ozean-Kohlenstoffkreislaufmodell

Für die Berechnung des ozeanischen Dole-Effektes wurde ein zonal integriertes Kohlenstoffzirkulationsmodell benutzt. Es ist zur Untersuchung des interhemisphärischen CO<sub>2</sub>-Transports im Ozean [Weber, 1996] von einem dreidimensionalen Modell der Ozean-Kohlenstoffzirkulation, HAMOCC3 [Maier-Reimer, 1993], abgeleitet worden.

Das Modell hat in meridionaler Richtung (geographische Breite) 36 Gitterelemente, entsprechend einer Auflösung von 5°. In zentraler Richtung (geographische Länge) ist es in zwei Ozeanbecken, eines für den Atlantik und eines für den Indo-Pazifik, unterteilt, die jeweils unter Berücksichtigung ihrer zonalen Ausdehnung integriert sind. Die Geometrie der Ozeanbecken wird durch Abb. 3.4 veranschaulicht.

Es gibt 15 vertikale Schichten, die bis in eine Tiefe von 6000 m reichen. Die oberen Schichten umfassen je 50 m, im tiefen Ozean nimmt die Schichtdicke zu. Das Modell arbeitet mit einem Zeitschritt von einem Monat.

Die Felder mit der Geschwindigkeits-, Temperatur- und Salzverteilung werden von einem Ozeanzirkulationsmodell berechnet, dem die Bewegungsgleichungen eines Flüssigkeitsteilchens (Navier-Stokes-Gleichungen) zugrunde liegen [Maier-Reimer und Mikolajewicz, 1992].

Es wird durch physikalische Parameter an der Ozeanoberfläche (Windschub, Salzgehalt, Wärmefluß) angetrieben, die aus Beobachtungen stammen. Sauerstoff und organische Materie werden mit der Ozeanzirkulation mitgeführt. Ihre Verteilung ergibt sich durch die numerische Simulation von Advektion, Diffusion und biologischen Prozessen.

Im Modell wird nur die Exportproduktion berechnet. Das ist der Anteil des organischen Materials, der in die Tiefe absinkt. Die Exportproduktion macht etwa 1/4 bis 1/20 der Gesamtproduktion (Photosyntheserate) im Ozean aus [Eppley und Peterson, 1979]. Da der genaue Wert nicht bekannt ist, wurden Modellrechnungen mit einem Verhältnis von Gesamt- zu Exportproduktion von 4:1, 10:1, 20:1, 25:1 und 30:1 ausgeführt. Von dem verbleibenden Anteil wird angenommen, daß er in den oberen Ozeanschichten remineralisiert, d.h. aufgelöst wird ("obere Respiration").

Für die Raten von Photosynthese und oberer Respiration werden im Modell ganzzahlige Vielfache der Exportproduktion benutzt. Bei der Photosynthese werden <sup>16</sup>O und <sup>18</sup>O im Isotopenverhältnis des Wassers ( $\delta^{18}\text{O}_{\text{Ozean}} = 0\text{‰}$ ) frei. Die obere Respiration entfernt mehr <sup>16</sup>O als <sup>18</sup>O aus dem vorhandenen Sauerstoff-Reservoir. Verglichen mit dem vorherigen Zustand enthält es einen höheren <sup>18</sup>O-Anteil.

Auch die "tiefe Respiration" (Abbau der Exportproduktion im tiefen Ozean) entzieht dem gelösten Sauerstoff mehr <sup>16</sup>O als <sup>18</sup>O. Der Sauerstoff ist umso stärker an <sup>18</sup>O angereichert, je weniger O<sub>2</sub> noch im Ozean vorhanden ist. In der Ozeanzirkulation werden beide Sauerstoffisotope getrennt voneinander mitgeführt.



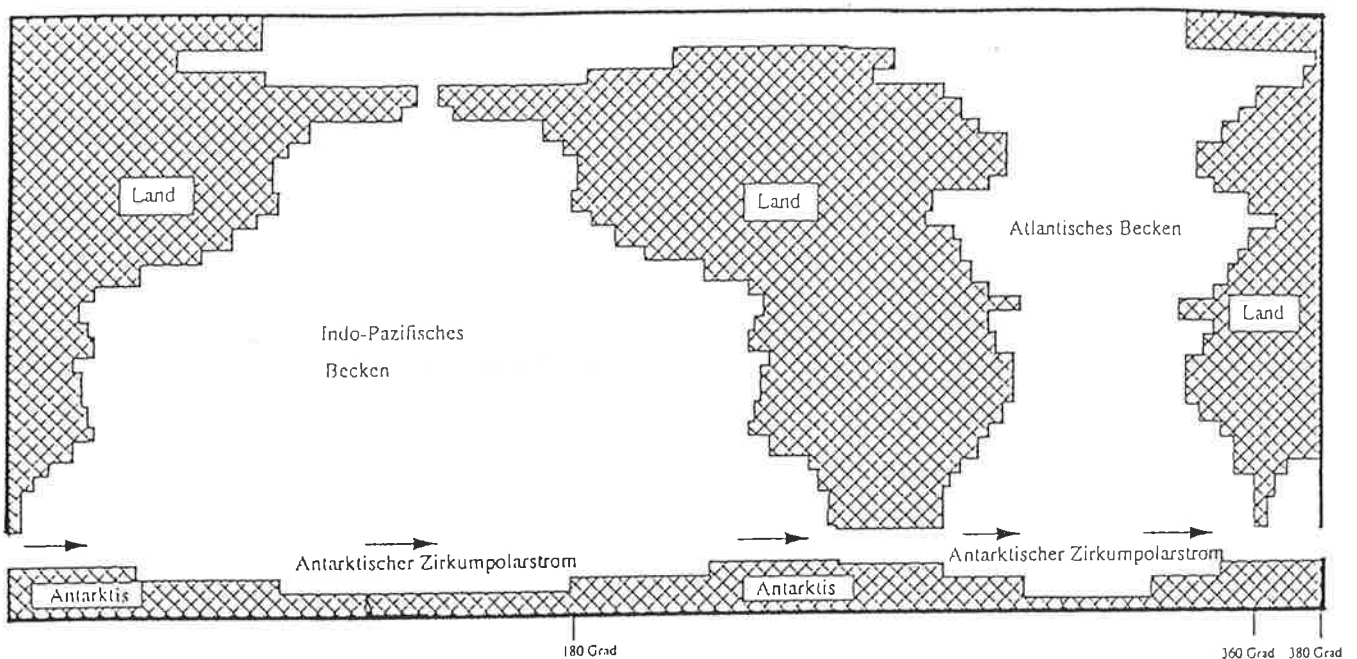


Abbildung 3.4: Geometrie der Ozeanbecken des zonal integrierten Kohlenstoffzirkulationsmodells. Die beiden Ozeanbecken, Atlantik und Indo-Pazifik, sind in meridionaler Richtung in je 36 Gitterboxen unterteilt. Aus : [Weber, 1996].

Der Gasaustausch zwischen Ozean und Atmosphäre wird für  $^{16}\text{O}$  und für  $^{18}\text{O}$  separat berechnet, da die beiden Sauerstoffisotope verschiedene Löslichkeiten in Ozeanwasser haben (siehe 2.2.).

Über den Gasaustausch gelangt einerseits Sauerstoff mit dem  $\delta^{18}\text{O}_{\text{O}_2}$ -Wert des Ozeans in die Atmosphäre, andererseits der atmosphärische Sauerstoff mit dem  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ -Wert in den Ozean. Der Austausch wird im Modell in jedem Zeitschritt berechnet.  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  wird mit einem beliebigen Startwert (hier 23‰) initialisiert. Aus den Modellrechnungen ergibt sich im dynamischen Gleichgewicht ein neuer Wert für  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ . Er gibt die Größe des ozeanischen Dole-Effektes an.

Der Kreislauf von photosynthetischer Produktion und respiratorischem Abbau von organischem Material in den oberen Ozeanschichten (siehe 2.4.5.) wird im Modell nicht simuliert. Man benötigt aber für die Berechnung der Verteilung der Sauerstoffisotope in der Atmosphäre die jahreszeitlichen Schwankungen der Raten von Photosynthese und oberer Respiration. Sie wurden daher mit einer Version des HAMOCC-Modells mit implementiertem Planktonmodell bestimmt, das den biologischen Kreislauf im oberen Ozean beinhaltet [Kurz, 1993].

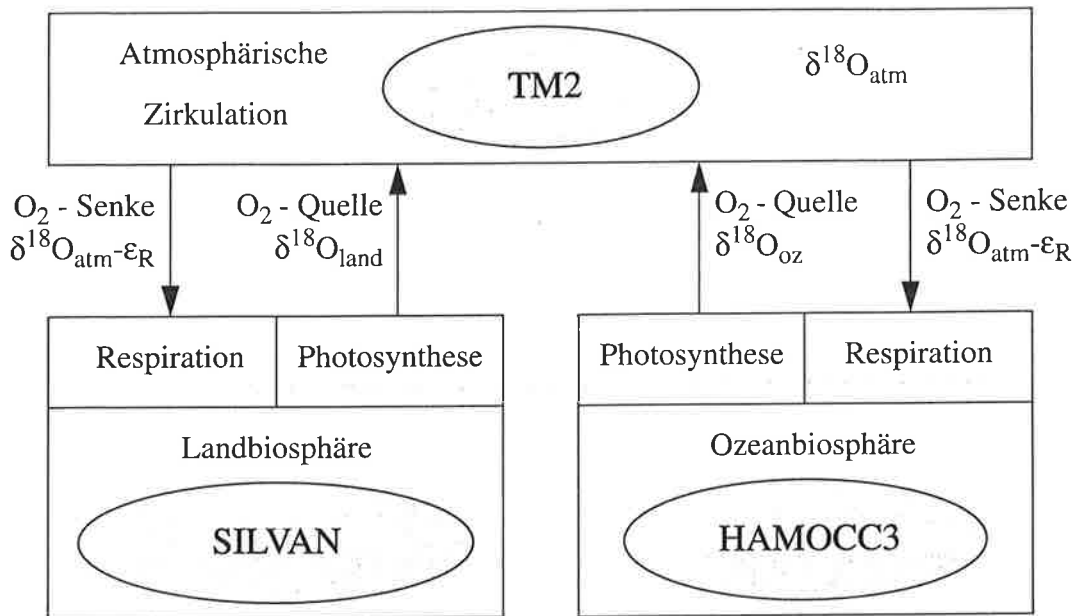


Abbildung 3.5: Übersicht über die Quellen und Senken von O<sub>2</sub> in Land- und Ozeanbiosphäre, deren δ<sup>18</sup>O-Werte in die Berechnung der Verteilung der Sauerstoffisotope mit dem Transportmodell eingehen.

## 3.2. Sauerstoffverteilung in der Luft

Abb. 3.5 zeigt in Bezug auf die Atmosphäre schematisch die O<sub>2</sub>-Quellen, d.h. durch die Photosynthese freigesetztes O<sub>2</sub>, und die O<sub>2</sub>-Senken, d.h. bei der Atmung entnommenes O<sub>2</sub>, mit ihren jeweiligen δ<sup>18</sup>O-Werten (siehe 2.4.2.). Die Verteilung und die Stärke dieser Quellen und Senken werden mit den bereits besprochenen Modellen SILVAN und HAMOCC3 (mit Plankton) bestimmt. Sie dienen als Ausgangsbasis für die Berechnung der Verteilung der Sauerstoffisotope in der Luft mit dem Transportmodell TM2.

### 3.2.1. Das Transportmodell der Atmosphäre

TM2 ist ein 3-dimensionales atmosphärisches Transportmodell [Heimann, 1995]. Es löst die Kontinuitätsgleichung für eine beliebige Anzahl von Tracern (Spurenstoffen) auf einem globalen Gitter. Die Kontinuitätsgleichung für einen Tracer lautet :

$$\frac{d}{dt}(\rho(x, t) \cdot \chi(x, t)) = Q(x, t) \quad (3.4)$$

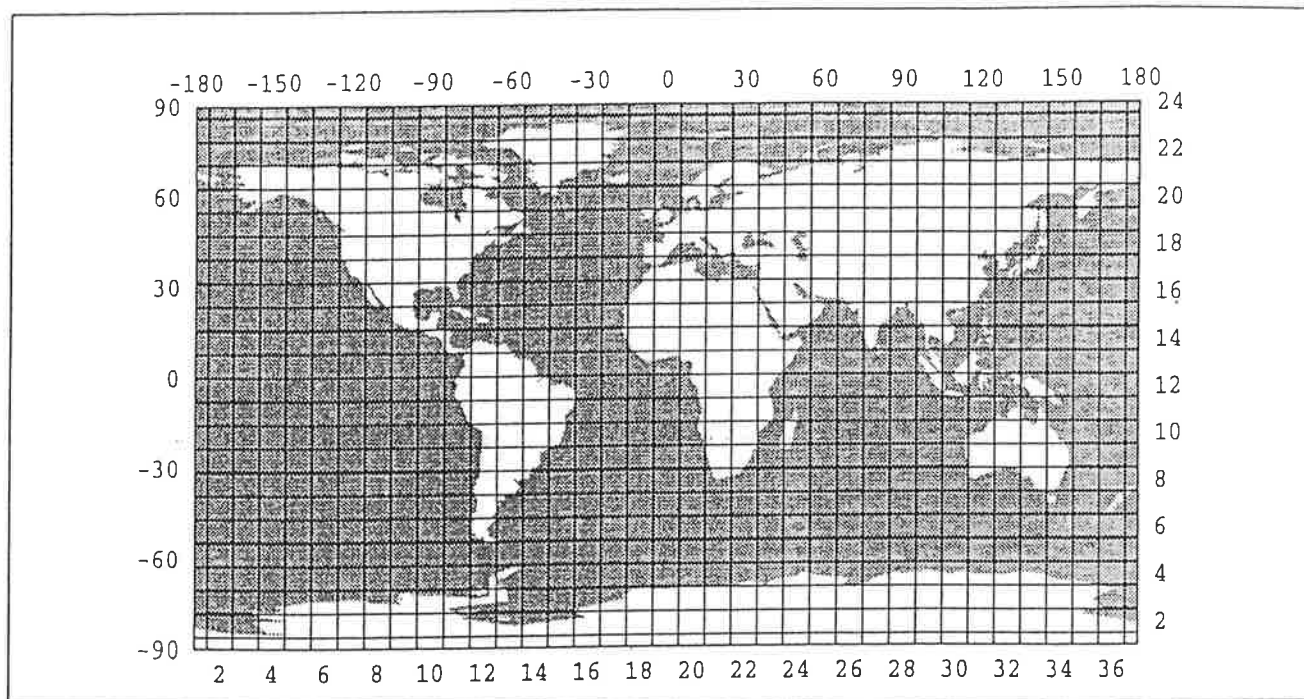


Abbildung 3.6: Das horizontale Gitter der "coarse grid" Version des atmosphärischen Transportmodelles TM2. Die Zahlen an der linken und an der oberen Leiste repräsentieren geographische Breite und Länge in Grad, die Zahlen an der rechten und an der unteren Leiste die entsprechenden Indizes der Zellen. Aus : [Heimann, 1995].

Dabei bezeichnet  $\chi$  das Tracermischungsverhältnis (Tracerkonzentration),  $\rho$  die Luftdichte und  $Q$  die Quelle bzw. Senke des Tracers. Alle Parameter sind vom Ort  $x$  und der Zeit  $t$  abhängig. Im Zeitableitungsoperator  $d/dt$  sind die verschiedenen Transportprozesse des Modells enthalten.

Die horizontale Auflösung des TM2 beträgt in der "coarse grid"-Version etwa  $8^\circ \times 10^\circ$ , wie in Abbildung 3.6 veranschaulicht wird. Das entspricht 24 Gitterzellen in zonaler Richtung und 36 in meridionaler. Es gibt 9 vertikale Schichten, die insgesamt 30 km Höhe umspannen. Der Zeitschritt beträgt 4 Stunden.

In jedem Zeitschritt berechnet das Modell die Veränderungen der Tracerkonzentration durch Quellen und Senken und die Transportprozesse. Der Transport eines Tracers durch die Bewegung der Luftmassen wird im Modell unterteilt in den advektiven Teil, der auf dem 3-dimensionalen Gitter aufgelöst wird, und in die subskaligen Prozesse, die sich auf Skalen unterhalb der Gitterauflösung abspielen. Diese werden im Modell durch eine geeignete Parametrisierung beschrieben. Dazu gehören der Transport durch konvektive Wolken (Kumuluswolken) und die vertikale Diffusion.

Das Modell wird durch zeitabhängige 3-dimensionale Felder meteorologischer Daten (z.B. Windgeschwindigkeit, Lufttemperatur, relative Luftfeuchtigkeit) angetrieben.

Diese Felder werden aus meteorologischen Analysen des ECMWF (European Center for Medium Range Weather Forecast) des Jahres 1987 gewonnen. Das Transportmodell wird mit einer atmosphärischen Konzentration des Tracers von Null initialisiert. Dem Modell werden 4 Jahre lang dieselben monatlichen Flüsse und meteorologischen Felder zugrundegelegt. Als Ergebnis der Simulation wird die atmosphärische Tracerverteilung des vierten Jahres ausgegeben.

Die Simulation von Isotopenverteilungen in der Atmosphäre mit dem TM2-Modell ist für das  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Verhältnis von  $\text{CO}_2$  von Ciais et al. [1996b] und für das  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Verhältnis von Methan ( $\text{CH}_4$ ) von Hein et al. [1997] beschrieben. Die verwendete Methode soll hier kurz skizziert werden.

Die Kontinuitätsgleichung (3.4) für das  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Isotopenverhältnis hat die Form :

$$T[\rho(x, t) \cdot \chi_M(x, t) \cdot R(x, t)] = \sum_{j=1}^n Q_j(x, t) \cdot R_j \quad (3.5)$$

Hier steht  $\rho$  für die Luftdichte,  $\chi_M$  für das vom Modell simulierte Sauerstoffmischungsverhältnis,  $R$  für das Isotopenverhältnis der Luft und  $Q_j$  für die Sauerstoffquellen, alle in Abhängigkeit von der dreidimensionalen räumlichen Koordinate  $x$  und der Zeit  $t$ . Der Index  $j$  läuft über alle  $n$  Sauerstoffquellen  $Q_j$ , die jeweils ein Isotopenverhältnis von  $R_j$  in die Atmosphäre tragen. Der Operator  $T$  beschreibt alle Transportprozesse des Modells.

Wird von (3.5) die Kontinuitätsgleichung, multipliziert mit einem beliebigen Referenzwert  $R_{\text{ref}}$  für das Isotopenverhältnis, abgezogen, so erhält man :

$$T[\rho(x, t) \chi_M(x, t) (R(x, t) - R_{\text{ref}})] = \sum_{j=1}^n Q_j(x, t) (R_j - R_{\text{ref}}) \quad (3.6)$$

Man geht zur  $\delta$ -Notation über mit :

$$\begin{aligned} R(x, t) &= (1 - \delta(x, t)) \cdot R_{\text{SMOW}} , \\ R_{\text{ref}} &= (1 - \delta_{\text{ref}}) \cdot R_{\text{SMOW}} , \\ R_j &= (1 - \delta_j) \cdot R_{\text{SMOW}} . \end{aligned}$$

Als Referenzwert benutzt man das mittlere Isotopenverhältnis von Sauerstoff in der Atmosphäre,  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  oder kurz  $\delta_{\text{atm}}$  (der Dole-Effekt im Modell). Damit :

$$T[\rho(x, t) \chi_M(x, t) (\delta(x, t) - \delta_{\text{atm}})] = \sum_{j=1}^n Q_j(x, t) (\delta_j - \delta_{\text{atm}}) \quad (3.7)$$

$\chi_M(x,t)$  kann durch  $\chi_{atm}$  ersetzt und auf die andere Seite gebracht werden, denn die Abweichungen von der mittleren atmosphärischen Konzentration (23.14 %) sind für Sauerstoff nur sehr gering [Keeling und Shertz, 1992]. Schließlich ergibt sich :

$$T[\rho(x,t) (\delta(x,t) - \delta_{atm})] = \sum_{j=1}^n \frac{(\delta_j - \delta_{atm})}{\chi_{atm}} Q_j(x,t) \quad (3.8)$$

Das ist die Gleichung, die im Transportmodell gelöst wird. Die monatlichen Flüsse von Sauerstoff werden auf das Modellgitter interpoliert und stellen die Quellen  $Q_j(x,t)$  dar. Senken werden als negative Quellen angegeben. Bei der Interpolation muß darauf geachtet werden, daß die Gesamtmenge an Sauerstoff, die in die Atmosphäre gelangt, bei der Umwandlung erhalten bleibt.

Die Quellen  $Q_j$  werden jeweils mit  $(\delta_j - \delta_{atm})$  multipliziert. Das gibt die Abweichung der Isotopenzusammensetzung des Sauerstoffes dieser Quelle vom atmosphärischen Mittelwert an. Dementsprechend berechnet das Modell den Isotopengehalt des Sauerstoffes in der Luft,  $\delta(x,t)$ , in Abweichung von  $\delta_{atm}$ . Durch Addition des Mittelwertes kann man anschließend die Verteilung des  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Verhältnisses in der Atmosphäre angeben.



## 4. Ergebnisse und Diskussion

Kapitel 4.1 beschäftigt sich mit der Bilanzierung des O<sub>2</sub>-Umsatzes und der Berechnung des Dole-Effektes aus dem terrestrischen und dem ozeanischen Anteil, Kapitel 4.2 mit der Simulation der <sup>18</sup>O-Verteilung in der Atmosphäre. Die Berechnungen und Simulationen fanden auf der Basis von monatlichen Mittelwerten auf einem globalen Gitter statt.

### 4.1. Globale Bilanzierung des Sauerstoffaustausches

#### Terrestrischer Anteil:

Die Simulation mit dem ECHAM3-Modell mit integrierten Wasserisotopen wurde über 5 Jahre ausgeführt. Jeder Monat wurde anschließend über die 5 Jahre gemittelt. Als Randbedingungen wurden dem Modell die Temperaturen der Ozeanoberfläche aus Beobachtungen vorgegeben. Die sich aus dem Modell ergebenden Klimaparameter (z.B. Niederschlag, Temperatur, Temperaturamplitude, Wolkenbedeckung) wurden als Eingangsgrößen im SILVAN-Modell verwendet. Aus der Temperaturamplitude, d.h. der Differenz zwischen der höchsten und der tiefsten Temperatur eines Monats, wurde im SILVAN ein Tagesgang in der Temperatur erzeugt, der ein Maximum während des Tages und ein Minimum während der Nacht aufweist.

Der Isotopengehalt des Blattwassers wurde gemäß Gleichung (3.1) berechnet. Dazu wurden die Temperatur, die relative Feuchtigkeit der bodennahen Luftschicht, den Isotopengehalt des Grundwassers und den Isotopengehalt des Wasserdampfes der bodennahen Atmosphärenschicht benötigt. Auf den folgenden Seiten sind die Jahresmittelwerte der für die Berechnung benutzten Eingangsgrößen abgebildet. Dabei sind die  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte immer als Abweichungen von  $R_{\text{SMOW}}$  in ‰ angegeben.

Abb. 4.1 zeigt die simulierte isotopische Zusammensetzung des Grundwassers, Abb. 4.2 die des Wasserdampfes. Da das Grundwasser aus dem Niederschlag gebildet wird, und seine isotopische Zusammensetzung den Isotopengehalt des Niederschlages, über einen längeren Zeitraum integriert, widerspiegelt, wird der  $\delta^{18}\text{O}$ -Wert des Niederschlages in Abb. 4.3 gezeigt, obwohl diese Größe nicht direkt in die Berechnungen eingeht. Diese Darstellung bietet den zusätzlichen Vorteil, die Resultate der Simulation mit Beobachtungen vergleichen zu können. Für die  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des Grundwassers oder des Wasserdampfes existieren nur vereinzelt Messungen. Deswegen sind in Abbildung 4.4 die Jahresmittelwerte der beobachteten  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte im Niederschlag hinzugefügt (nach Messungen der IAEA, siehe [Jouzel et al., 1987] und Quellenangaben dort).

### Jahresmittel: d180 im Grundwasser in Promille

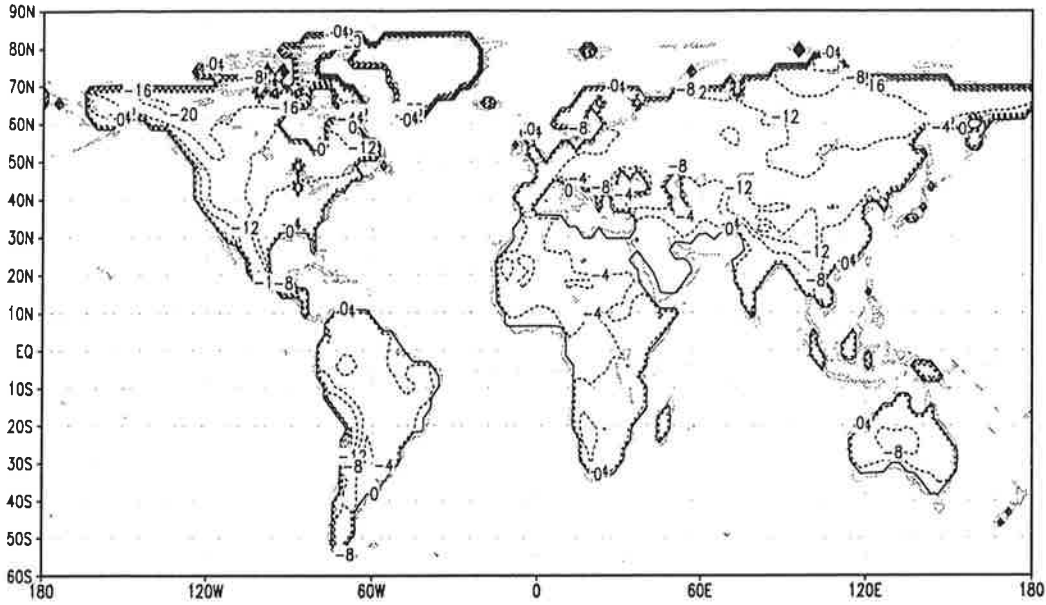


Abbildung 4.1: Jahresmittel der  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte im Grundwasser in ‰ aus der ECHAM-T42-Simulation.

### Jahresmittel: d180 im Wasserdampf in Promille

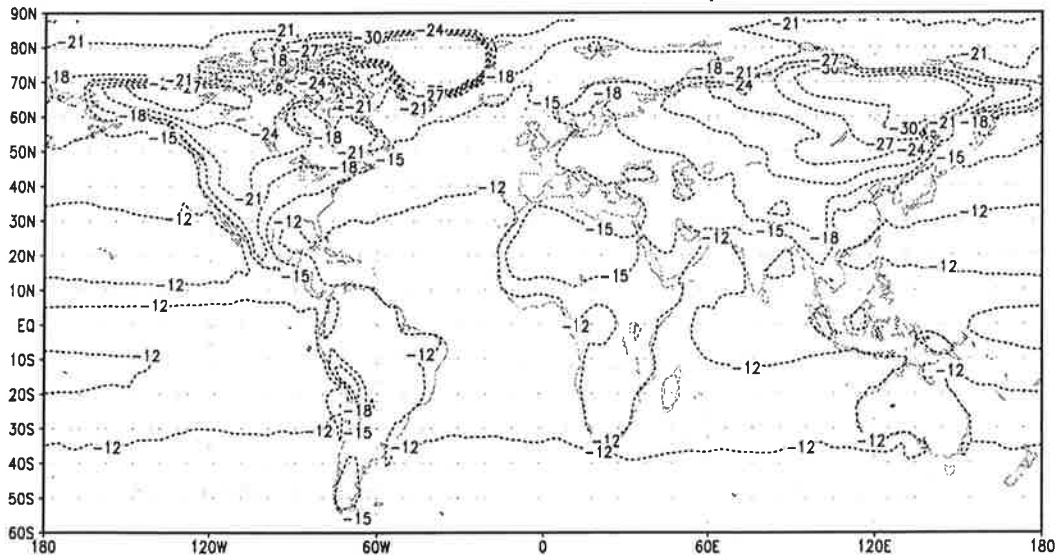


Abbildung 4.2: Jahresmittel der  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte im Wasserdampf in ‰ in der untersten Luftschicht (1000 hPa) aus der ECHAM-T42-Simulation.



Jahresmittel: d18O im Niederschlag (promille)

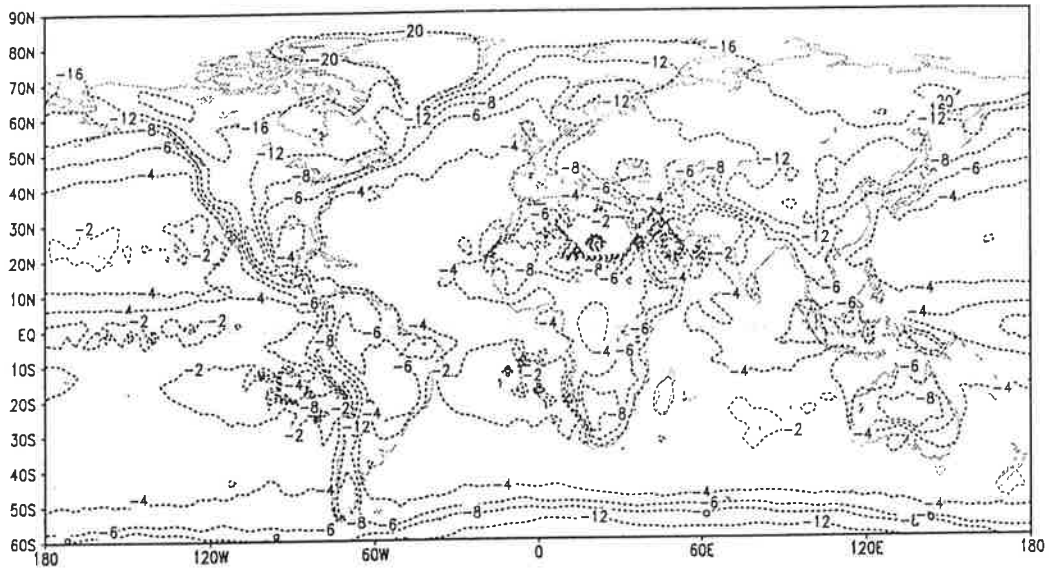


Abbildung 4.3: Jahresmittel der  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte im Niederschlag in ‰ aus der ECHAM-T42-Simulation.

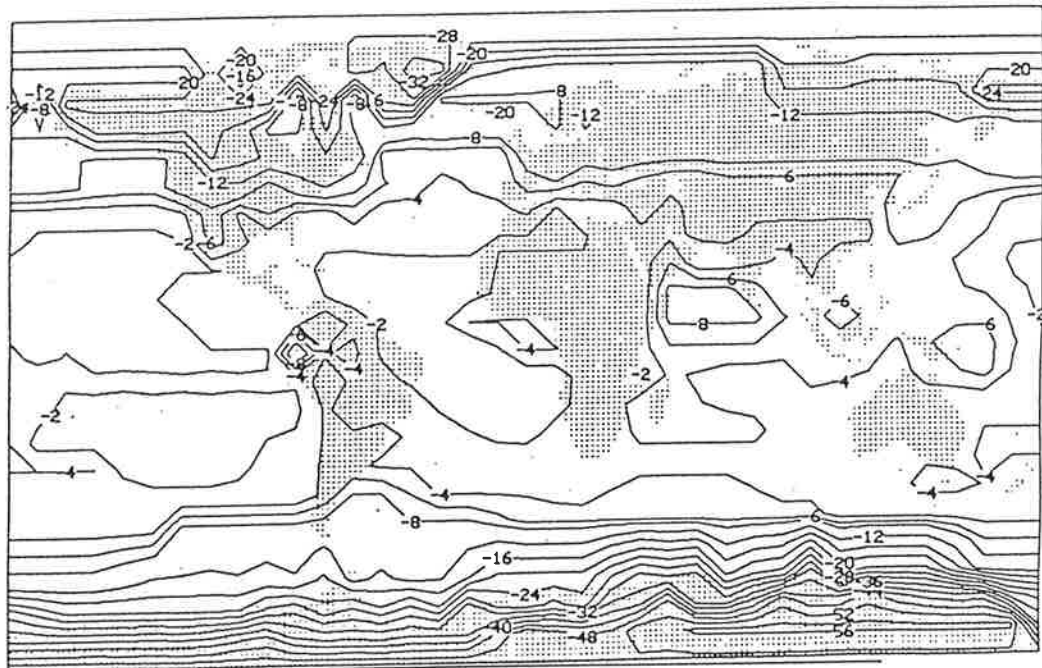


Abbildung 4.4: Jahresmittel der beobachteten  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte im Niederschlag in ‰, aus: [Jouzel et al., 1987].

### Jahresmittel: d180 im Blattwasser in Promille

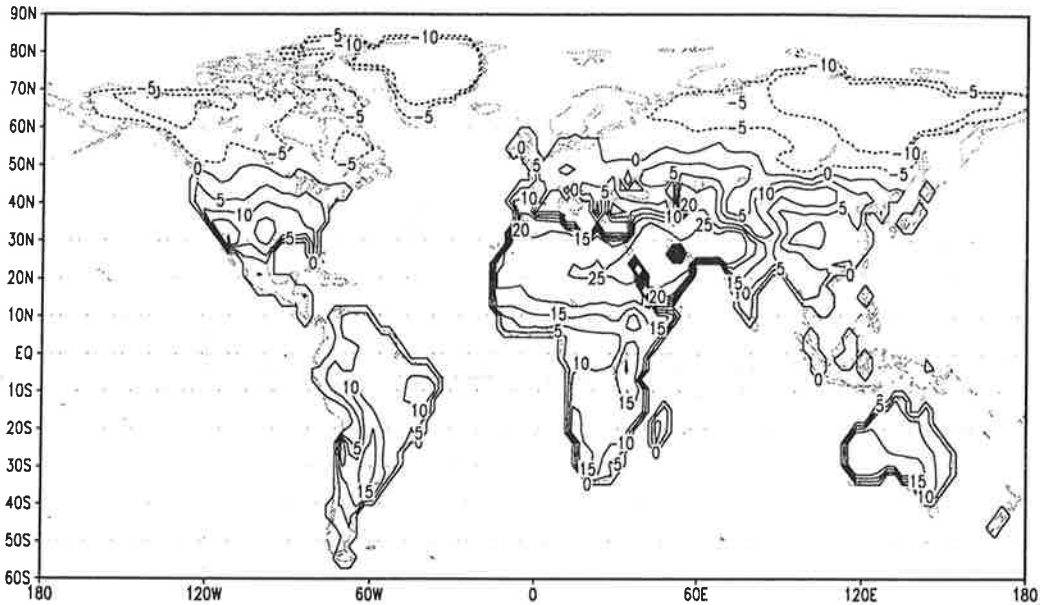


Abbildung 4.5: Jahresmittel der berechneten  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte im Blattwasser in ‰.

Ein Vergleich der beiden Abbildungen 4.3 und 4.4 zeigt, daß durch die Simulation die großräumigen Strukturen der  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte im Niederschlag gut wiedergegeben werden. Der Niederschlag ist jedoch an einigen Stellen zu stark an  $^{18}\text{O}$  angereichert, wie z.B. über Nordafrika oder Australien (Trockengebiete). Diese Tendenz überträgt sich in abgeschwächter Form auch ins Grundwasser. Auf den Dole-Effekt wirkt sich der Fehler kaum aus, da in Trockengebieten die  $\text{O}_2$ -Produktivität nur gering ist. Für eine ausführliche Erörterung der Resultate dieser Simulation sei auf [Hoffmann, 1995] verwiesen.

Abbildung 4.5 zeigt die Jahresmittel der  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des Blattwassers, die entsprechend Gleichung (3.1) berechnet wurden. Wegen der besseren Anschaulichkeit wird diese Gleichung hier nochmals in der  $\delta$ -Notation wiedergegeben :

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{blatt}} = \varepsilon_{L-V} + (1 - h) \cdot \left( \delta^{18}\text{O}_{\text{grw}} - \varepsilon_{\text{kin}} \right) + h \cdot \delta^{18}\text{O}_{\text{vap}} \quad (4.1)$$

Wie man anhand dieser Gleichung erkennen kann, ist das Blattwasser isotopisch stets um den Betrag der Gleichgewichtsfractionierung, die beim Phasenübergang des Wassers auftritt, gegenüber dem Grundwasser oder dem Wasserdampf angereichert. Der Fraktionierungskoeffizient  $\varepsilon_{L-V}$  ist von der Temperatur abhängig (ca. 9‰ bei 25°C).

Die relative Luftfeuchtigkeit ist der wichtigste Parameter für den Grad der Anreicherung von  $^{18}\text{O}$  im Blattwasser. Bei der Analyse von Gleichung (4.1) lassen sich zwei Fälle unterscheiden:

- Fall 1: relative Luftfeuchtigkeit  $\rightarrow 0\%$  ( $h \rightarrow 0$ ). In diesem Fall kann man den dritten Term von (4.1) gegenüber dem zweiten vernachlässigen. Je niedriger die relative Luftfeuchtigkeit ist, desto mehr Wasser verdunstet aus den Stomata bei der Pflanzentranspiration. Das verlorene Wasser ersetzt die Pflanze, indem sie über die Wurzeln Wasser aus dem Boden aufnimmt. Dabei kann im Laufe eines Tages bis zu zehnmal mehr Wasser durch die Pflanze transportiert und verdunstet werden, als sie insgesamt enthält. Da die Transpiration mit einer kinetischen Fraktionierung verbunden ist, wird das Blattwasser gegenüber dem Grundwasser isotopisch angereichert. Entscheidend für den Grad der Anreicherung ist die Stärke der kinetischen Fraktionierung. Der Fraktionierungskoeffizient  $\epsilon_{\text{kin}}$  wurde mit einem global konstanten Wert von  $-26.3\%$  benutzt. Die Fraktionierung ist bei molekularer Diffusion ( $-28.5\%$ , [Merlivat, 1978]) größer als bei turbulenter Diffusion und hängt von der Windgeschwindigkeit ab. Sie kann außerdem je nach Spezies verschieden sein (siehe Abbildung 4.6 rechts). Daher ist dieser Wert mit einer großen Unsicherheit behaftet. Aus dem Koeffizienten der kinetischen Fraktionierung ergibt sich, daß die bei  $0\%$  relativer Luftfeuchtigkeit auftretende maximale Anreicherung von  $^{18}\text{O}$  im Blattwasser  $26.3\%$  ( $+ \text{ca. } 9\%$  aus  $\epsilon_{\text{L-V}}$ ) gegenüber dem Grundwasser beträgt.
- Fall 2: relative Luftfeuchtigkeit  $\rightarrow 100\%$  ( $h \rightarrow 1$ ). Bei einer hohen relativen Luftfeuchtigkeit tauschen die Blätter Wasser mit dem Wasserdampf der sie umgebenden Luft aus. Daraus resultiert ein isotopisches Gleichgewicht zwischen Blattwasser und Wasserdampf. Der Isotopengehalt des Blattwassers wird von der isotopischen Zusammensetzung des Wasserdampfes bestimmt. Damit wird der zweite Term von (4.1) gegenüber dem dritten Term vernachlässigbar klein. Im globalen Mittel ist der  $\delta^{18}\text{O}$ -Wert des Wasserdampfes etwa  $10\%$  niedriger als der  $\delta^{18}\text{O}$ -Wert des Grundwassers.

Diese Betrachtungen legen nahe, bei der Analyse der Eingangsparameter für die Berechnung des Isotopengehaltes im Blattwasser besonderes Augenmerk auf die relative Luftfeuchtigkeit zu legen. Dabei muß gleichzeitig auch die Temperatur berücksichtigt werden. Bei steigender Temperatur kann die Luft mehr Wasserdampf aufnehmen, dementsprechend sinkt ihre relative Feuchtigkeit. Über diesen Zusammenhang wirken sich Temperaturänderungen viel stärker aus als über die Abhängigkeit der Phasenübergangsfractionierung  $\alpha_{\text{L-V}}$  von der Temperatur ( $0.07\%$  /  $^{\circ}\text{C}$ ).

Die Verwendung von Monatsmittelwerten bei der Berechnung des Isotopengehaltes im Blattwasser birgt hier ein Problem. Sowohl die Temperatur als auch die relative Luftfeuchtigkeit der bodennahen Atmosphäre sind nicht repräsentativ für die Bedingungen während des Tages, denn sie sind über den Tagesgang (Tages- und Nachtwerte) gemittelt. Die isotopische Zusammensetzung des Blattwassers wird aber durch die nur tagsüber stattfindende Photosynthese in die Atmosphäre getragen. Aus diesem Grunde wurde die Temperaturamplitude in die Berechnung einbezogen. Damit ist es möglich, diesen Effekt abzuschätzen und von Monats- auf Tagesmittelwerte überzugehen.

Die Temperaturamplitude kennzeichnet, wie eingangs erwähnt, die Differenz zwischen maximaler und minimaler Temperatur. Es ist anzunehmen, daß der Monatsmittelwert etwa auf der Hälfte zwischen beiden liegt. Deswegen wurde zum Monatsmittelwert ein Viertel der Amplitude addiert, um eine Abschätzung des Tagesmittelwertes zu erhalten. Abbildung 4.6 dient zur Rechtfertigung der angewandten Methode. Dargestellt sind der Tagesgang von Temperatur, Luftfeuchtigkeit (links) und  $\delta^{18}\text{O}$ -Werten im Blattwasser verschiedener Bäume (rechts) [Förstel, 1978]. Die  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte ändern sich offensichtlich invers zur relativen Luftfeuchtigkeit. Der Tagesmittelwert beträgt etwa  $14^\circ\text{C}$ , und die Temperatur weist eine Amplitude von etwa  $18^\circ\text{C}$  auf (von  $5^\circ\text{C}$  bis  $23^\circ\text{C}$ ). Addiert man zum Mittelwert ein Viertel der Amplitude, also  $4.5^\circ\text{C}$ , ergibt sich ein Wert von  $18.5^\circ\text{C}$ , der sicherlich die Tagesbedingungen weit besser charakterisiert als der Mittelwert.

In der Abbildung 4.7 sind die Jahresmittelwerte der im Modell simulierten Temperaturamplitude dargestellt. Die beschriebene Korrektur wirkt sich umso stärker aus, je größer die Temperaturamplitude ist. Das hängt hauptsächlich davon ab, ob das Klima maritim oder kontinental beeinflusst ist. Maritime Klimate haben ausgeglichene Temperaturen als kontinentale, also eine kleinere Temperaturamplitude. In den subtropischen Regionen gibt es besonders starke Schwankungen zwischen Tages- und Nachttemperaturen (Tageszeitenklima). Vor allem in Afrika wird dies durch die Simulation gut wiedergegeben.

Mit den monatlichen Werten der Temperaturamplitude wurden die Monatsmittelwerte der Temperatur korrigiert. Dadurch erhöhte sich die globale mittlere Temperatur um etwa  $2^\circ\text{C}$ . Mit der veränderten Temperatur wurde die relative Luftfeuchtigkeit neu berechnet. Gegenüber dem unkorrigierten Wert liegt sie nun global um durchschnittlich 5% niedriger. Abbildung 4.8 zeigt, wie sich die zonal, d.h. entlang der Breitenkreise gemittelten Werte von Temperatur und Luftfeuchtigkeit durch die Korrektur geändert haben. Dabei sind die unkorrigierten Werte durch einen Stern gekennzeichnet.

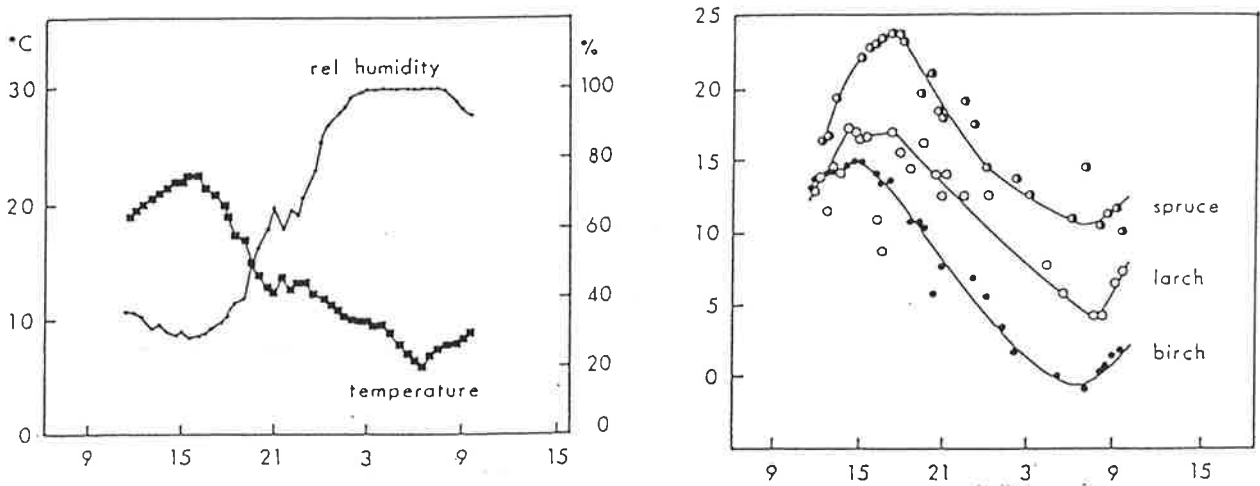


Abbildung 4.6: Beobachteter Tagesgang : (links) von Temperatur [ $^\circ\text{C}$ ] und relativer Luftfeuchtigkeit [%] und (rechts) vom  $\delta^{18}\text{O}$  [‰] des Blattwassers von 3 verschiedenen Bäumen in einem Wald in Jülich, gegenüber der Tageszeit aufgetragen. Aus: [Förstel, 1978].

### Jahresmittel: Temperaturamplitude (Celsius)

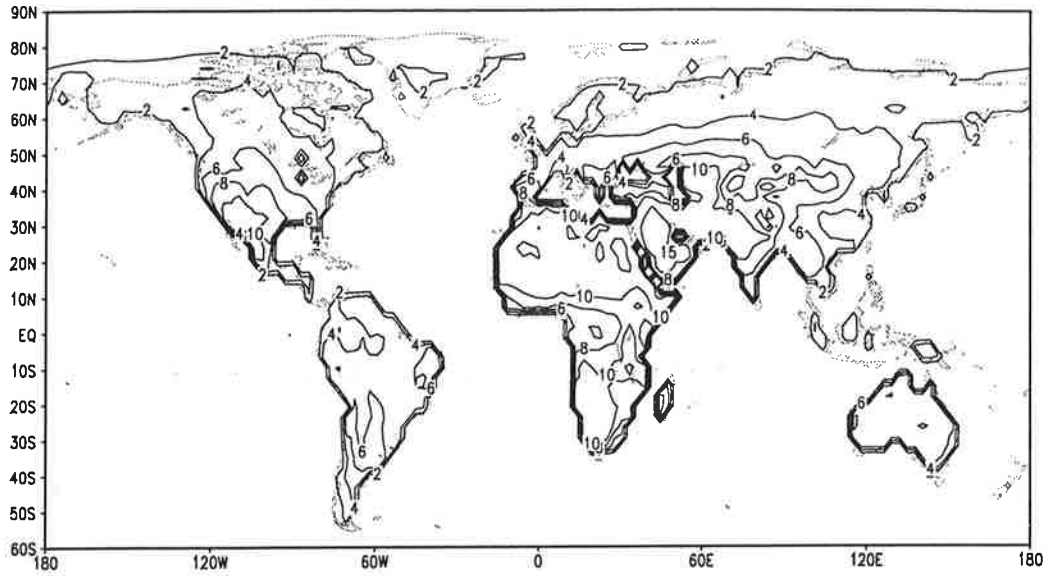


Abbildung 4.7: Jahresmittelwerte der Temperaturamplitude in °C aus der ECHAM-T42-Simulation.

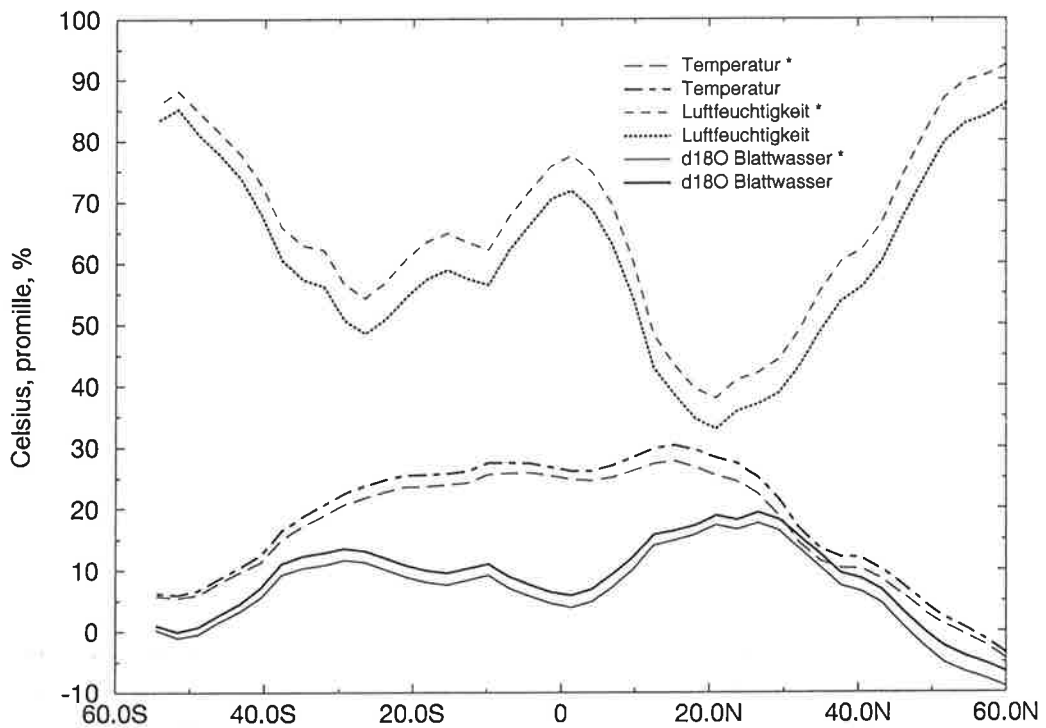


Abbildung 4.8: Zonal gemittelte Werte der Temperatur [°C], der relativen Luftfeuchtigkeit [%] vor (\*) und nach der Korrektur mit der Temperaturamplitude, alle aus der ECHAM-T42-Simulation, sowie die mit unkorrigierten (\*) und korrigierten Werten berechneten  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des Blattwassers.

Jahresmittel: relative Luftfeuchtigkeit in %

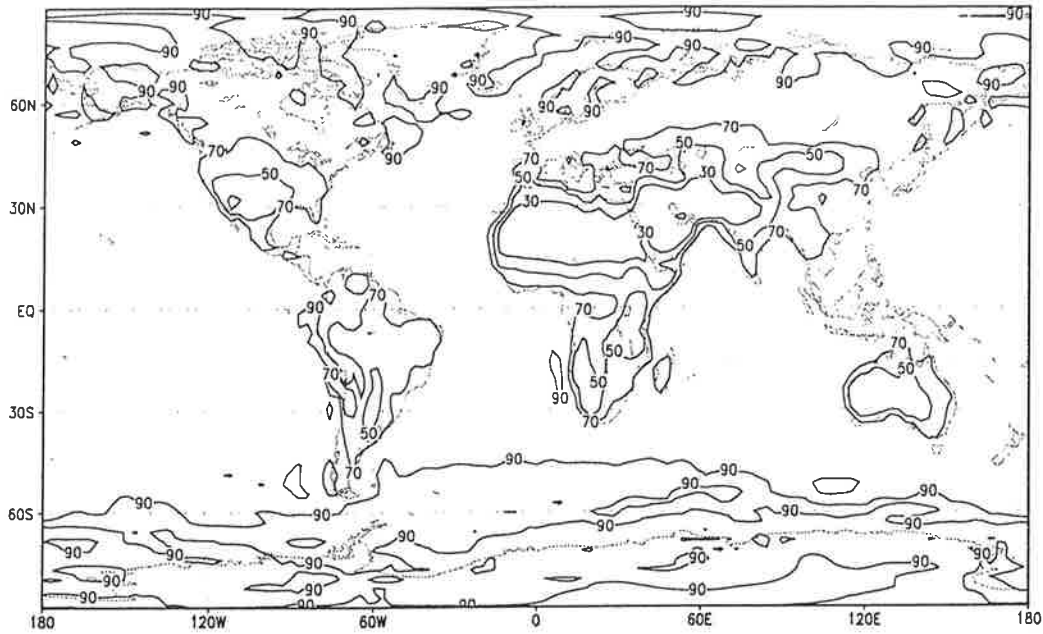


Abbildung 4.9: Jahresmittel der relativen Luftfeuchtigkeit in % in der untersten Atmosphärenschicht (1000 hPa), mit der Temperaturamplitude korrigiert, beide aus der ECHAM-T42-Simulation.

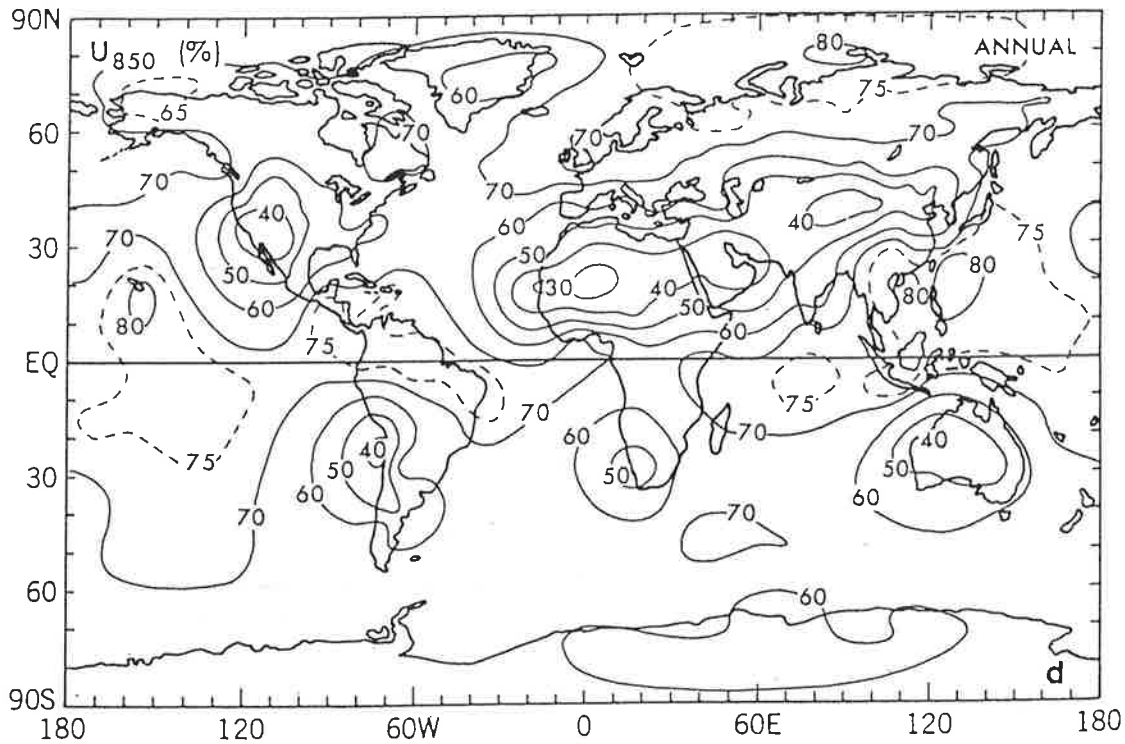


Abbildung 4.10: Jahresmittel der beobachteten relativen Luftfeuchtigkeit in % in einer Höhe von etwa 1000 m in der Atmosphäre (850 hPa). Aus: [Peixoto und Oort, 1992].

In Abb. 4.9 sind die Jahresmittelwerte der simulierten relativen Feuchte in der untersten Luftschicht dargestellt, die sich nach der Korrektur ergeben haben. Zum Vergleich zeigt Abb. 4.10 Jahresmittelwerte der beobachteten relativen Luftfeuchtigkeit aus Peixoto und Oort [1992]. Da es sich dabei um Meßwerte aus 1000 m Höhe handelt, ist dem Vergleich vor allem zu entnehmen, daß die wesentliche Struktur der Feuchteverteilung gut simuliert wird. Die Simulation erzeugt meist höhere Luftfeuchtigkeiten, als beobachtet werden. Dennoch erkennt man Übereinstimmungen in den Abbildungen. Beispielsweise ist die geringe relative Feuchtigkeit der Luft über Nordafrika gut wiedergegeben.

Der Isotopengehalt des Blattwassers wurde mit unkorrigierten und mit korrigierten Werten berechnet. Abb. 4.5 zeigt die Jahresmittel der  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte im Blattwasser nach der Korrektur. Abb. 4.8 veranschaulicht, daß sich durch die Korrektur die zonalen Mittelwerte des  $\delta^{18}\text{O}$  im Blattwasser gegenüber der unkorrigierten Rechnung fast gleichmäßig um etwa 2‰ erhöhen. Nach der Korrektur beträgt die Anreicherung von  $^{18}\text{O}$  im Blattwasser im globalen Mittel 5.2‰ gegenüber  $R_{\text{SMOW}}$ .

Je mehr Photosynthese eine Pflanze betreibt, desto mehr  $\text{O}_2$  setzt sie frei und desto stärker wird der  $\delta^{18}\text{O}$ -Wert ihres Blattwassers in die Atmosphäre getragen. Deswegen muß der  $\delta^{18}\text{O}$ -Wert des Blattwassers jeweils mit dem  $\text{O}_2$ -Fluß der Photosynthese gewichtet werden. Zur Verdeutlichung werden in Abb. 4.11 die beiden Größen in zonal gemittelter Form nebeneinandergestellt. Die Abbildung läßt erkennen, daß der meiste Sauerstoff in Äquatornähe mit relativ schwach angereichertem Blattwasser produziert wird, während das am stärksten angereicherte Blattwasser zwischen 20 und 30°N auftritt, wo nur wenig Sauerstoff produziert wird.

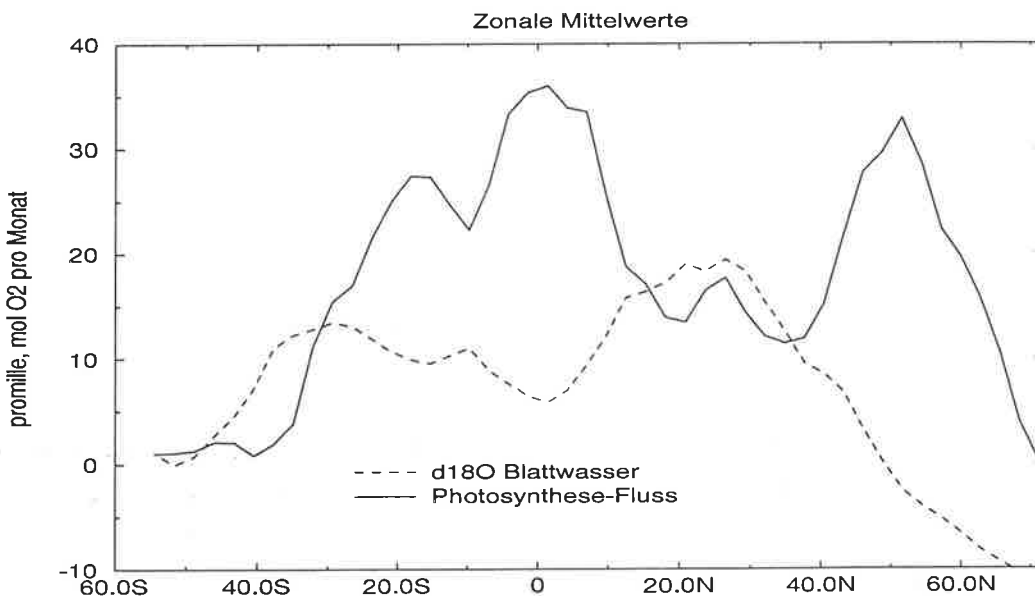


Abbildung 4.11: Zonal gemittelte Werte des berechneten  $\delta^{18}\text{O}$  im Blattwasser [‰] und für die von SILVAN simulierte  $\text{O}_2$ -Produktion durch die Photosynthese [mol  $\text{O}_2$  / Monat].

Abbildung 4.12 zeigt Jahresmittelwerte des simulierten Sauerstoffaustausches mit der Landbiosphäre. Es ist nur der Photosynthese-O<sub>2</sub>-Fluß dargestellt, da die Jahresmittelwerte des Respirations-O<sub>2</sub>-Flusses mit denen der Photosynthese nahezu identisch sind. Der Photosynthesefluß gibt an, wieviel Sauerstoff (in Mol O<sub>2</sub>) in einem Gitterelement der Landoberfläche pro m<sup>2</sup> und Monat im jährlichen Mittel mit der Atmosphäre ausgetauscht wird. Der globale Fluß beträgt etwa 10<sup>15</sup> Mol O<sub>2</sub> pro Monat.

In Abbildung 4.13 sind die Jahresmittelwerte des simulierten δ<sup>18</sup>O-Wertes dargestellt, den der O<sub>2</sub>-Fluß von Photosynthese und Respiration in einem Gitterelement hat. Zusammen mit dem Respirationsfluß verändert der Photosynthesefluß die isotopische Zusammensetzung des atmosphärischen Sauerstoffes. Der ausgetauschte Sauerstoff ist durch einen δ<sup>18</sup>O-Wert charakterisiert, der sich aus dem δ<sup>18</sup>O-Wert des Blattwassers bei der Photosynthese und dem δ<sup>18</sup>O-Wert der kinetischen Fraktionierung bei der Respiration zusammensetzt.

Aus der Kombination der beiden Abbildungen wird ersichtlich, daß in Nordafrika und im vorderen Orient der δ<sup>18</sup>O-Wert mit 40-50‰ am höchsten, aber gleichzeitig der O<sub>2</sub>-Fluß vernachlässigbar klein ist. Die global niedrigsten δ<sup>18</sup>O-Werte von 10-15‰ finden sich in Sibirien und in Kanada, wo die O<sub>2</sub>-Flüsse ebenfalls sehr klein sind. In den Gegenden mit hoher O<sub>2</sub>-Produktion, wie im tropischen Afrika, Mittel- und Südamerika, liegen die δ<sup>18</sup>O-Werte meist bei 25-30‰.

Für die Fraktionierung der Respiration in der Landbiosphäre wurde ein global einheitlicher Koeffizient von ε<sub>L</sub> = 20‰ angenommen. Dieser Wert wird bei Guy et al. [1993] für die durchschnittliche terrestrische Fraktionierung angegeben. Er ergibt sich, wenn man die bei den verschiedenen Stoffwechselmechanismen auftretenden Isotopenfraktionierungen (siehe Tabelle 2.1) mit dem jeweiligen Anteil des Stoffwechselweges an der Gesamtmenge des verbrauchten O<sub>2</sub> verknüpft. An der gesamten globalen Respiration ist beispielsweise die heterotrophe Respiration zu 40%, die Photorespiration zu 30% und die autotrophe Respiration zu 20% beteiligt.

Gemäß Gleichung (3.2) wurde der terrestrische Dole-Effekt, also der Anteil der Landbiosphäre an der Größe des Dole-Effektes, ermittelt. In die Rechnung gehen der mit dem O<sub>2</sub>-Fluß der Photosynthese gewichtete δ<sup>18</sup>O-Wert des Blattwassers und der Fraktionierungsfaktor bei der Respiration in der Landbiosphäre ein. Insgesamt ergibt sich ein terrestrischer Dole-Effekt von (24.5 ± 0.5) ‰. Die Abschätzung des Fehlers beruht auf der von Guy et al. [1993] angegebenen Unsicherheit des respiratorischen Fraktionierungsfaktors von ±0.5‰, der sich linear in die Größe des terrestrischen Dole-Effektes überträgt. Die Unsicherheit der anderen Parameter kann aufgrund der fehlenden Meßwerte nicht eingeschätzt werden.



Jahresmittel: Photosynthese in Mol O<sub>2</sub> pro m<sup>2</sup> & Monat

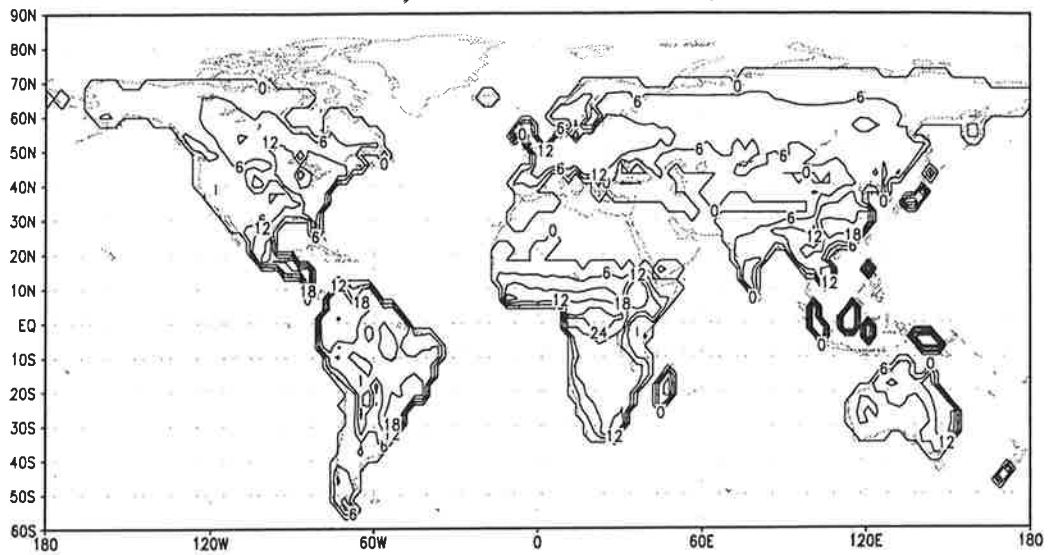


Abbildung 4.12: Jahresmittel des von SILVAN simulierte Photosynthese-O<sub>2</sub>-Flusses in die Atmosphäre in Mol O<sub>2</sub> pro m<sup>2</sup> und Monat.

Jahresmittel: δ<sup>18</sup>O O<sub>2</sub>-Fluss (promille)

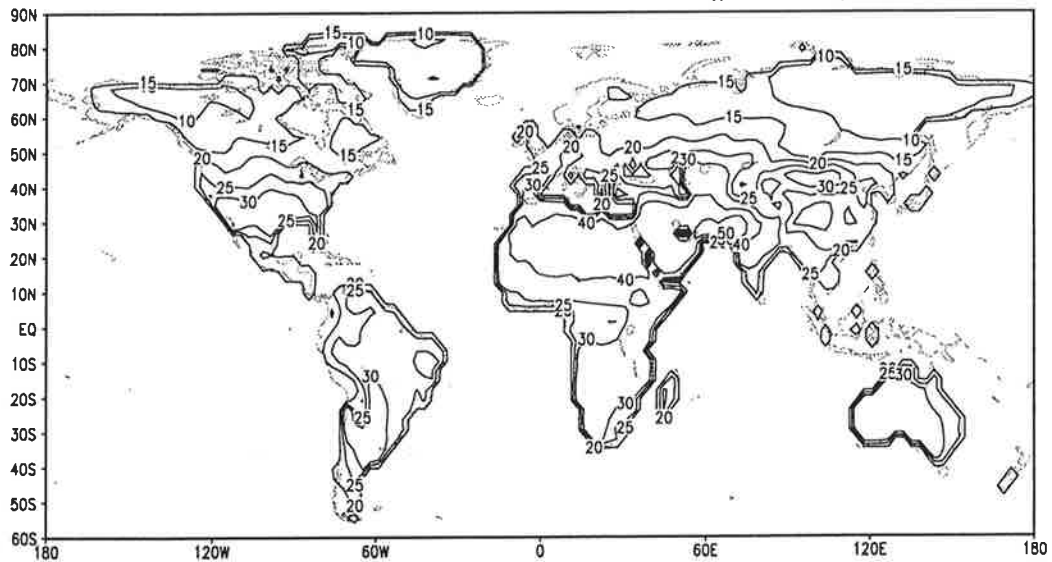


Abbildung 4.13: Jahresmittel des berechneten δ<sup>18</sup>O-Wertes in ‰ des photosynthetischen O<sub>2</sub>-Flusses in die Atmosphäre.

## Ozeanischer Anteil:

Mit dem zonal integrierten Modell des Ozean-Kohlenstoffkreislaufes wurden die Simulationen zur Berechnung des ozeanischen Dole-Effektes durchgeführt. Die Photosynthese und die Respiration, die in der euphotischen Zone stattfinden, wurden als Vielfache der im Modell berechneten Exportproduktion ausgedrückt. Der ozeanische Dole-Effekt wurde jeweils für ein Verhältnis von Photosynthese zu Respiration, kurz P:R (siehe 2.3), von 4 : 3, 10 : 9, 20 : 19, 25 : 24 und 30 : 29 durchgeführt. Zu Beginn jeder Rechnung wurde der  $\delta^{18}\text{O}$ -Wert der Atmosphäre mit 23‰ initialisiert. Für die marine Respiration wurde nach Kiddon et al. [1993] ein Fraktionierungskoeffizient von 20‰ benutzt.

Abbildung 4.15 zeigt, wie sich in der Simulation der Isotopengehalt des atmosphärischen Sauerstoffes unter dem Einfluß der marinen Biosphäre mit der Zeit verändert. Anfangs hat der Sauerstoff in der Luft noch den  $\delta^{18}\text{O}$ -Startwert von 23‰. Der im Ozean durch die biologischen Prozesse erzeugte Sauerstoff ist isotopisch leichter als der Startwert. Über die Meeresoberfläche gelangt dieser Sauerstoff in die Atmosphäre, und der  $\delta^{18}\text{O}$ -Wert des Luftsauerstoffes sinkt. Die Simulation wurde fortgesetzt, bis sich ein Gleichgewichtszustand im Isotopengehalt des  $\text{O}_2$  in der Atmosphäre eingestellt hatte. Abbildung 4.14 kann man entnehmen, daß sich das System für die Rechnungen mit P : R von 10 : 9, 20 : 19, 25 : 24 und 30 : 29 nach etwa 10,000 Jahren im Gleichgewicht befindet. Bei der Rechnung mit einem P : R von 4 : 3 dauert es sehr viel länger, nämlich etwa 40,000 Jahre, bis der Gleichgewichtszustand erreicht ist.

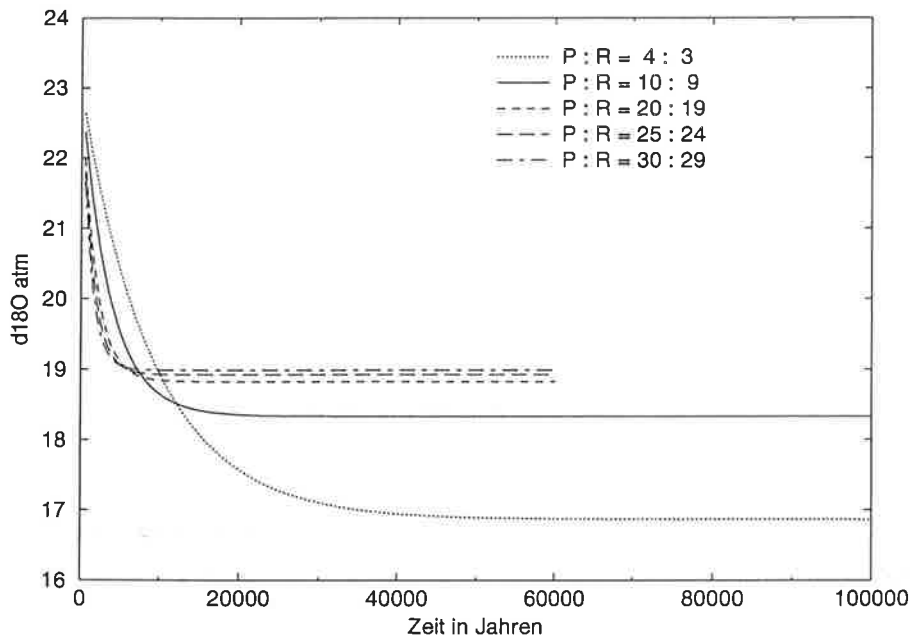


Abbildung 4.14: Änderung des  $\delta^{18}\text{O}$ -Wertes in ‰ im Luftsauerstoff bei der Simulation des ozeanischen Dole-Effektes mit HAMOCC, aufgetragen gegenüber der Zeit in Jahren und für verschiedene Verhältnisse von Photosynthese zu oberer Respiration (P : R).

Im Gleichgewichtszustand gibt der  $\delta^{18}\text{O}$ -Wert in der Atmosphäre den ozeanischen Dole-Effekt an. Wenn es keine Landbiosphäre gäbe, würde sich der Dole-Effekt auf diesen Wert einstellen. Die Resultate der verschiedenen Simulationen ergeben die in Tabelle 4.1 aufgeführten Werte für den ozeanischen Dole-Effekt ( $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ ) :

Photosynth.	Respiration	Export	$\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$	$\delta^{18}\text{O}_{0-100\text{m}}$	$\delta^{18}\text{O}_{>100\text{m}}$
4	3	1	16.86 ‰	18.04 ‰	24.41 ‰
10	9	1	18.33 ‰	19.51 ‰	25.89 ‰
20	19	1	18.82 ‰	20.00 ‰	26.38 ‰
25	24	1	18.92 ‰	20.10 ‰	26.48 ‰
30	29	1	18.98 ‰	20.16 ‰	26.54 ‰

Tabelle 4.1: Werte des ozeanischen Dole-Effektes für verschiedene P : R-Verhältnisse.

Die Zahlen für Photosynthese, Respiration und Export geben nur deren Relationen an. Neben den Werten für  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  sind noch die  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des im Ozean gelösten Sauerstoffes aufgeführt, jeweils als globale Mittel in der euphotischen Zone (0-100 m) und in den tieferen Ozeanschichten (unter 100 m). Wie sich der  $\delta^{18}\text{O}$ -Wert des gelösten  $\text{O}_2$  mit der Tiefe im Ozean verändert, wird in Abbildung 4.15 durch ein Tiefenprofil dargestellt.

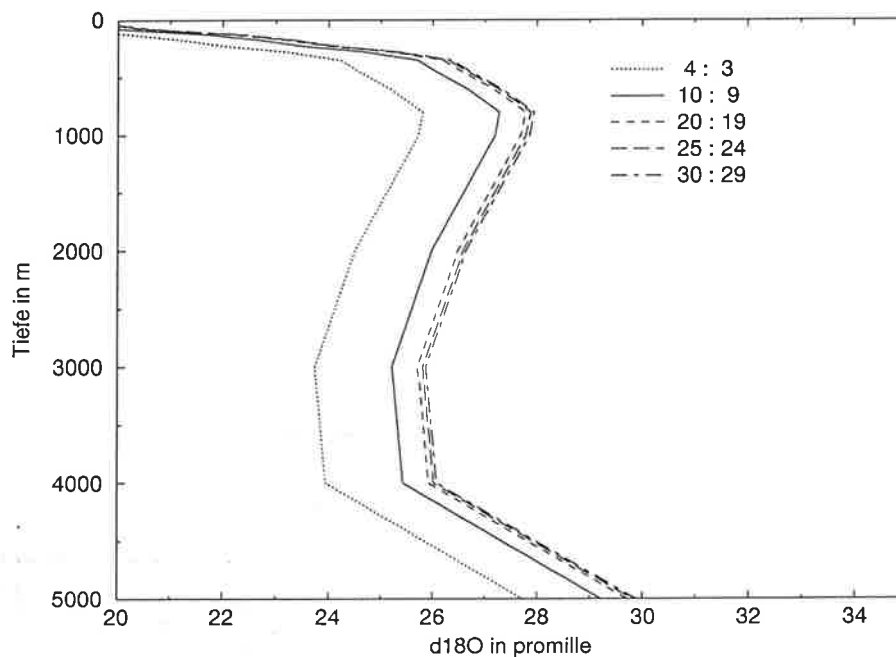


Abbildung 4.15: Mit HAMOCC simulierter  $\delta^{18}\text{O}$ -Wert des gelösten  $\text{O}_2$  in ‰ gegenüber der Ozeantiefe in m, für Verhältnisse von Photosynthese zu oberer Respiration von 4:3, 10:9, 20:19, 25:24 und 30:29.

Die Tiefenprofile sind für die verschiedenen P : R-Verhältnisse abgebildet. Man erkennt, daß sich die Profile der  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte für die verschiedenen Simulationen nur durch einen linearen, jeweils konstanten Faktor voneinander unterscheiden, während ihre Struktur vom P : R-Verhältnis unabhängig ist. Der Faktor wird kleiner, wenn der Anteil der Exportproduktion an der Photosynthese-Gesamtproduktion abnimmt. Er ist zwischen dem 4 : 3- und dem 10 : 9-Verhältnis mit 1.47‰ am größten und sinkt auf 0.49‰ (10 : 9 und 20 : 19), 0.1‰ (20 : 19 und 25 : 24) und 0.04‰ (25 : 24 und 30 : 29) ab.

In den Abbildungen 4.16 sind die simulierten Verteilungen der Sauerstoffisotope [‰] im gelösten  $\text{O}_2$  in Abhängigkeit von der Tiefe in m und der geographischen Breite dargestellt, jeweils in den beiden Ozeanbecken Atlantik (A) und Indo-Pazifik (B). Die Verteilungen beziehen sich auf ein P : R-Verhältnis von 10 : 9. Für die anderen, hier nicht abgebildeten P : R-Verhältnisse ergeben sich Verteilungen, die von den gezeigten nur geringfügig abweichen.

Die Abbildungen 4.17 und 4.18 geben einen Vergleich der simulierten Verteilung von gelöstem  $\text{O}_2$  mit der beobachteten Verteilung im Ozean. Die Meßwerte stammen von Levitus und Boyer [1994]. In den Abbildungen 4.17 ist die  $\text{O}_2$ -Verteilung im Atlantik, in den Abbildungen 4.18 die im Indo-Pazifik für die Simulation (A) und für die Beobachtungen (B) dargestellt, beide abhängig von der Tiefe in m und der geographischen Breite. Die simulierten  $\text{O}_2$ -Verteilungen sind für alle P : R-Verhältnisse identisch, da sie im Modell nur von der Exportproduktion abhängen. Ein Vergleich von (A) und (B) zeigt für beide Ozeanbecken eine sehr gute Übereinstimmung der Modellergebnisse mit den Meßwerten.

Der Sauerstoff wird in der Ozeanzirkulation mitgeführt und nach und nach respiratorisch abgebaut, wobei er durch die bei der Respiration stattfindende Fraktionierung immer stärker an  $^{18}\text{O}$  angereichert wird. Daraus resultiert, daß mit abnehmendem  $\text{O}_2$ -Gehalt des Wassers der  $\delta^{18}\text{O}$ -Wert des  $\text{O}_2$  zunimmt. Diese Korrelation wird durch das Modell gut wiedergegeben, wie man durch den Vergleich der Abbildungen 4.16 (A) und 4.17 (A) für den Atlantik und der Abbildungen 4.16 (B) mit 4.18 (A) für den Indo-Pazifik feststellt. Im Atlantik korrespondiert der geringste  $\text{O}_2$ -Gehalt von 120  $\mu\text{mol O}_2$  pro Liter mit der stärksten  $^{18}\text{O}$ -Anreicherung von 34‰. Im Indo-Pazifik ist der  $\text{O}_2$ -Gehalt mit 50  $\mu\text{mol O}_2$  pro Liter noch geringer, dort wird der Sauerstoff sogar bis auf 60-75‰ angereichert.

Aus den Simulationen ergab sich ein mittlerer Wert von 18.4‰ für  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ , also für die Größe des ozeanischen Dole-Effektes. Die Unsicherheit, die sich allein aus den Rechnungen mit den verschiedenen P : R-Verhältnissen ableitet, beträgt 0.9‰. Die Unsicherheit der Abschätzung ist aber auch hier größer, da -wie bei der terrestrischen Respiration- der Fraktionierungskoeffizient der marinen Respiration nach Kiddon et al. [1993] mit einer Unsicherheit von  $\pm 3\%$  versehen ist.

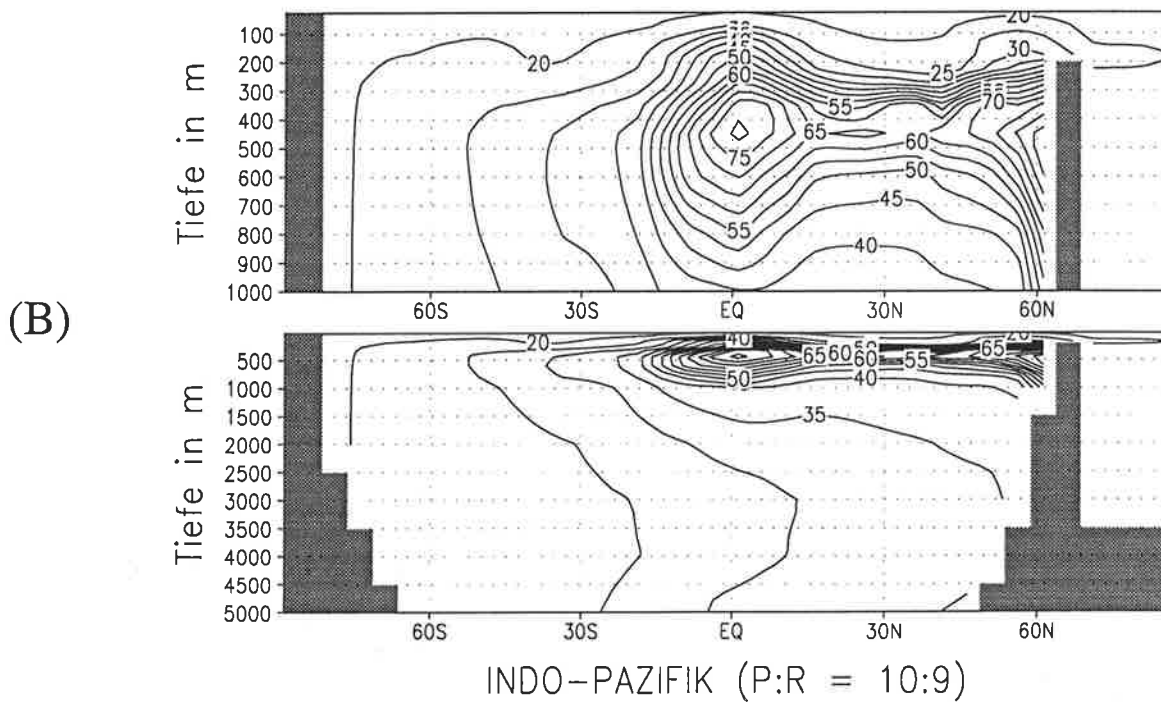
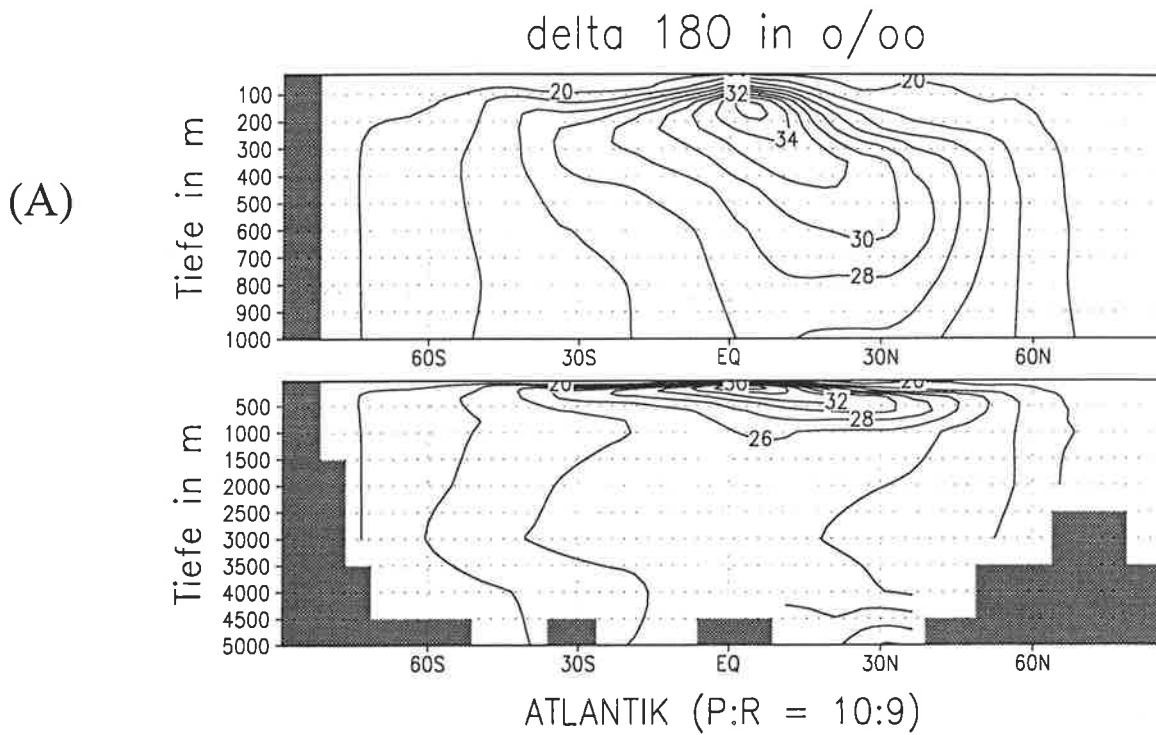
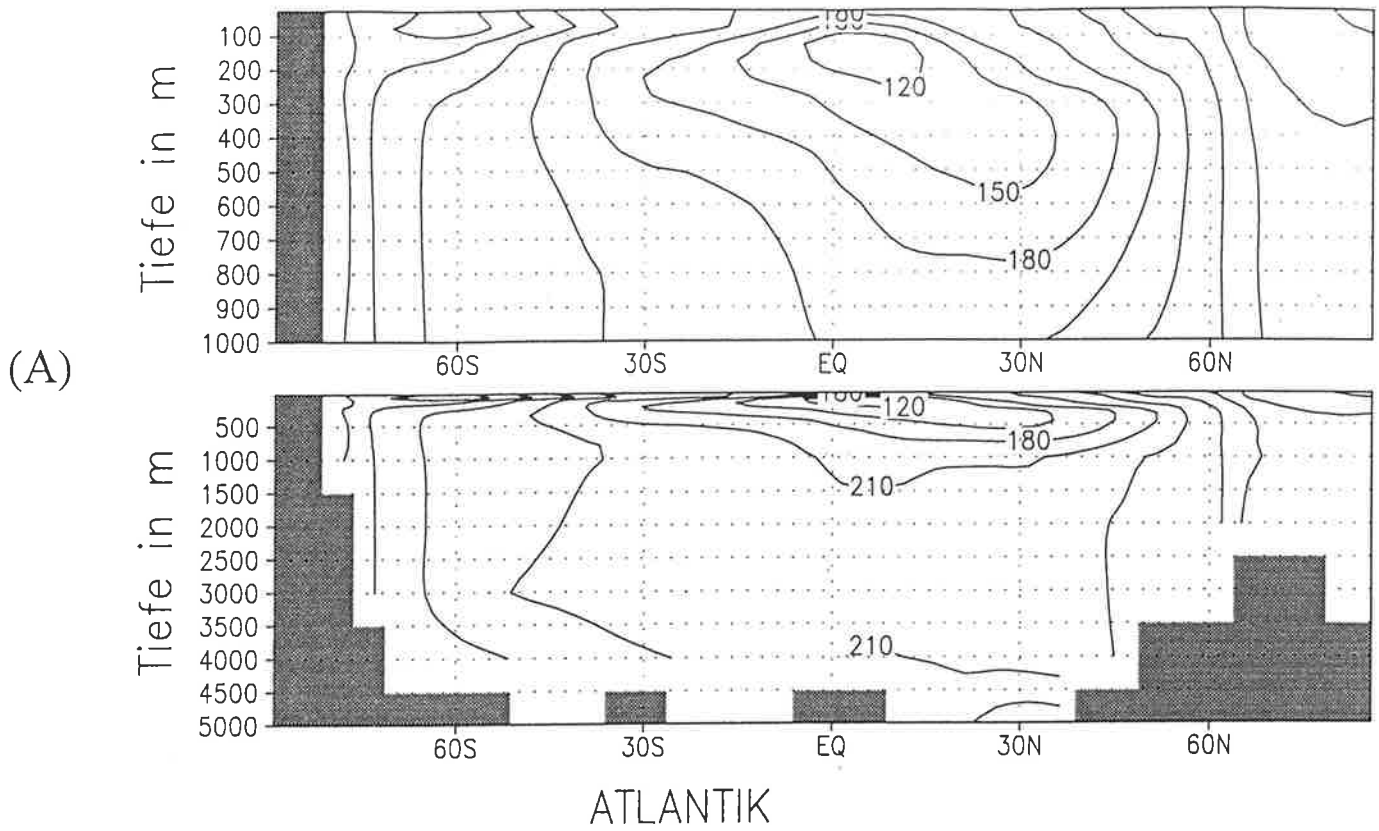


Abbildung 4.16: Von HAMOCC simulierte Verteilung des  $\delta^{18}\text{O}$  in ‰ im gelösten  $\text{O}_2$  im Ozean für P:R = 10:9, aufgetragen gegenüber der Tiefe und der geographischen Breite, im (A) Atlantik, (B) Indo-Pazifik.



Messdaten Sauerstoff in  $\mu\text{mol/l}$

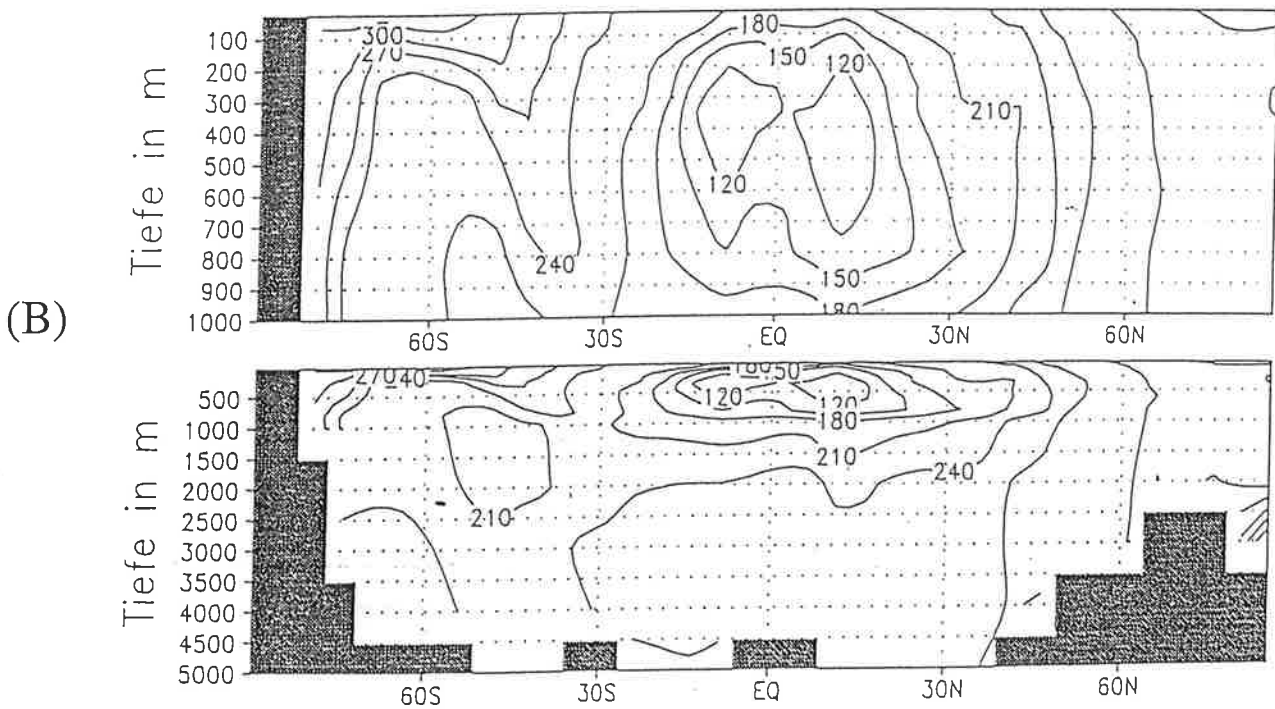
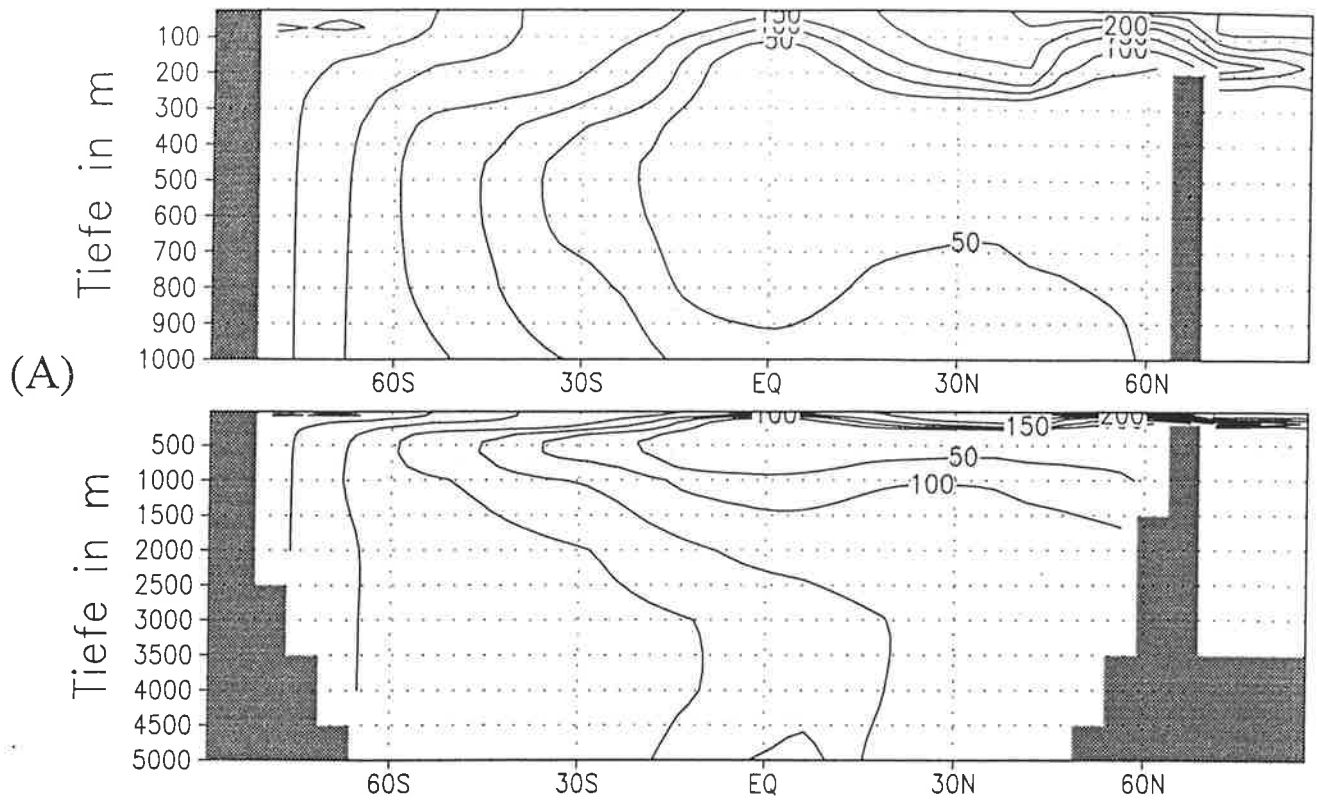


Abbildung 4.17: Verteilung des Sauerstoffes im Atlantik in  $\mu\text{mol O}_2/\text{Liter}$ . Isolinienabstand  $30 \mu\text{mol O}_2/\text{l}$ .

(A) Aus der HAMOCC-Simulation.

(B) Meßdaten nach Levitus und Boyer [1994], entnommen aus [Weber, 1996].



### INDO-PAZIFIK

Messdaten Sauerstoff in  $\mu\text{mol/l}$

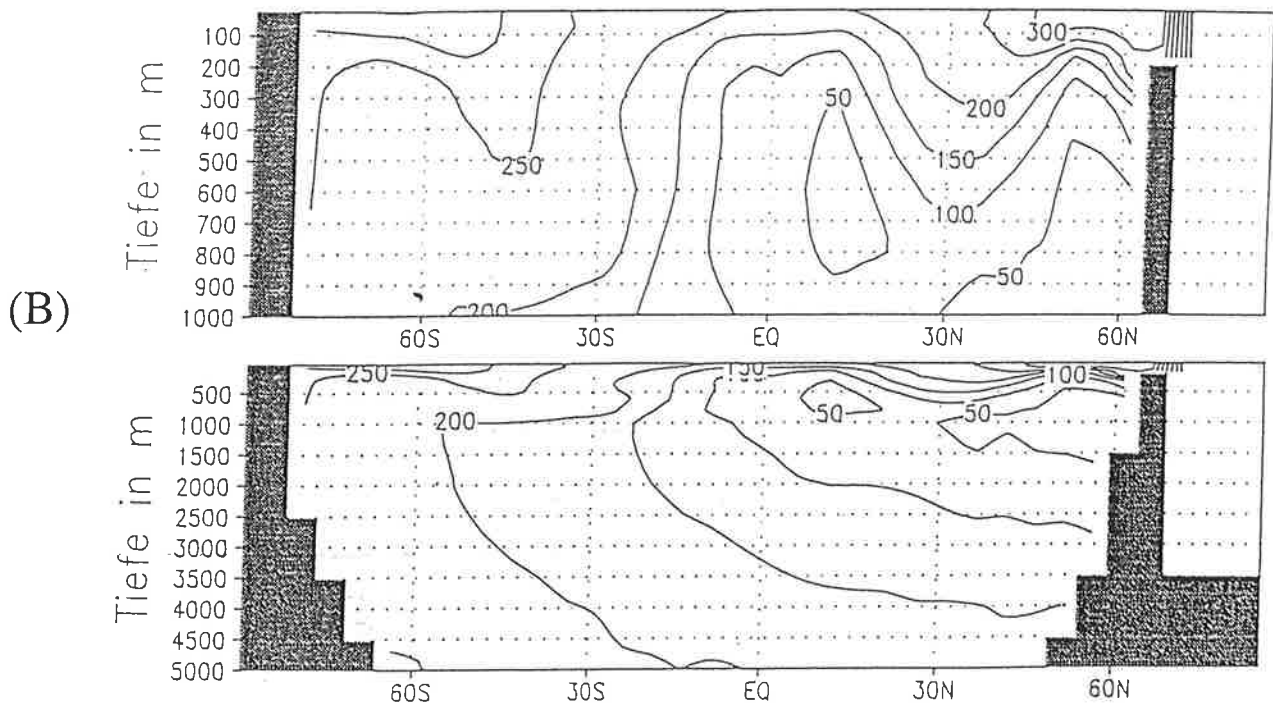


Abbildung 4.18: Verteilung des Sauerstoffes im Indo-Pazifik in  $\mu\text{mol O}_2/\text{l}$ . Isolinienabstand  $50 \mu\text{mol O}_2/\text{l}$ .

(A) Aus der HAMOCC-Simulation.

(B) Meßdaten nach Levitus und Boyer [1994], entnommen aus [Weber, 1996].

### Kombination der beiden Anteile zum Dole-Effekt:

Der ozeanische und der terrestrische Anteil wurden gemäß Gleichung (3.3) zum Dole-Effekt kombiniert. Für  $F_{1a}$ , den  $O_2$ -Fluß der Landbiosphäre, wurde vom SILVAN-Modell ein Wert von  $12.4 \cdot 10^{15}$  mol  $O_2$  pro Jahr berechnet. Für  $F_{oz}$ , den  $O_2$ -Fluß der Ozeanbiosphäre, wurde von der Version des HAMOCC-Modells mit integriertem Planktonmodell ein Wert von  $4.7 \cdot 10^{15}$  mol  $O_2$  pro Jahr angegeben. Am globalen jährlichen Sauerstoffumsatz ist also die Landbiosphäre zu 72% und die Ozeanbiosphäre zu 28% beteiligt. Für den terrestrischen Anteil wurde  $\delta^{18}O_{1a}$  mit 24.5‰ benutzt, für den ozeanischen Anteil wurden die verschiedenen  $\delta^{18}O_{oz}$ -Werte verwendet, die sich bei den Simulationen mit unterschiedlichen P:R-Verhältnissen ergeben hatten. Tabelle 4.2 stellt die Resultate der Berechnungen für die Größe des Dole-Effektes im Überblick dar :

$F_{1a}$ in mol $O_2$ /Jahr	terr. Anteil : $\delta^{18}O_{1a}$	$F_{oz}$ in mol $O_2$ /Jahr	oz. Anteil : $\delta^{18}O_{oz}$	Dole-Effekt : $\delta^{18}O_{atm}$
$12.4 \cdot 10^{15}$	24.5 ‰	$4.7 \cdot 10^{15}$	16.86 ‰	22.40 ‰
$12.4 \cdot 10^{15}$	24.5 ‰	$4.7 \cdot 10^{15}$	18.33 ‰	22.80 ‰
$12.4 \cdot 10^{15}$	24.5 ‰	$4.7 \cdot 10^{15}$	18.82 ‰	22.94 ‰
$12.4 \cdot 10^{15}$	24.5 ‰	$4.7 \cdot 10^{15}$	18.92 ‰	22.96 ‰
$12.4 \cdot 10^{15}$	24.5 ‰	$4.7 \cdot 10^{15}$	18.98 ‰	22.98 ‰
$12.4 \cdot 10^{15}$	24.5 ‰	$4.7 \cdot 10^{15}$	18.38 ‰	22.82 ‰

Tabelle 4.2: Ergebnisse der Berechnung des Dole-Effektes für verschiedene  $\delta^{18}O_{oz}$ .

Die gemittelte Größe der beiden Anteile beträgt 22.8 ‰. Zusätzlich muß noch berücksichtigt werden, daß sich der Wert des Dole-Effektes durch den in der Stratosphäre stattfindenden Isotopenaustausch zwischen  $CO_2$  und  $O_2$  um 0.4 ‰ vermindert. Damit ergibt sich ein Dole-Effekt von 22.4 ‰.

Aus den verschiedenen ozeanischen  $\delta^{18}O$ -Werten erhält man eine Standardabweichung von 0.2 ‰, aus dem terrestrischen Anteil eine Fehlerabschätzung von 0.4 ‰. Insgesamt liegt die Unsicherheit aber deutlich höher, denn allein die Meßwerte der Fraktionierungsfaktoren haben meist schon Standardabweichungen von einigen ‰. Außerdem kommen noch die Fehler in der Berechnung der Klimaparameter hinzu, die zu überprüfen schwierig ist. Wenn man bedenkt, daß etwa drei Viertel der Sauerstoffproduktion aus der Landbiosphäre stammen und nur rund ein Viertel aus dem Ozean, wird deutlich, daß sich



Fehler in den Simulationen von Klimaparametern besonders gravierend auf Fehler bei der Berechnung des Dole-Effektes auswirken müssen. Der berechnete Dole-Effekt liegt mit 22.4 ‰ schon recht nahe am Meßwert von 23.5 ‰. Die Abweichung von 1.1 ‰ ist sicherlich klein gegenüber den Unsicherheiten in den verwendeten Fraktionierungsfaktoren.

Der von Bender et al. [1994] mit Hilfe von Jahresmittelwerten berechnete Dole-Effekt von 20.8 ‰ liegt um 1.6 ‰ niedriger als der in dieser Arbeit bestimmte Wert. Durch die Berechnung des Dole-Effektes mit monatlichen Mittelwerten kann die räumliche und zeitliche Variabilität der verwendeten Parameter sicher besser berücksichtigt werden als bei der von Bender et al. durchgeführten Abschätzung mit Hilfe von Jahresmittelwerten. Dennoch unterscheiden sich die beiden Resultate nicht wesentlich voneinander. Das liegt vor allem daran, daß die kinetische Isotopenfraktionierung, die bei der marinen und der terrestrischen Respiration auftritt, in beiden Untersuchungen den entscheidenden Einfluß auf die berechnete Größe des Dole-Effektes hat.

Der simulierte ozeanische Dole-Effekt ist mit 18.4 ‰ kleiner als der von Bender et al. abgeschätzte Wert von 18.9 ‰. Ein  $\delta^{18}\text{O}_{\text{oz}}$ -Wert von 18.4 ‰ entspricht in etwa dem Wert, der sich ergibt, wenn die Exportproduktion ein Zehntel der Photosynthese ausmacht (P : R = 10 : 9). Diese Relation wird auch in der Literatur meist angenommen [Eppley und Peterson, 1979].

Der Vergleich der simulierten  $\delta^{18}\text{O}$ -Verteilung (Abb. 4.16) mit Meßwerten von Quay et al. [1993] und Kroopnick et al. [1972] (Abb. 2.12) zeigt, daß der im Modell ermittelte ozeanische Dole-Effekt als durchaus realistisch angesehen werden kann. Meist erzeugt das Modell im Vergleich zur Messung von Kroopnick et al. etwas zu kleine  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte. Von den beiden Messungen weicht das Modell am deutlichsten durch den im oberen Ozean auftretenden ausgeprägten negativen Gradienten im  $\delta^{18}\text{O}$  zur Meeresoberfläche hin. Dieser Unterschied kommt dadurch zustande, daß der  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ -Wert, der durch den Gasaustausch in den Ozean gelangt, in den Messungen auch vom  $\text{O}_2$ -Austausch mit der Landbiosphäre geprägt ist. Er ist höher als der simulierte  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ -Wert, denn das Modell berechnet nur den Wert, der sich ohne Landbiosphäre einstellen würde. Aus dem Grunde ist diese Differenz zwischen Modell und Messungen nicht sehr aussagekräftig.

Der durch die Simulation ermittelte terrestrische Dole-Effekt ist mit 24.5 ‰ größer als der von Bender et al. mit 22.4 ‰ abgeschätzte Wert. Möglicherweise liegt er sogar noch höher. Darauf fanden sich Hinweise, als der terrestrische Dole-Effekt mit einem anderen Modell nochmals berechnet wurde. Mit diesem Modell konnte bei der Berechnung des Tagesganges der Photosynthese gleichzeitig die jeweilige Anreicherung von  $^{18}\text{O}$  im Blattwasser berücksichtigt werden. Daraus ergab sich ein globaler Mittelwert des  $\delta^{18}\text{O}$ -Wertes im Blattwasser von 5.6 ‰ (Wolfgang Knorr, persönliche Mitteilung). Das würde den terrestrischen Dole-Effekt um weitere 0.4 auf 24.9 ‰ erhöhen.

Es gibt aber auch bisher vernachlässigte Mechanismen, die zu einem geringeren terrestrischen Dole-Effekt führen könnten. Dazu gehört zum einen, daß die Pflanzen nicht sofort auf Temperatur- und Luftfeuchtigkeitsänderungen reagieren, sondern Zeit zum Anpassen benötigen, sodaß das Maximum der Photosynthese nicht mit dem Minimum der Luftfeuchtigkeit und damit auch nicht mit der maximalen Anreicherung von  $^{18}\text{O}$  im Blattwasser einhergeht. Zum anderen ist innerhalb der Vegetation (Canopy) die Luftfeuchtigkeit durch das von den Pflanzen bei der Transpiration verdunstete Wasser meist höher als in der freien Atmosphäre über der Vegetation. Andererseits stammt das von den Pflanzen verdunstete Wasser meist aus dem Grundwasser und hat daher den Isotopengehalt des Grundwassers. Das Grundwasser ist in der Regel isotopisch weniger stark angereichert, d.h. um etwa 10‰ schwerer als der Wasserdampf in der Luft. Der aus dem Grundwasser gebildete Wasserdampf hat also einen höheren  $\delta^{18}\text{O}$ -Wert als der Wasserdampf, der aus der freien Atmosphäre in die Vegetation gelangt. Ob die beiden letztgenannten Effekte sich ganz oder teilweise gegenseitig kompensieren, ist bisher nicht geklärt.

## 4.2. Verteilung der Sauerstoffisotope in der Luft

Mit dem Transportmodell TM2 wurde die Verteilung der Sauerstoffisotope in der Atmosphäre berechnet (siehe 3.2.1). Die als Quellen und Senken benutzten monatlichen Felder wurden gemäß Gleichung (3.8) aus den O<sub>2</sub>-Flüssen [kg O<sub>2</sub> / m<sup>2</sup> & Monat] und deren δ<sup>18</sup>O-Werten [‰] kombiniert. Die δ<sup>18</sup>O-Werte wurden als Abweichungen vom globalen Jahresmittelwert, also von der Größe des Dole-Effektes angegeben. Dementsprechend simuliert das Transportmodell die atmosphärische δ<sup>18</sup>O-Verteilung in Abweichungen von der Größe des Dole-Effektes.

Für den Dole-Effekt wurde der Wert von 22.8 ‰ benutzt, da in die Simulation nur der O<sub>2</sub>-Umsatz von Land und Ozean eingeht. Die Abweichungen von diesem Wert betragen für die O<sub>2</sub>-Flüsse der Landbiosphäre zwischen +40 und -40 ‰, mit einem globalen Mittel von +1.7 ‰. Da die δ<sup>18</sup>O-Werte der terrestrischen O<sub>2</sub>-Flüsse eine viel größere räumliche und zeitliche Variabilität aufweisen als die der ozeanischen, wurden die Abweichungen der Ozeanflüsse mit konstant -4.5 ‰ angenommen.

Aus der Simulation mit dem Transportmodell werden auf den folgenden Seiten die Jahresmittelwerte, die zonalen Mittelwerte und der Jahresgang der δ<sup>18</sup>O-Verteilung im atmosphärischen Sauerstoff gezeigt. Die Abbildungen beziehen sich auf die unterste Luftschicht (Schicht 1), die zwischen den Druckniveaus 984 und 943 hPa liegt, d.h. von der Erdoberfläche bis in eine Höhe von 300-400 m reicht. Da die Abweichungen vom Mittelwert so klein sind, werden die δ<sup>18</sup>O-Werte in Einheiten von ppm, d.h. 10<sup>-3</sup> ‰ angegeben.

Aus den in Abbildung 4.18 dargestellten zonalen Jahresmittelwerten wird ersichtlich, daß die δ<sup>18</sup>O-Werte in der ganzen südlichen Hemisphäre und vom Äquator bis 30°N bis maximal +0.4 ppm über dem Mittelwert liegen, während sich negative Abweichungen von bis zu -1.1 ppm nur zwischen 40 und 90°N finden. In der Gegend um 30°N weicht der δ<sup>18</sup>O-Wert am wenigsten von der Größe des Dole-Effektes ab. Der stärkste Gradient befindet sich zwischen dem Äquator und 60°N und umfaßt etwa 1.5 ppm.

In der Abbildung 4.23 wird die über das Jahr gemittelte δ<sup>18</sup>O-Verteilung gezeigt. Die simulierte Verteilung weist eine zonale Struktur auf, mit durchgehend negativen Abweichungen in den hohen nördlichen Breiten und positiven auf fast der gesamten südlichen Hemisphäre. Die negativen Werte erstrecken sich über dem Ozean vom Nordpol bis etwa 30°N, auf dem Festland nur bis ca. 45°N. Die größten positiven Abweichungen stellt man über Afrika, Südamerika und Australien fest, sie erreichen dort 1 bis 3 ppm. Die größten negativen Abweichungen sind mit etwa -3 ppm in Sibirien zu finden. Von etwa 45°S bis zum Südpol sind die Abweichungen des δ<sup>18</sup>O-Wertes im jährlichen Mittel kleiner als ±0.2 ppm.

Der Jahresgang der  $\delta^{18}\text{O}$ -Verteilung wird anhand von monatlichen globalen Feldern in Abbildung 4.24 für die Monate Januar bis Juni und in Abbildung 4.25 für die Monate Juli bis Dezember dargestellt. Der Jahresgang ist allein auf die unterschiedlichen  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des terrestrischen  $\text{O}_2$ -Flusses und auf die Variabilität der terrestrischen und der ozeanischen  $\text{O}_2$ -Produktion zurückzuführen, da die  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des ozeanischen  $\text{O}_2$ -Flusses als zeitlich konstant angenommen wurden. Die jahreszeitlichen Schwankungen der simulierten  $\delta^{18}\text{O}$ -Verteilung sind über Asien und zwischen  $60$  und  $90^\circ\text{N}$  mit Maxima von  $3 - 4$  ppm und Minima von  $-3$  bis  $-4$  ppm besonders stark. Die  $\delta^{18}\text{O}$ -Verteilung über Afrika und zwischen  $60$  und  $90^\circ\text{S}$  weist hingegen kaum jahreszeitliche Schwankungen auf. Die Nordhemisphäre hat generell einen größeren Jahresgang als die Südhemisphäre. Vergleicht man die einzelnen Monatsbilder, so erkennt man, daß die positiven Abweichungen vom Mittelwert in der Nordhemisphäre im November einsetzen und sich bis in den Juni halten. Im Mai treten in der Nordhemisphäre die ersten negativen Abweichungen auf, die zwischen Juli und Oktober ihre größte Ausdehnung erreichen und bis in den Dezember anhalten. Die positiven und negativen Abweichungen breiten sich zunächst vor allem entlang der Breitenkreise aus, um dann auf die ganze Nordhemisphäre überzugreifen. Sie bleiben im wesentlichen auf die Nordhemisphäre beschränkt.

Die unterschiedliche Ausprägung von Jahresgängen in den beiden Hemisphären kann im wesentlichen durch die unterschiedlichen Jahresgänge des Sauerstoffumsatzes auf der Nord- und der Südhalbkugel erklärt werden. Zur Verdeutlichung dieses Zusammenhanges dienen die Abbildungen 4.19 bis 4.22. Sie stellen jeweils für Januar und Juli die  $\text{O}_2$ -Flüsse in  $\text{mol O}_2 \text{ pro m}^2$  aus der Landbiosphäre und die  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte in ‰ dieser Flüsse in Abweichungen vom atmosphärischen Mittelwert dar. Auf der Südhalbkugel ist der ausgetauschte Sauerstoff aus der Landbiosphäre isotopisch fast immer schwerer als der atmosphärische Mittelwert. Im Januar wird das zum Teil durch eine höhere Produktivität der südlichen Ozeanbiosphäre kompensiert, die isotopisch leichteren Sauerstoff abgibt. Auf der Nordhemisphäre hingegen wird im Januar zwischen dem Äquator und  $30^\circ\text{N}$  Sauerstoff mit bis zu  $+30$  ‰ produziert, während im Juli nördlich von  $50^\circ\text{N}$  Sauerstoff mit  $-10$  ‰ gegenüber dem atmosphärischen Mittelwert freigesetzt wird.

Die Größe des simulierten Dole-Effektes weist insgesamt also räumliche und jahreszeitliche Schwankungen von höchstens  $\pm 0.004$  ‰ auf. Das resultiert zum einen aus der relativ schnellen Durchmischung der Luft in der atmosphärischen Zirkulation (Monate bis ein Jahr). Zum anderen werden zwischen Atmosphäre und Biosphäre jährlich insgesamt nur etwa  $10$  bis  $20 \cdot 10^{15}$  mol  $\text{O}_2$  ausgetauscht, eine geringe Menge verglichen mit einem atmosphärischen Gesamtsauerstoffgehalt von  $3.7 \cdot 10^{19}$  mol  $\text{O}_2$ . Die Auflösung bei der Bestimmung von Isotopenverhältnissen, die zur Zeit mit massenspektrometrischen Standard-Apparaten erreicht wird, beträgt etwa  $\pm 0.1$  ‰. Die Abweichungen der  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte in der Atmosphäre können daher noch nicht nachgewiesen werden. Innerhalb der derzeit verfügbaren Meßgenauigkeit kann der Wert des Dole-Effektes als globale räumlich und zeitlich konstante Größe betrachtet werden.

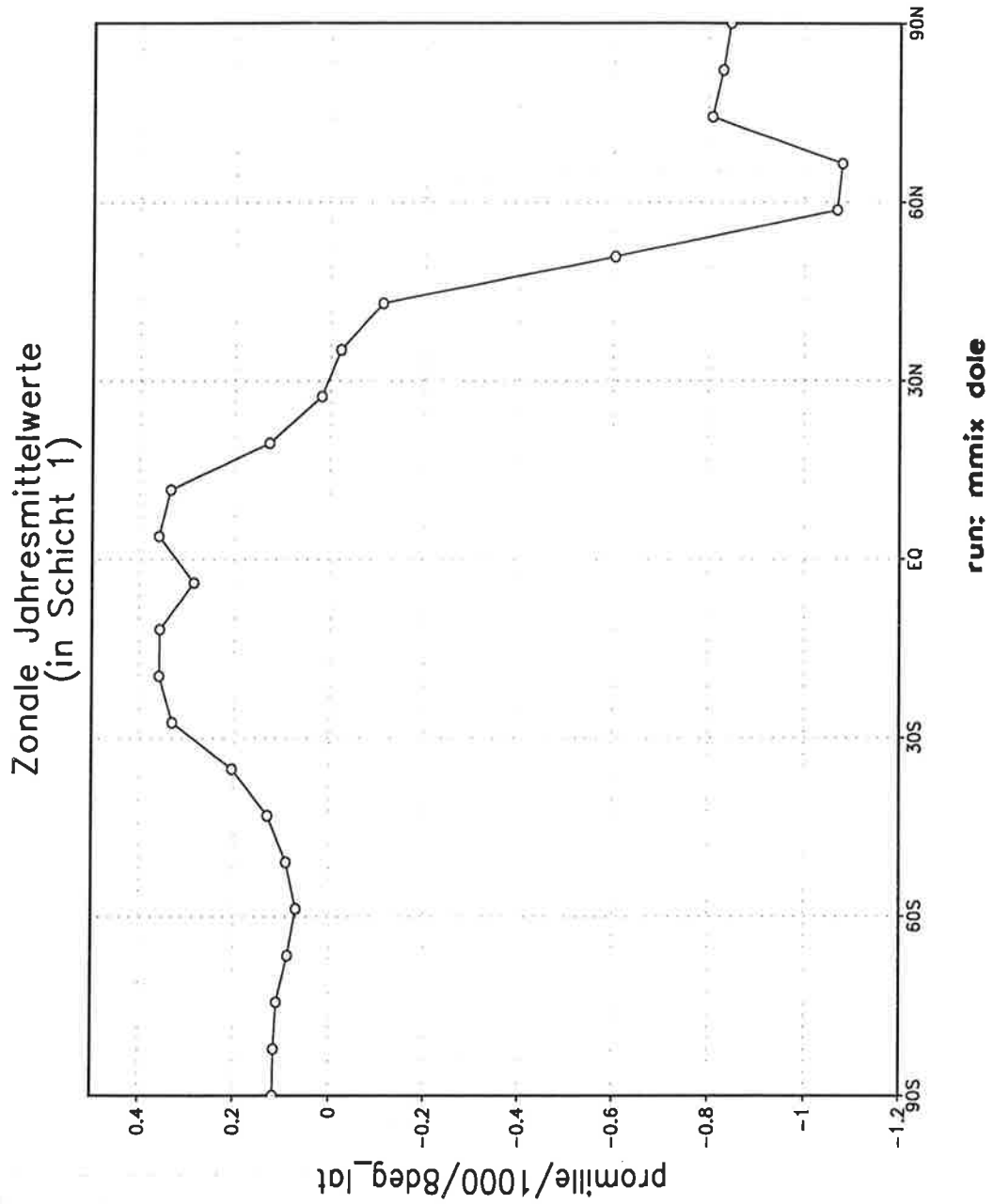


Abbildung 4.18: Zonale Mittelwerte der simulierten  $\delta^{18}\text{O}$ -Verteilung in Schicht 1 (984-943hPa), dargestellt als Abweichungen vom atmosphärischen Mittelwert in ppm ( $10^{-3} \text{‰}$ ).

Januar: O<sub>2</sub>-Fluss in mol pro m<sup>2</sup>

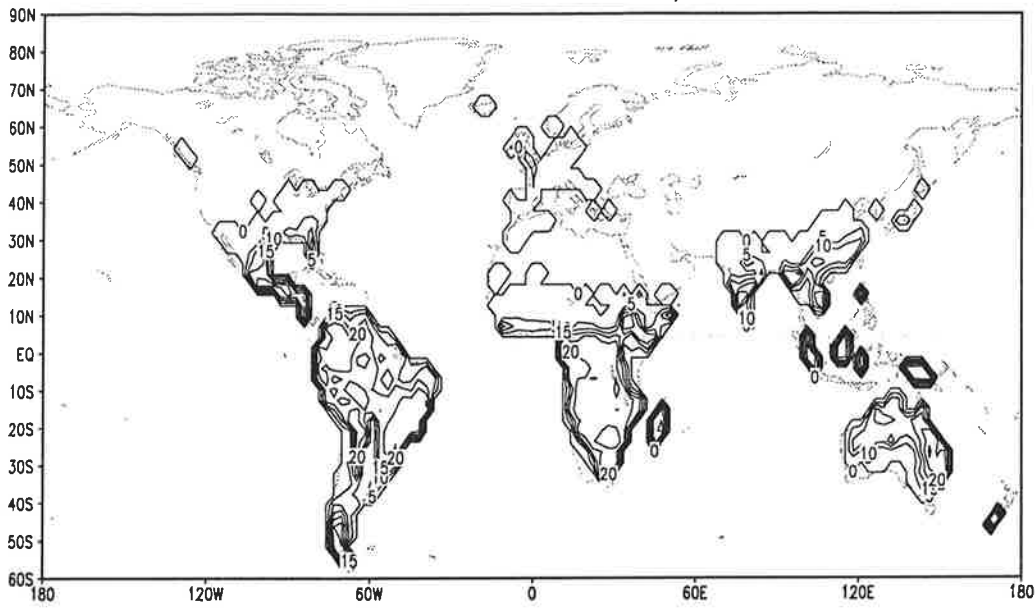


Abbildung 4.19: Simulierter Januar-O<sub>2</sub>-Fluß der Landbiosphäre in mol O<sub>2</sub> pro m<sup>2</sup>.

Januar: δ<sup>18</sup>O O<sub>2</sub>-Fluss – Mittel

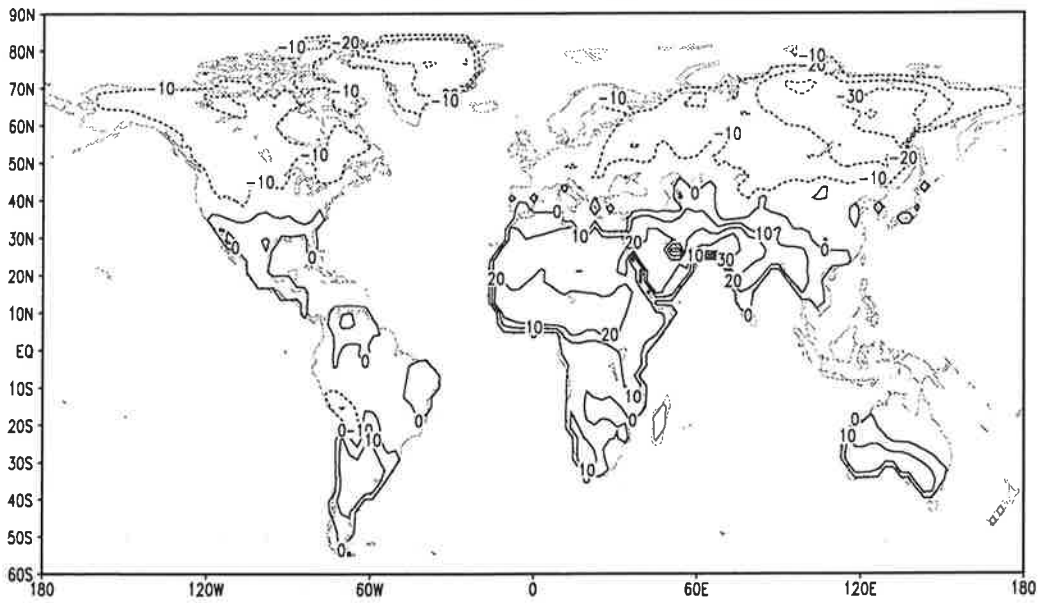


Abbildung 4.20: Simulierte δ<sup>18</sup>O-Werte in ‰ für den Januar-O<sub>2</sub>-Fluß der Landbiosphäre in Abweichungen vom atmosphärischen Mittelwert.

Juli: O<sub>2</sub>-Fluss in mol pro m<sup>2</sup>

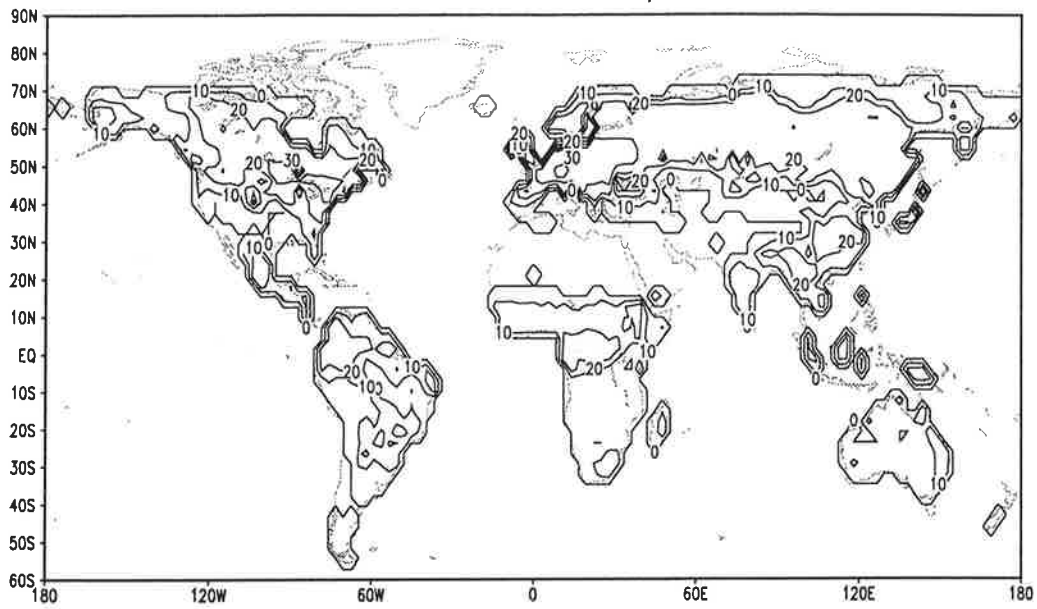


Abbildung 4.21: Simulierter Juli-O<sub>2</sub>-Fluß der Landbiosphäre in mol O<sub>2</sub> pro m<sup>2</sup>.

Juli: δ<sup>18</sup>O O<sub>2</sub>-Fluss – Mittel

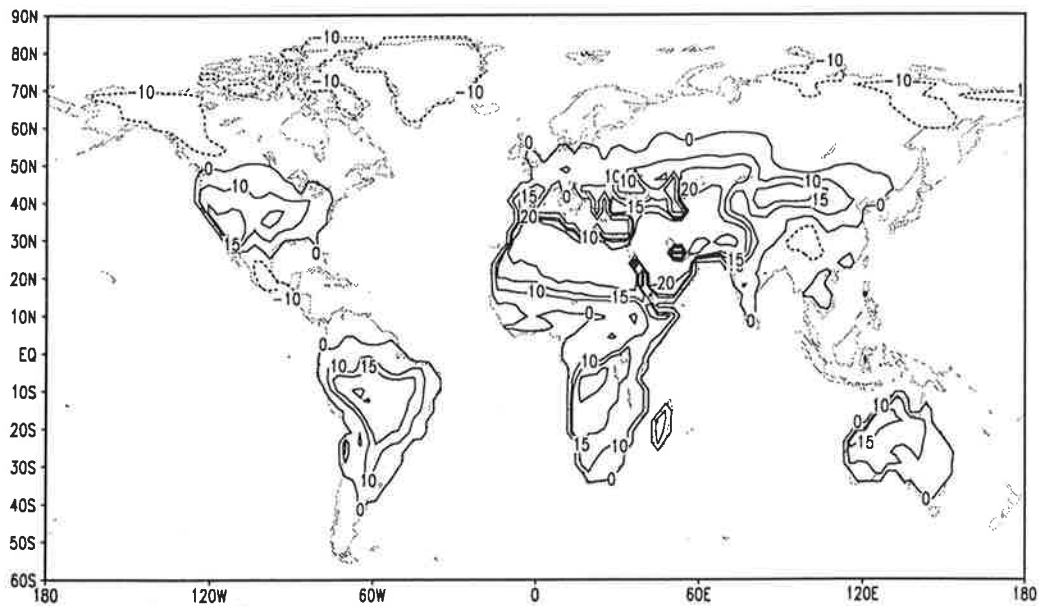
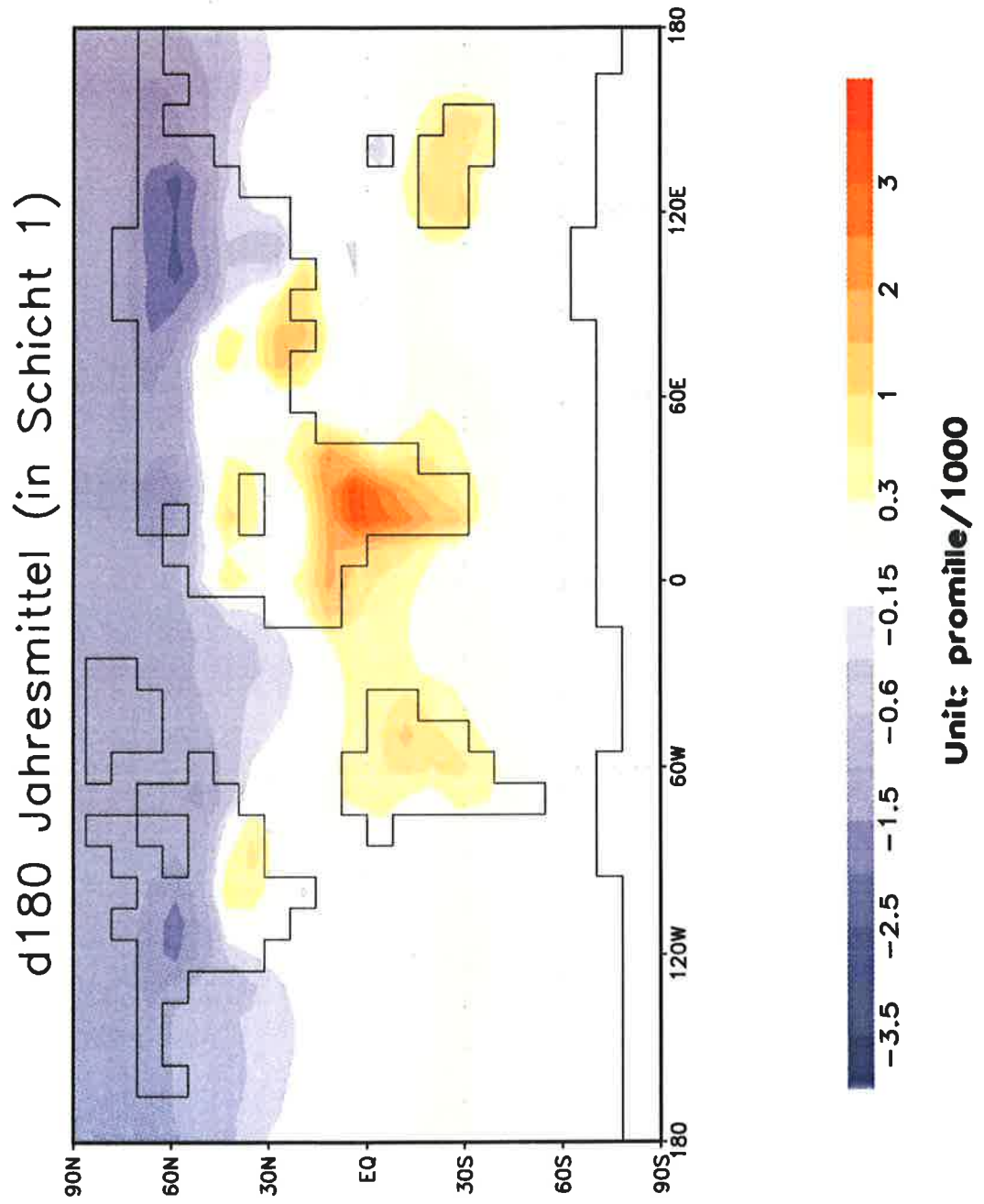


Abbildung 4.22: Simulierte δ<sup>18</sup>O-Werte in ‰ für den Juli-O<sub>2</sub>-Fluß der Landbiosphäre in Abweichungen vom atmosphärischen Mittelwert.



run: mmis\_00e

Abbildung 4.23: Jahresmittelwerte der simulierten  $\delta^{18}\text{O}$ -Verteilung in Schicht 1 (984-943hPa), dargestellt als Abweichungen vom atmosphärischen Mittelwert in ppm ( $10^{-3}\text{‰}$ ).



# Jahresgang des simulierten $\delta^{18}\text{O}$

in Schicht 1

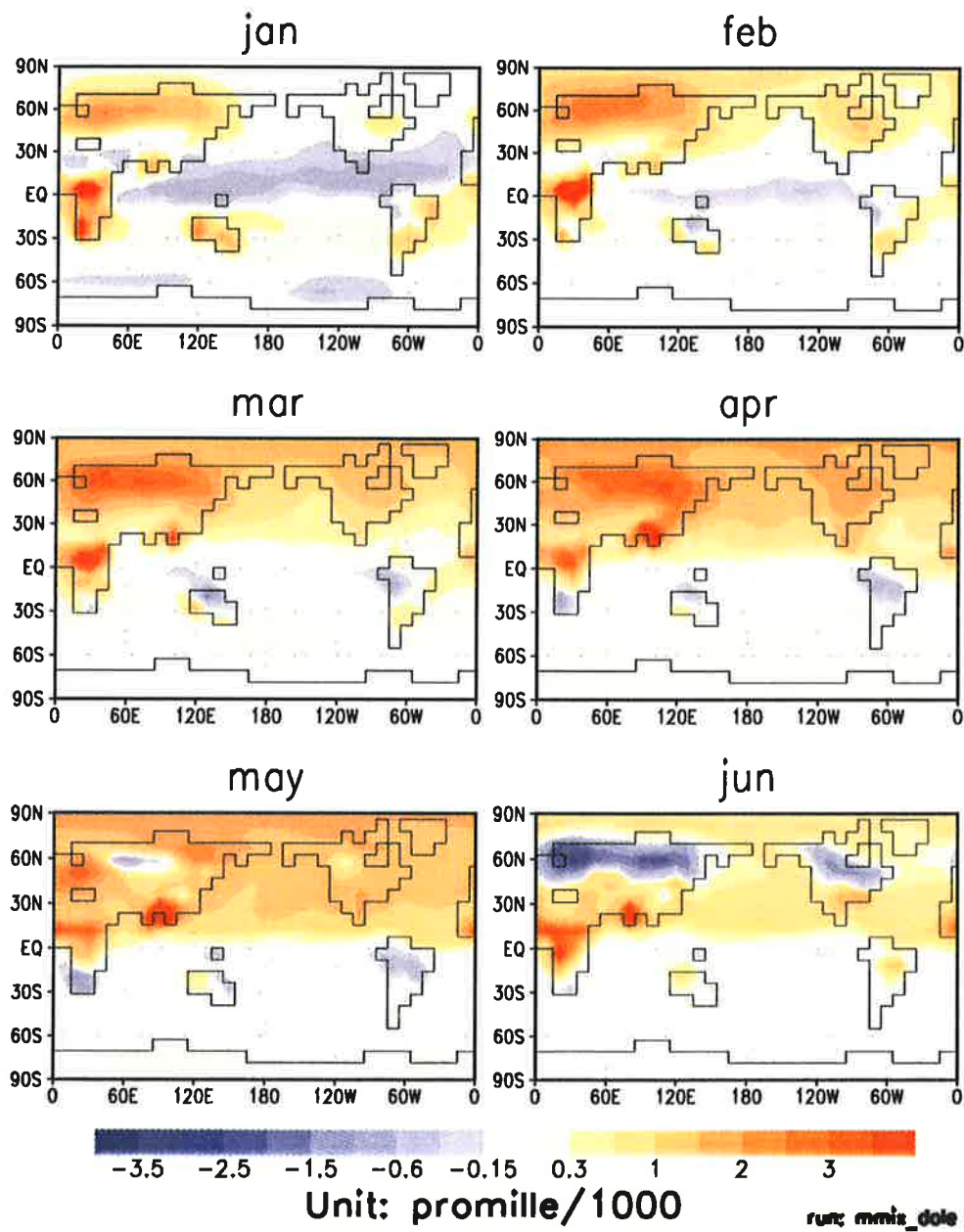


Abbildung 4.24: Jahresgang der simulierten  $\delta^{18}\text{O}$ -Verteilung in Schicht 1 (984-943hPa), dargestellt als Abweichungen vom atmosphärischen Mittelwert in ppm ( $10^{-3}\%$ ). Monate Januar bis Juni.

# Jahresgang des simulierten $\delta^{18}\text{O}$

in Schicht 1

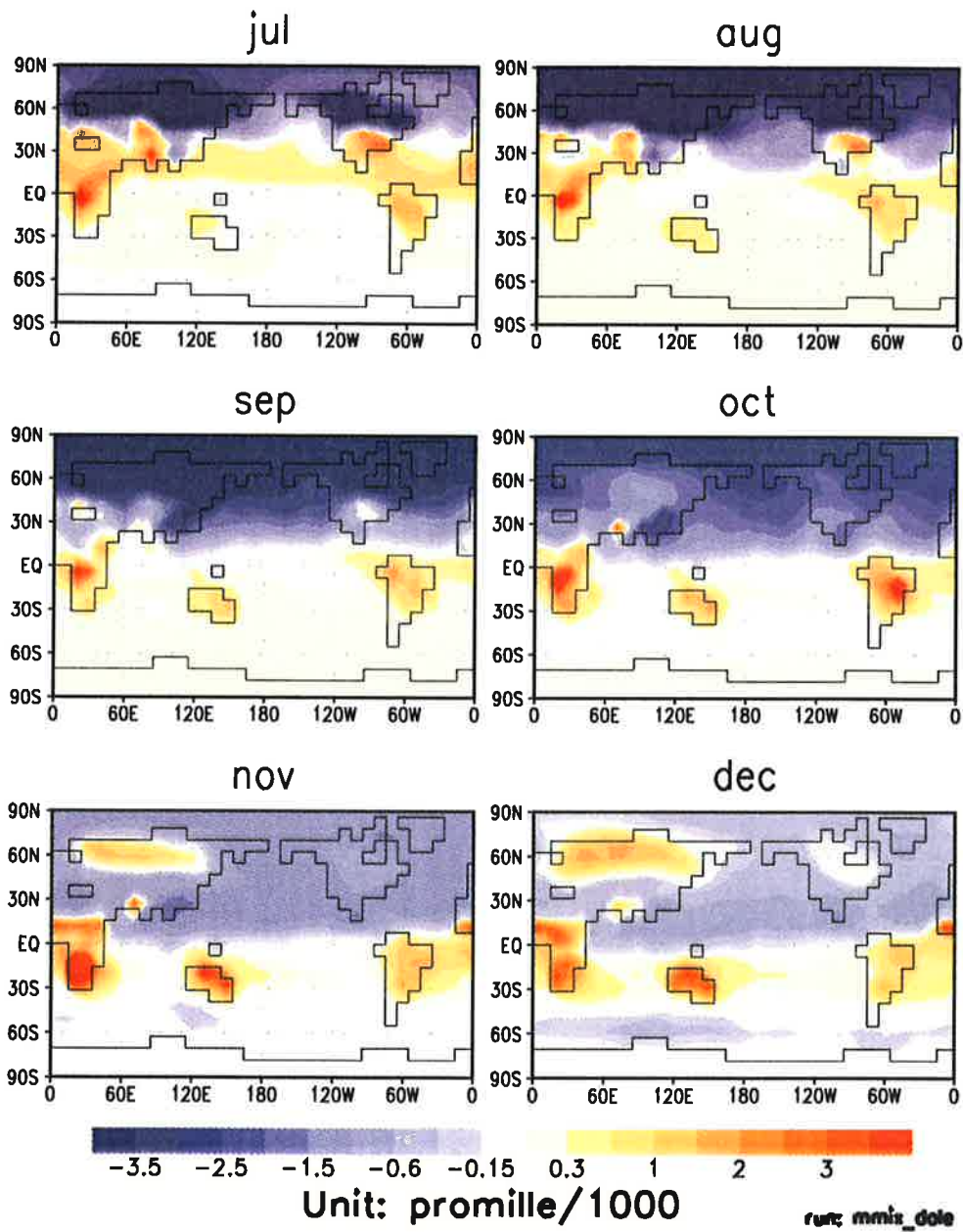


Abbildung 4.25: Jahresgang der simulierten  $\delta^{18}\text{O}$ -Verteilung in Schicht 1 (984-943hPa), dargestellt als Abweichungen vom atmosphärischen Mittelwert in ppm ( $10^{-3}\text{‰}$ ). Monate Juli bis Dezember.

## 5. Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde der Dole-Effekt, d.h. das Isotopenverhältnis von  $^{18}\text{O}$  zu  $^{16}\text{O}$  des atmosphärischen Sauerstoffes, mit Hilfe von numerischen Simulationsmodellen untersucht. Dazu wurden die simulierten Sauerstoffaustauschprozesse im Klimasystem global bilanziert. Alle Berechnungen für den Dole-Effekt fanden auf der Basis von monatlichen Mittelwerten auf einem globalen Gitter statt. Dadurch konnte die räumliche und zeitliche Variabilität der in die Berechnungen eingehenden Parameter besser berücksichtigt werden, als es mit Abschätzungen des Dole-Effektes auf der Basis von Jahresmittelwerten bisher möglich war.

Um den gesamten Sauerstoffumsatz zu erfassen, wurden Simulationen mit einem Atmosphärenmodell mit integrierten Wasserisotopen, mit einem Modell der Landvegetation und mit einem Modell des ozeanischen Kohlenstoffkreislaufes durchgeführt. Es stellte sich heraus, daß sich der Dole-Effekt mit Hilfe von Simulationen realistisch wiedergeben läßt. Die Größe des simulierten Dole-Effektes liegt mit 22.4 ‰ schon recht nahe am beobachteten Wert von 23.5 ‰. Die Unsicherheit des berechneten Dole-Effektes betrug etwa  $\pm 2$  ‰. Da sich die mit der Simulation verbundenen Fehler nicht genau angeben lassen, wurde sie vor allem über die Unsicherheiten der verwendeten Fraktionierungsfaktoren abgeschätzt.

Der Sauerstoffumsatz der Biosphäre ist wesentlich am Zustandekommen des Dole-Effektes beteiligt. Aus den Berechnungen ergab sich, daß die Landbiosphäre am Gesamtumsatz von Sauerstoff im Klimasystem zu etwa 72 % und die Ozeanbiosphäre zu etwa 28 % beteiligt ist. Der terrestrische Dole-Effekt, also der Beitrag der Landbiosphäre am Dole-Effekt, wurde mit Hilfe der Simulation zu 24.5 ‰ bestimmt. Der aus den Modellrechnungen resultierende ozeanische Dole-Effekt, d.h. der Beitrag der Ozeanbiosphäre am Dole-Effekt, lag bei 18.4 ‰. Die Anteile der Land- und der Ozeanbiosphäre unterscheiden sich also beträchtlich voneinander. Daraus folgte als ein wichtiges Ergebnis dieser Untersuchung, daß der Wert des Dole-Effektes empfindlich auf Verschiebungen der relativen Gewichte von Ozean- und Landproduktivität reagiert.

Außerdem wurde die Verteilung der Sauerstoffisotope in der Luft mit Hilfe eines Transportmodells der Atmosphäre simuliert. Die berechneten Sauerstoffumsätze der terrestrischen und der marinen Biosphäre wurden als Eingangsgrößen für die Simulation der Verteilung der Sauerstoffisotope in der Luft verwendet.

Die simulierte Verteilung des  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Verhältnisses in der Atmosphäre wies nur sehr geringe räumliche und zeitliche Schwankungen auf. Das ist vor allem darauf zurückzuführen, daß der jährliche Umsatz von Sauerstoff mit  $10^{15}$  mol  $\text{O}_2$  klein ist gegenüber dem atmosphärischen Gesamtgehalt von  $10^{19}$  mol  $\text{O}_2$ . Hinzu kommt, daß der Sauerstoff

in der atmosphärischen Zirkulation relativ schnell durchmischt wird. Die Abweichungen vom mittleren  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$ -Wert, also vom Dole-Effekt, betragen maximal  $\pm 0.004\text{‰}$ . Abweichungen in dieser Größenordnung liegen weit unter der Standardauflösung derzeit verfügbarer massenspektrometrischer Apparate von  $\pm 0.1\text{‰}$ . Aus den Resultaten der Simulation läßt sich somit schlußfolgern, daß der Wert des Dole-Effektes innerhalb der Meßgenauigkeit als global einheitlich betrachtet werden kann.

Der in dieser Arbeit gewählte Ansatz zur Berechnung des Dole-Effektes mit Hilfe von Modellen könnte in Zukunft auch dazu benutzt werden, die Schwankungen des Dole-Effektes auf längeren Zeitskalen zu simulieren. Eine solche Untersuchung bietet sich an, da man die Variationen der Größe des Dole-Effektes über Zeiträume von vielen tausend Jahren hinweg verfolgen kann [Bender et al., 1994], [Leuenberger, 1996].

Dazu analysiert man die zeitliche Entwicklung des Isotopenverhältnisses von Ozeanwasser mit Hilfe von Sedimentbohrungen in der Tiefsee und die des atmosphärischen Sauerstoffes mit Hilfe von Eisbohrungen aus der darin eingeschlossenen Luft. Kennt man das Alter dieser beiden Größen, kann man aus ihrer Differenz berechnen, welchen Wert der Dole-Effekt zur jeweiligen Zeit hatte. Wenn man die Abweichungen des Dole-Effektes, bezogen auf seinen heutigen Wert, gegen die Zeit aufträgt, erhält man den sogenannten  $\Delta$ -Dole-Effekt, wie in Abbildung 5.1 dargestellt.

Aus der Abbildung kann man ersehen, daß der  $\Delta$ -Dole-Effekt im Laufe der Zeit um höchstens  $\pm 0.5\text{‰}$  variiert hat. Der Dole-Effekt unterschied sich also meist nur geringfügig von seinem heutigen Wert. Während sich das Klima immer wieder geändert hat, blieb seine Größe nahezu konstant. Man würde aber erwarten, daß sich aus veränderten klimatischen Bedingungen auch veränderte Produktivitäten der Land- und der Ozeanbiosphäre ergeben. Wie diese Arbeit gezeigt hat, würde sich in dem Fall auch die Größe des Dole-Effektes ändern, denn eine anwachsende biologische Produktion auf dem Festland erhöht den Wert des Dole-Effektes, eine steigende ozeanische Produktion hingegen senkt ihn ab.

Zur Erklärung der relativ geringen Variabilität des Dole-Effektes bieten sich mindestens zwei verschiedene Hypothesen an :

- Die Veränderungen der terrestrischen und der marinen Biosphäre haben zur gleichen Zeit und in ungefähr dem gleichen Ausmaß stattgefunden. Am Verhältnis der Produktivitäten relativ zueinander hat sich dabei kaum etwas geändert.
- Die Produktivitäten von Land- und Ozeanbiosphäre haben sich verschieden stark geändert. Gleichzeitig haben sich jedoch auch die atmosphärische Zirkulation, die Ozeanzirkulation, der Wasserkreislauf, und damit der ozeanische und der terrestrische Dole-Effekt gerade so verändert, daß sich die meisten Änderungen (zufällig) gegenseitig kompensiert haben.

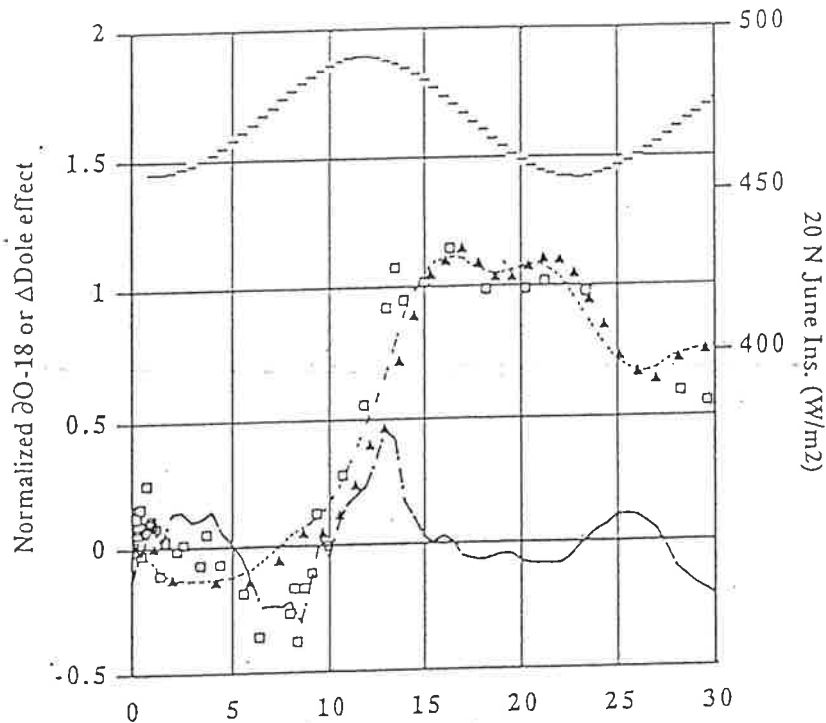


Abbildung 5.1: Meßwerte von  $\delta^{18}\text{O}_{\text{ocean}}$  (Dreiecke) und  $\delta^{18}\text{O}_{\text{atm}}$  (Quadrate) aus dem Eisbohrkern GISP2, die daraus berechneten Werte des  $\Delta$ -Dole-Effektes (durchgezogene Linie), alle in [‰], sowie die solare Einstrahlung auf  $20^\circ\text{N}$ , im Juni, in [ $\text{W}/\text{m}^2$ ] (obere Linie), aufgetragen gegen das Alter in tausend Jahren vor heute. Aus : [Bender et al., 1994]

Welche der beiden Erklärungen für die beschriebene Stabilität des Dole-Effektes zutrifft, konnte bisher nicht festgestellt werden. Die Ergebnisse dieser Arbeit deuten aber eher auf die erste Möglichkeit hin. Die Größe des Dole-Effektes wird nämlich nur dann durch Änderungen der relativen Gewichte der Produktivitäten beeinflusst, wenn es zwischen dem terrestrischen und dem ozeanischen Dole-Effekt eine nennenswerte Differenz gibt. Ist sie klein, so wird der Wert des Dole-Effektes auch bei anderen relativen Produktivitäten kaum Unterschiede aufweisen. Diese Differenz war aber mit mehr als 6 ‰ in dieser Untersuchung noch größer als der von Bender et al. [1994] abgeschätzte Unterschied von 3.5 ‰. Gegenüber der Abschätzung von Bender et al. ist in dieser Arbeit der relative Unterschied von terrestrischer und ozeanischer Produktivität für den  $\Delta$ -Dole-Effekt demnach von noch entscheidenderer Bedeutung. Mit einem modifizierten Modell, daß die Simulation des Dole-Effektes auf einer längeren Zeitskala erlaubt, kann man Fragestellungen dieser Art in Zukunft genauer untersuchen.

1994 年 12 月 22 日 星期一 上午 10 时 30 分 在 北京 人民 大会堂 举行 了 第 一 次 会 议

## 6. Literaturverzeichnis

- Baertschi, P. (1976) Absolute  $^{18}\text{O}$  content of standard mean ocean water. *Earth and Planet. Sci. Lett.* 31, 341-344.
- Bariac, T., J. Gonzalez-Dunia, N. Katerji, O. Béthenod, J.M. Bertolini and A. Mariotti (1994a) Variabilité spatio-temporelle de la composition isotopique de l'eau ( $^{18}\text{O}$ ,  $^2\text{H}$ ) dans le continuum sol-plante-atmosphère: 2. Approche en conditions naturelles. *Chemical Geology* 115, 317-333.
- Bariac, T., J. Gonzalez-Dunia, F. Tardieu, D. Tessier and A. Mariotti (1994b) Variabilité spatiale de la composition isotopique de l'eau ( $^{18}\text{O}$ ,  $^2\text{H}$ ) au sein des organes des plantes aériennes: 2. Approche en conditions contrôlées. *Chemical Geology* 115, 307-315.
- Bender, M.L. (1990) The  $\delta^{18}\text{O}$  of dissolved  $\text{O}_2$  in seawater : A unique tracer of circulation and respiration in the deep sea. *J. Geophys. Res.* 95, 22243-22252.
- Bender, M.L. and K.D. Grande (1987) Production, respiration, and the isotope geochemistry of  $\text{O}_2$  in the upper water column. *Global Biogeochemical Cycles* 1, 49-59.
- Bender, M.L., L.D. Labeyrie, D. Raynaud and C. Lorius (1985) Isotopic composition of atmospheric  $\text{O}_2$  in ice linked with deglaciation and global primary productivity. *Nature* 318, 349-352.
- Bender, M.L., T. Sowers, M.-L. Dickson, J. Orchard, P. Grootes, P.A. Mayewski and D.A. Meese (1994) Climate correlations between Greenland and Antarctica during the past 100,000 years. *Nature* 372, 663-666.
- Bender, M.L., T. Sowers and L. Labeyrie (1994) The Dole effect and its variations during the last 130,000 years as measured in the Vostok ice core. *Global Biogeochemical Cycles* 8, 363-376.
- Benson, B.B. and D. Krause, Jr. (1984) The concentration and isotopic fractionation of oxygen dissolved in fresh water and seawater in equilibrium with the atmosphere. *Limnol. and Oceanogr.* 29, 620-632.
- Berry, J.A. (1992) Biosphere, atmosphere, ocean interactions : A plant physiologist's perspective. In : *Primary productivity and biogeochemical cycles in the sea*, edited by P.G. Falkowski and A.D. Woodhead, Plenum Press, New York, 441-454.
- Broecker, W.S. (1986) Oxygen isotope constraints on surface ocean temperatures. *Quat. Res.* 26, 121-134.
- Broecker, W.S. and T.-H. Peng, editors (1982) *Tracers in the Sea*. Eldigio Press, Lamont-Doherty Geological Observatory, Columbia University, Palisades, New York.

- Brooks, A. and G.D. Farquhar (1985) Effect of temperature on the CO<sub>2</sub> / O<sub>2</sub> specificity of ribulose-1,5-biphosphate carboxylase / oxygenase and the rate of respiration in the light. *Planta* 165, 397-406.
- Chappellaz, J. and N.J. Shackleton (1986) Oxygen isotopes and sea level. *Nature* 324, 137-140.
- Ciais, P., A.S. Denning, P.P. Tans, J.A. Berry, D.A. Randall, G.J. Collatz, P.J. Sellers, J.W.C. White, M. Trolier, H.A.J. Meijer, R.J. Francey, P. Monfray and M. Heimann (1996a) A three dimensional synthesis study of  $\delta^{18}\text{O}$  in atmospheric CO<sub>2</sub>. Part I: Surface fluxes. *Global Biogeochemical Cycles*, submitted.
- Ciais, P., P.P. Tans, A.S. Denning, R.J. Francey, M. Trolier, H.A.J. Meijer, J.W.C. White, J.A. Berry, D.A. Randall, G.J. Collatz, P.J. Sellers, P. Monfray and M. Heimann (1996b) A three dimensional synthesis study of  $\delta^{18}\text{O}$  in atmospheric CO<sub>2</sub>. Part II: Simulations with the TM2 transport model. *Global Biogeochemical Cycles*, submitted.
- Claussen, M. and M. Esch (1994) Biomes computed from simulated climatologies. *Climate Dynamics* 9, 235-243.
- Craig, H. (1957) Isotopic standards for carbon and oxygen and correction factors for mass-spectrometric analysis of carbon dioxide. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 12, 133-149.
- Craig, H. (1961) Standard for reporting concentrations of deuterium and oxygen-18 in natural waters. *Science* 133, 1833-1834.
- Craig, H. and A. Gordon (1965) Deuterium and oxygen-18 variations in the ocean and the marine atmosphere. In : *Stable isotopes in oceanic studies and paleotemperatures*, edited by Laboratory of geology and nuclear science, Pisa.
- Dansgaard, W. (1964) Stable Isotopes in precipitation. *Tellus* 16, 436-468.
- Dole, M. (1935) The relative atomic weight of oxygen in water and in air. *J. Am. Chem. Soc.* 57, 2731.
- Dole, M., R.C. Hawkins and H.A. Barker (1947) Bacterial fractionation of oxygen isotopes. *J. Am. Chem. Soc.* 69, 226-228.
- Dole, M. and G. Jenks (1944) Isotopic composition of photosynthetic oxygen. *Science* 100, 409.
- Dole, M., G.A. Lane, D.P. Rudd and D.A. Zankelies (1954) Isotopic composition of atmospheric oxygen and nitrogen. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 6, 65-78.
- Dongman, G. (1974) The contribution of land photosynthesis in the stationary enrichment of  $^{18}\text{O}$  in the atmosphere. *Radiation and Environmental Biophysics* 11, 219-225.



- Dongman, G., H.W. Nürnberg, H. Förstel and D. Wagener (1974) On the enrichment of  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  in the leaves of transpiring plants. *Radiat. Environ. Biophysics* 11, 41-52.
- Eppley, R.W. and B.J. Peterson (1979) Particulate organic matter flux and planctonic new production in the deep ocean. *Nature* 282, 677-680.
- Epstein, S. and L. Zeiri (1988) Oxygen and carbon isotopic composition of gases respired by humans. *Proc. National Academy of Science U.S.A.* 85, 1727-1731.
- Fairbanks, R.G. and R.K. Matthews (1978) The marine oxygen isotope record in Pleistocene coral, Barbados, West Indies. *Quat. Res.* 10, 181-196.
- Farquhar, G.D., S. von Caemmerer and J.A. Berry (1980) A biochemical model of photosynthetic  $\text{CO}_2$  assimilation in leaves of  $\text{C}_3$  species. *Planta* 149, 78-90.
- Farquhar, G.D., J. Lloyd, J.A. Taylor, L.B. Flanagan, J.P. Syvertsen, K.T. Hubick, S. Chin Wong and J.R. Ehleringer (1993) Vegetation effects on the isotopic composition of oxygen in atmospheric  $\text{CO}_2$ . *Nature* 363, 439-443.
- Farquhar, G.D. and T.D. Sharkey (1982) Stomatal conductance and photosynthesis. *Ann. Rev. Plant Physiol.* 33, 317-345.
- Förstel, H. (1978) The enrichment of  $^{18}\text{O}$  in leaf water under natural conditions. *Radiat. Environ. Biophys.* 15, 323-344.
- Fuchs, A. and M.C. Leuenberger (1996)  $\delta^{18}\text{O}$  of atmospheric oxygen measured on the GRIP ice core document stratigraphic disturbances in the lowest 10 % of the core. *Geophys. Res. Lett.* 23, 1049-1052.
- Gamo, T., M. Tsutsumi, H. Sakai, T. Nakazawa, M. Tanaka, H. Honda, H. Kubo and T. Itoh (1989) Carbon and oxygen isotope ratios of carbon dioxide of a stratospheric profile over Japan. *Tellus* 41, 127-133.
- Guy, R.D., J.A. Berry, M.L. Fogel and T.C. Hoering (1989) Differential fractionation of oxygen isotopes by cyanide-resistant and cyanide-sensitive respiration in plants. *Planta* 177, 483-491.
- Guy, R.D., M.L. Fogel and J.A. Berry (1993) Photosynthetic fractionation of the stable isotopes of oxygen and carbon. *Plant Physiology* 101, 37-47.
- Hegerl, G.C., K. Hasselmann, U. Cubasch, J.F.B. Mitchell, E. Roeckner, R. Voss and J. Waszkewitz (1997) On multi-fingerprint detection and attribution of greenhouse gas- and aerosol forced climate change. *Climate Dynamics*, accepted.
- Heimann, M. (1995) The global atmospheric tracer model TM2. Technical Report No. 10, Deutsches Klimarechenzentrum, Hamburg, Germany.
- Heimann, M. (1993) The global carbon cycle in the climate system. In : *Modelling oceanic climate interactions*, edited by J. Willebrand and D.L.T. Anderson, NATO ASI Series Vol. I 11, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 299-336.

- Hein, R., P.J. Crutzen and M. Heimann (1997) An inverse modeling approach to investigate the global atmospheric methane cycle. *Global Biogeochem. Cycles*, in press.
- Hoffmann, G. (1995) Stabile Wasserisotope im allgemeinen Zirkulationsmodell ECHAM. Examensarbeit Nr. 27 (Diss.), Max-Planck-Institut für Meteorologie, Hamburg, Germany.
- Horibe, Y., K. Shigehara and C.C. Langway, Jr. (1985) Chemical and isotopic composition of air inclusions in a Greenland ice core. *Earth and Planet. Sci. Lett.* 73, 207-210.
- Horibe, Y., K. Shigehara and Y. Takakuwa (1973) Isotope separation factor of carbon dioxide - water system and isotopic composition of atmospheric oxygen. *J. Geophys. Res.* 78, 2625-2629.
- Imbrie, J., J.D. Hays, D.G. Martinson, A. McIntyre, A.C. Mix, J.J. Morley, N.G. Pisias, W.L. Prell and N.J. Shackleton (1984) The orbital theory of Pleistocene climate: Support from a revised chronology of the marine  $\delta^{18}\text{O}$  record. In: *Milankovitch and Climate*, edited by A.L. Berger et al., D. Reidel, Norwell, Mass., 269-305.
- Jacob, H. and C. Sonntag (1991) An 8-year record of the seasonal variation of  $^2\text{H}$  and  $^{18}\text{O}$  in atmospheric water vapour and precipitation at Heidelberg, Germany. *Tellus* 43, 291-300.
- Jahnke, R.A. (1996) The global ocean flux of particulate organic carbon: Areal distribution and magnitude. *Global Biogeochemical Cycles* 10, 71-88.
- Jouzel, J., C. Lorius, J.R. Petit, C. Genthon, N.I. Barkov, V.M. Kotlyakov and V.M. Petrov (1987) Vostok ice core: a continuous isotope temperature record over the last climatic cycle (160,000 years). *Nature* 329, 403-408.
- Jouzel, J., G.L. Russell, R.J. Suozzo, R.D. Koster, J.W.C. White and W.S. Broecker (1987) Simulations of the HDO and  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  atmospheric cycles using the NASA GISS general circulation model: The seasonal cycle for present-day conditions. *Journal of Geophysical Research* 92, 14,739-14,760.
- Kaduk, J. (1995) Simulation der Kohlenstoffdynamik der globalen Landbiosphäre mit SILVAN - Modellbeschreibung und Ergebnisse. Examensarbeit Nr. 42 (Diss.), Max-Planck-Institut für Meteorologie, Hamburg, Germany.
- Keeling, C.D., R.B. Bacastow, A.F. Carter, S.C. Piper, T.P. Whorf, M. Heimann, W.G. Mook and H. Roeloffzen (1989) A three dimensional model of atmospheric  $\text{CO}_2$  transport based on observed winds: 1. Analysis of observational data. In: *Aspects of climate variability in the Pacific and the Western Americas*, edited by D.H. Peterson, American Geophysical Union Monograph 55, Washington D.C., 165-236.
- Keeling, R.F. (1995) The atmospheric oxygen cycle: The oxygen isotopes of atmospheric  $\text{CO}_2$  and  $\text{O}_2$  and the  $\text{O}_2/\text{N}_2$  ratio. *Rev. Geophys., Supplement*, US Natl. Report to the International Union of Geodesy and Geophysics 1991-1994, 1253-1262.

- Keeling, R.F., R.P. Najjar, M. Bender and P.P. Tans (1993) What atmospheric oxygen measurements can tell us about the global carbon cycle. *Global Biogeochemical Cycles* 7, 37-67.
- Keeling, R.F., S.C. Piper and M. Heimann (1996) Global and hemispheric CO<sub>2</sub> sinks deduced from changes in atmospheric O<sub>2</sub> concentration. *Nature* 381, 218-221.
- Keeling, R.F. and S.R. Shertz (1992) Seasonal and interannual variations in atmospheric oxygen and implications for the global carbon cycle. *Nature* 358, 723-727.
- Kiddon, J., M.L. Bender, J. Orchardo, D.A. Caron, J.C. Goldman and M. Dennett (1993) Isotopic fractionation of oxygen by respiring marine organisms. *Global Biogeochemical Cycles* 7 (3), 679-694.
- Klots, C.E., and B.B. Benson (1963) Isotope effect in the solution of oxygen and nitrogen in distilled water. *J. Chem. Phys.* 38, 890-892.
- Kozaki, A. and G. Takeba (1996) Photorespiration protects C3 plants from photooxidation. *Nature* 384, 557-560.
- Kroopnick, P.M. (1980) Isotopic fractionations during oxygen consumption and carbonate dissolution within the North Atlantic deep water. *Earth and Planet. Sci. Lett.* 49, 485-498.
- Kroopnick, P.M. (1975) Respiration, photosynthesis, and oxygen isotope fractionation in oceanic surface water. *Limnol. and Oceanogr.* 20, 988-992.
- Kroopnick, P.M. and H. Craig (1972) Atmospheric oxygen : isotopic composition and solubility fractionation. *Science* 175, 54-56.
- Kroopnick, P.M. and H. Craig (1976) Oxygen isotope fractionation in dissolved oxygen in the deep sea. *Earth and Planet. Sci. Lett.* 32, 375-388.
- Kroopnick, P.M., R.F. Weiss and H. Craig (1972) Total CO<sub>2</sub>, <sup>13</sup>C, and dissolved oxygen-<sup>18</sup>O at GEOSECS II in the North Atlantic. *Earth and Planet. Sci. Lett.* 16, 103-110.
- Kurz, K.D. (1993) Zur saisonalen Variation des ozeanischen Kohlendioxidpartialdrucks, Examensarbeit Nr. 18 (Diss.), Max-Planck-Institut für Meteorologie, Hamburg, Germany.
- Lane, G.A. and M. Dole (1956) Fractionation of oxygen isotopes during respiration. *Science* 123, 574-576.
- Leuenberger, M. (1996) Modelling of the signal transfer of seawater δ<sup>18</sup>O to the δ<sup>18</sup>O of atmospheric oxygen using a diagnostic box-model for the terrestrial and marine biosphere. *Journal of Geophysical Research GISP2 / GRIP special issue.*
- Levitus, S. and T.P. Boyer (1994) NOAA Atlas NESDIS 2, World Ocean Atlas 1994, Volume 2: Oxygen. U.S. Department of Commerce, Washington, D.C.

- Liss, P.S. and L. Merlivat (1986) Air-sea gas exchange rates : introduction and synthesis. In : The role of air-sea exchange in geochemical cycling, edited by P. Buat-Ménard, Vol. 185, D. Reidel Publishing Company, Hingham, 113-127.
- Maier-Reimer, E. (1993) Geochemical cycles in an ocean general circulation model. Pre-industrial tracer distributions. *Global Biogeochemical Cycles* 7, 645-677.
- Maier-Reimer, E. and U. Mikolajewicz (1992) The Hamburg large scale geostrophic ocean general circulation model (cycle 1). Technical Report No. 2, Deutsches Klimarechenzentrum, Hamburg, Germany.
- Majoube, M. (1971a) Fractionnement en  $^{18}\text{O}$  entre la glace et la vapeur d'eau. *J. Chim. Phys.* 68, 625-636.
- Majoube, M. (1971b) Fractionnement en oxygène 18 et en deuterium entre l'eau et sa vapeur. *J. Chim. Phys.* 68, 1423-1436.
- Merlivat, L. (1978) Molecular diffusivities of  $\text{H}_2^{16}\text{O}$ ,  $\text{HD}^{16}\text{O}$ , and  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  in gases. *J. Chem. Phys.* 69, 2864-2871.
- Modellbetreuungsgruppe (1994) The ECHAM 3 atmospheric general circulation model. Technical Report No. 6, Deutsches Klimarechenzentrum, Hamburg, Germany.
- Morita, N. and T. Titani (1936) Über den Unterschied in der Isotopenzusammensetzung von Luft- und Wassersauerstoff. *Bull. Chem. Soc. Japan* 11, 36-38.
- Peixoto, J.P. and A.H. Oort (1992) *Physics of climate*. American Institute of Physics, New York.
- Prentice, I.C., W. Cramer, S.P. Harrison, R. Leemans, R.A. Monserud and A.M. Solomon (1992) A global biome model based on plant physiology and dominance, soil properties and climate. *Journal of Biogeography* 19, 117-134.
- Quay, P., S. Emerson, D.O. Wilbur and C. Stump (1993) The  $\delta^{18}\text{O}$  in the surface waters of the subarctic pacific : a tracer of biological productivity. *J. Geophys. Res.* 98, 8447-8458.
- Rakestraw, N.W., D.P. Rudd and M. Dole (1951) Isotopic composition of oxygen in air dissolved in Pacific ocean water as a function of depth. *J. Am. Chem. Soc.* 73, 2976.
- Roake, W.E. and M. Dole (1950) Oxygen isotope exchange in the electric discharge. *J. Am. Chem. Soc.* 72, 36-40.
- Rozanski, K., L. Araguas-Araguas and R. Gonfiantini (1992) Relation between long-term trends of oxygen-18 isotope composition of precipitation and climate. *Science* 258, 981-985.
- Ruben, S., M. Randall, M. Kamen and J.L. Hyde (1941) Heavy oxygen ( $\text{O}^{18}$ ) as a tracer in the study of photosynthesis. *J. Am. Chem. Soc.* 63, 877-879.

- Liss, P.S. and L. Merlivat (1986) Air-sea gas exchange rates : introduction and synthesis. In : The role of air-sea exchange in geochemical cycling, edited by P. Buat-Ménard, Vol. 185, D. Reidel Publishing Company, Hingham, 113-127.
- Maier-Reimer, E. (1993) Geochemical cycles in an ocean general circulation model. Pre-industrial tracer distributions. *Global Biogeochemical Cycles* 7, 645-677.
- Maier-Reimer, E. and U. Mikolajewicz (1992) The Hamburg large scale geostrophic ocean general circulation model (cycle 1). Technical Report No. 2, Deutsches Klimarechenzentrum, Hamburg, Germany.
- Majoube, M. (1971a) Fractionnement en  $^{18}\text{O}$  entre la glace et la vapeur d'eau. *J. Chim. Phys.* 68, 625-636.
- Majoube, M. (1971b) Fractionnement en oxygène 18 et en deuterium entre l'eau et sa vapeur. *J. Chim. Phys.* 68, 1423-1436.
- Merlivat, L. (1978) Molecular diffusivities of  $\text{H}_2^{16}\text{O}$ ,  $\text{HD}^{16}\text{O}$ , and  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  in gases. *J. Chem. Phys.* 69, 2864-2871.
- Modellbetreuungsgruppe (1994) The ECHAM 3 atmospheric general circulation model. Technical Report No. 6, Deutsches Klimarechenzentrum, Hamburg, Germany.
- Morita, N. and T. Titani (1936) Über den Unterschied in der Isotopenzusammensetzung von Luft- und Wassersauerstoff. *Bull. Chem. Soc. Japan* 11, 36-38.
- Peixoto, J.P. and A.H. Oort (1992) *Physics of climate*. American Institute of Physics, New York.
- Prentice, I.C., W. Cramer, S.P. Harrison, R. Leemans, R.A. Monserud and A.M. Solomon (1992) A global biome model based on plant physiology and dominance, soil properties and climate. *Journal of Biogeography* 19, 117-134.
- Quay, P., S. Emerson, D.O. Wilbur and C. Stump (1993) The  $\delta^{18}\text{O}$  in the surface waters of the subarctic pacific : a tracer of biological productivity. *J. Geophys. Res.* 98, 8447-8458.
- Rakestraw, N.W., D.P. Rudd and M. Dole (1951) Isotopic composition of oxygen in air dissolved in Pacific ocean water as a function of depth. *J. Am. Chem. Soc.* 73, 2976.
- Roake, W.E. and M. Dole (1950) Oxygen isotope exchange in the electric discharge. *J. Am. Chem. Soc.* 72, 36-40.
- Rozanski, K., L. Araguas-Araguas and R. Gonfiantini (1992) Relation between long-term trends of oxygen-18 isotope composition of precipitation and climate. *Science* 258, 981-985.
- Ruben, S., M. Randall, M. Kamen and J.L. Hyde (1941) Heavy oxygen ( $\text{O}^{18}$ ) as a tracer in the study of photosynthesis. *J. Am. Chem. Soc.* 63, 877-879.

- Schleser, G.H. (1979) Oxygen isotope fractionation during respiration for different temperatures of *T. utilis* and *E. coli* K12. *Radiat. Environ. Biophysics* 17, 85-93.
- Sowers, T., M. Bender and D. Raynaud (1989) Elemental and isotopic composition of occluded O<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> in polar ice. *J. Geophys. Res.* 94, 5137-5150.
- Sowers, T., M. Bender, D. Raynaud, Y.S. Korotkevitch and J. Orchardo (1991) The  $\delta^{18}\text{O}$  of atmospheric O<sub>2</sub> from air inclusions in the Vostok ice core : Timing of CO<sub>2</sub> and ice volume changes during the penultimate deglaciation. *Paleoceanography* 6, 679-696.
- Stevens, C.L.R., D. Shultz, C. Van Baalen and P.L. Parker (1975) Oxygen isotope fractionation during photosynthesis in a blue-green and a green alga. *Plant Physiology* 56, 126-129.
- Thiemens, M., T. Jackson, K. Mauersberger, B. Schueler and J. Morton (1991) Oxygen isotope fractionation in stratospheric CO<sub>2</sub>. *Geophysical Research Letters* 18, 669-672.
- Weber, C. (1996) Zur Dynamik des interhemisphärischen CO<sub>2</sub>-Transports im Ozean. Examensarbeit Nr. 43, Max-Planck-Institut für Meteorologie, Hamburg, Germany.
- Wen, J. and M.H. Thiemens (1993) First multi-isotope study of the O(<sup>1</sup>D) + CO<sub>2</sub> exchange and stratospheric consequences. *J. Geophys. Res.* 98, 12801-12808.
- White, J.W.C. (1993) Don't touch that dial. *Nature* 364, 186.
- Yakir, D., J.A. Berry, L. Giles and C.B. Osmond (1994) Isotopic heterogeneity of water in transpiring leaves : identification of the component that controls  $\delta^{18}\text{O}$  of atmospheric CO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>. *Plant, Cell and Environment* 7, 73-80.
- Yakir, D., M.J. DeNiro and P.W. Rundel (1989) Isotopic inhomogeneity of leaf water: Evidence and implications for the use of isotopic signals transduced by plants. *Geochim. Cosmochim. Acta* 53, 2769-2773.
- Yung, Y., W. De Mone and J.P. Pinto (1991) Isotopic exchange between carbon dioxide and ozone via O(<sup>1</sup>D) in the stratosphere. *Geophys. Res. Lett.* 18, 13-16.
- Zundel, G., W. Miekeley, B.M. Grisi and H. Förstel (1978) The H<sub>2</sub><sup>18</sup>O enrichment in the leaf water of tropic trees : Comparison of species from the tropical rain forest and the semi-arid region in Brazil. *Radiat. Environ. Biophys.* 15, 203-212.



## **Danksagung**

Mein Dank gilt zuallererst meinen beiden Betreuern, Herrn Prof. Dr. Günter Staudt in Tübingen und Herrn Dr. Martin Heimann in Hamburg. Ihre Unterstützung und ihr Verständnis haben mir immer wieder geholfen und sehr zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Herrn Prof. Dr. Klaus Hasselmann danke ich dafür, daß ich meine Diplomarbeit am Max-Planck-Institut für Meteorologie in Hamburg anfertigen konnte, einem Institut, an dem es Spaß gemacht hat zu arbeiten.

Außerdem möchte ich mich bei all denen bedanken, die mir im Laufe des letzten Jahres unermüdlich und großzügig geholfen haben, durch Zuhören, durch das Beantworten unzähliger Fragen, durch gute Ratschläge oder einfach so: bei den Modellbauern und Simulationshelfern Georg Hoffmann, Jörg Kaduk, Christine Weber, Katharina Six und Thomas Kaminski, bei den Korrekturlesern Axel Kleidon und Martin Werner, sowie bei Michael Vossbeck, Bernadette Walter, Wolfgang Knorr, Carola Kauhs, bei meinen Eltern - und nochmal ganz besonders bei Christine Weber.



Hiermit versichere ich, daß ich die vorliegende Arbeit selbständig verfaßt und außer der angegebenen Literatur und den Rechnern des Deutschen Klimarechenzentrums keine weiteren Hilfsmittel verwendet habe.

Hamburg, im Februar 1997

- EXAMENSARBEIT Nr. 14**  
März 1992  
**Windinduzierte interannuale Variabilität in der Warmwassersphäre 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-geostrophischer Theorie**  
Reiner Schnur
- EXAMENSARBEIT Nr. 17**  
September 1993  
**Messung des Wasserdampfes 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 Ozeanzirkulationsmodell im Zeitbereich von Dekaden**  
Ralf Weiße
- EXAMENSARBEIT Nr.25**  
August 1994  
**Inverse Modellierung des atmosphärischen Methan-Kreislaufs unter Verwendung eines drei-dimensionalen Modells des Transports und der Chemie der Troposphäre**  
Ralf Hein
- EXAMENSARBEIT Nr. 26**  
August 1994  
**Optimierung eines Seegangmodells mit der Adjungierten Methode**  
Georg Barzel
- EXAMENSARBEIT Nr. 27**  
März 1995  
**Stabile Wasserisotope im allgemeinen Zirkulationsmodell ECHAM**  
Georg Hoffmann

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

- EXAMENSARBEIT Nr. 43**  
Oktober 1996  
**Zur Dynamik des interhemisphärischen CO<sub>2</sub>-Transports im Ozean**  
Christine Weber
- EXAMENSARBEIT Nr. 44**  
November 1996  
**Erstellung eines adjungierten Modells zur Assimilierung von Daten in ein Modell der globalen ozeanischen Zirkulation**  
Ralf Giering
- EXAMENSARBEIT Nr. 45**  
Mai 1997  
**Einfluß von Wolken auf den spektralen solaren Strahlungsfluß an der Meeresoberfläche**  
Jens Meywerk
- EXAMENSARBEIT Nr. 46**  
Mai 1997  
**Simulationen zur Bildung und Entwicklung von stratosphärischem Aerosol unter besonderer Berücksichtigung der Pinatuboepisode**  
Claudia Timmreck
- EXAMENSARBEIT Nr. 47**  
Mai 1997  
**Assimilation von  $\delta^{13}\text{C}$ -Daten aus marinen Sedimentbohrkernen in das LSG zur Rekonstruktion der Ozeanzirkulation während des letzten glazialen Maximums**  
Arne M.E. Winguth
- EXAMENSARBEIT Nr. 48**  
Juni 1997  
**Simulation der  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Zusammensetzung von atmosphärischem Sauerstoff**  
Ulrike Seibt