

BERICHTE
aus dem
INSTITUT FÜR MEERESKUNDE
an der
CHRISTIAN-ALBRECHTS-UNIVERSITÄT · KIEL

Nr. 272

Anthropogenes CO₂ im Nordatlantik:

Methodische Entwicklungen und Messungen zur
Quantifizierung
des anthropogenen CO₂-Signals

von
Arne Körtzinger

1995

Kopien dieser Arbeit können bezogen werden durch:

Institut für Meereskunde
Abteilung Meereschemie
Düsternbrooker Weg 20
D-24105 Kiel

ISSN 0341 - 8561

Für Nina,

die ihren Papa nun endlich wieder
richtig genießen kann ...



**In der Wissenschaft gleichen wir alle nur den Kindern,
die am Rande des Wissens hie und da einen Kiesel aufheben,
während sich der weite Ozean des Unbekannten
vor unseren Augen erstreckt.**

Isaac Newton

Abstract

An automated analytical system for the continuous underway measurement of the CO₂ partial pressure in surface seawater and overlying air was developed. The system is based on equilibration of a continuous flow of seawater with a fixed volume of air which is being re-circulated through the system. The CO₂ content of seawater equilibrated or ambient air is monitored by infrared detection with a NDIR gas analyzer. The system is PC-interfaced and fully automated. Results from laboratory experiments as well as sea trials and intercomparison exercises are reported. It is shown that the system is characterized by a very short time constant of 75 s. The results from an at-sea intercomparison with a similar system show an excellent agreement.

The results and discussion sections are mainly based on measurements along the WOCE-WHP transect A2 obtained during *Meteor* cruise 30-2 in Oct./Nov. 1994 and basically carry three separate topics: 1) pCO₂ measurements and CO₂ flux calculations, 2) nutrients and oxygen measurements and calculations of the Redfield ratios, and 3) measurements of total dissolved inorganic carbon (C_T) and calculation of the penetration depth and inventory of anthropogenic CO₂.

The pCO₂ measurements reveal a moderate CO₂ sink in the North Atlantic Ocean during the prevailing late-summer situation with a mean partial pressure difference (sea-air) of $-28.5 \mu\text{atm}$. The data show no firm correlation with seawater temperature and concentrations of chlorophyll *a*. The pattern is clearly dominated by the air-sea invasion of CO₂ with a concomitant increase of C_T values towards the east. The calculated Revelle factor for the whole data set is 8.8. Net fluxes of CO₂ were computed according to two different parametrizations which can be regarded as upper and lower limit of the available range of parametrizations. The resulting mean fluxes are 4.8 and 8.7 mmol·m⁻²·d⁻¹.

Two different concepts for the calculation of the Redfield ratios were applied. Both suffer from the rather complex mixing patterns of the water masses encountered along the WOCE-WHP transect A2 resulting in considerable errors of the calculated ratios. However, the results underline previous findings which have important implications for the calculation of the anthropogenic signal.

The penetration of anthropogenic carbon dioxide in the North Atlantic Ocean was calculated using a back-calculation method for "preformed" values of C_T. The results show that surface water along the transect contains almost its full component of anthropogenic CO₂ (ca. $62 \mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$). Anthropogenic CO₂ has penetrated through the entire water column west of the Mid-Atlantic Ridge: even in the deepest waters (5000 m) a mean value of $10.4 \mu\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ excess CO₂ was estimated. The maximum penetration depth in the eastern basin was observed at 3600 m. A total excess CO₂ inventory of 29 Gt C was calculated for the North Atlantic Ocean (15°-65°N) from separate polynomial fit functions for both basins, being 18-23 % of literature values for the oceanic uptake of excess CO₂ between 1750 and 1994 as obtained from model calculations.

The results clearly demonstrate that the North Atlantic Ocean with the downward moving limb of the "great ocean conveyor" plays a key role in the oceanic uptake of CO₂. It is this part of world ocean where the deepest penetration of the anthropogenic CO₂ signal can be observed.

Inhaltsverzeichnis

I	Verzeichnis der Abbildungen	IV
II	Verzeichnis der Tabellen.....	VIII
III	Verzeichnis der Abkürzungen	IX
1.	Einleitung	1
2.	Theoretische Grundlagen	3
2.1	Das ozeanische Karbonatsystem.....	3
2.2	Konzepte zur Berechnung des CO ₂ -Austausches zwischen Ozean und Atmosphäre ("Air-Sea Exchange")	9
2.2.1	Grundlagen des Gasaustausches	9
2.2.2	Modelle zum Gasaustausch zwischen Atmosphäre und Ozean und phänomenologische Aspekte	12
2.2.3	Methoden zur Bestimmung von Transferkoeffizienten	15
2.2.4	Die Berechnung des Nettoflusses von CO ₂ zwischen Atmosphäre und Ozean	16
2.3	Das Konzept des "preformed" C _T ⁰ zur Quantifizierung des anthropogenen Anteils am aktuellen Gesamtkarbonatgehalt	22
2.4	Berechnung des Redfield-Verhältnisses entlang Isopyknen im Nordatlantik	29
3.	Material und Methoden.....	33
3.1	Bestimmung des CO ₂ -Partialdrucks (pCO ₂)	33
3.1.1	Prinzipielle Verfahren zur Bestimmung des CO ₂ -Partialdrucks	33
3.1.2	Entwicklung eines Analysesystems zur Bestimmung des CO ₂ -Partialdrucks.....	36
3.1.2.1	Auswahl des Verfahrens zur Bestimmung des CO ₂ -Partialdrucks.....	36
3.1.2.2	Bauweise und Funktionsprinzip des pCO ₂ -Systemes.....	37
3.1.2.3	Verwendete Komponenten und Bauteile	48
3.1.2.4	Software für Datenaustausch und Systemsteuerung	50
3.1.2.5	Berechnung des pCO ₂ aus dem Meßwert für xCO ₂	52

3.2	Bestimmung des Gesamtkarbonatgehaltes (C_T)	53
3.2.1	Prinzipielle Verfahren zur Bestimmung des Gesamtkarbonatgehaltes	53
3.2.2	Funktionsbeschreibung des Analysesystems zur Bestimmung des Gesamtkarbonatgehaltes (SOMMA)	54
3.2.2.1	Der SOMMA-Extraktor	54
3.2.2.2	Die coulometrische CO_2 -Messung	58
3.2.2.3	Berechnung und Darstellung des Ergebnisses	60
4.	Ergebnisse	61
4.1	Durchgeführte Meßkampagnen	61
4.2	Experimente zur Qualitätssicherung der Analyseverfahren	61
4.2.1	CO_2 -Partialdruckmessung	61
4.2.1.1	ALKOR-Reise 66-2	61
4.2.1.2	Internationaler pCO_2 -Workshop	65
4.2.1.3	VALDIVIA-Reise 148-2 (Interkalibrierung auf See)	70
4.2.1.4	Laborexperimente	75
4.2.2	C_T -Bestimmung (SOMMA-System)	81
4.2.2.1	Wahl des Trägergases	81
4.2.2.2	Wahl des "Headspace"-Gases	81
4.2.2.3	Zellkonditionierung und -lebensdauer	82
4.2.2.4	Einfluß von Fremdlicht auf die Coulometrie	82
4.2.2.5	Referenzmaterialien	83
4.2.2.6	Optimale Meßroutine	83
4.3	Ergebnisse der pCO_2 -Messungen	85
4.4	Berechnung des CO_2 -Flusses zwischen Ozean und Atmosphäre	93
4.5	Übersicht der Ergebnisse der Nährstoff- und Sauerstoffmessungen (METEOR 30-2)	97
4.6	Ergebnisse der C_T -Messungen (METEOR 30-2)	101
4.7	Berechnung des Redfield-Verhältnisses entlang Isopyknen (METEOR 30-2)	103
4.8	Berechnung des anthropogenen Anteils im Gesamtkarbonat über das Konzept des "preformed" C_T	112

5.	Diskussion	121
5.1	$p\text{CO}_2$ -Messungen und CO_2 -Flußberechnungen	121
5.2	Berechnung des Redfield-Verhältnisses	124
5.3	C_T -Messungen und das Konzept der "preformed" C_T -Werte	126
6.	Zusammenfassung	130
7.	Ausblick	131
8.	Literaturverzeichnis.....	132

Anhang

Anhang I
Anhang II
Anhang III
Anhang IV
Anhang V

I Verzeichnis der Abbildungen

- Abb. 1 Schematische Darstellung der Konzentrationsgradienten und Transferwiderstände beim Gasaustausch über die Luft-Wasser-Grenzfläche (nach LISS und SLATER 1974).
- Abb. 2 Idealierte Darstellung der Abhängigkeit der Transfervgeschwindigkeit von der Windgeschwindigkeit u . Dargestellt sind die in Windtunnel-Experimenten identifizierten Windregimes mit linearen Abhängigkeiten (aus LISS und MERLIVAT 1987).
- Abb. 3 Gleichzeitig bestimmte Werte der Transfervgeschwindigkeiten für O_2 und CO_2 als Funktion der Windgeschwindigkeit in 10 cm Höhe über der Wasseroberfläche (aus LISS 1973).
- Abb. 4 Normierte Rayleigh-Verteilungsfunktion zur Bestimmung der Verteilung der Windgeschwindigkeiten (in $0.5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ -Intervallen) für eine mittlere Windgeschwindigkeit von 7.4 m/s . Dargestellt sind ebenso die relativen Beiträge der Geschwindigkeitsintervalle zur Gesamt-Transfervgeschwindigkeit.
- Abb. 5 Schematische Darstellung der drei wichtigsten Bauformen von Equilibratoren: a) Duschen-Typ, b) Fritten-Typ, c) Laminarfluß-Typ (schwarze Pfeile: Wasserstrom, durchbrochene Pfeile: Gasstrom).
- Abb. 6 Schematische Darstellung des Equilibrators.
- Abb. 7 Schematische Darstellung des Analysesystems zur kontinuierlichen Messung des CO_2 -Partialdrucks im Meerwasser.
- Abb. 8 Funktionsprinzip des Multipositionsventils.
- Abb. 9 Prinzipskizze der Ventilstellungen und Flußwege für die verschiedenen Meß-Modi (links: Equilibrator-Messung, rechts: Kalibrierung bzw. Atmosphäre-Messung).
- Abb. 10 Schematische Darstellung der Verbindungen zwischen Steuerrechner und den einzelnen Systemkomponenten.
- Abb. 11 Organisation der Meßroutinen in Haupt- und Nebenschleife.
- Abb. 12 Funktionsschema des SOMMA "dynamic headspace" Analysesystems (HSG = "Headspace"-Gas, PG = Pneumatikgas, TG = Trägergas, ATG = Trägergas-Nebenstrom, HTG = Trägergas-Hauptstrom, K = Kondensator, T = Trockenrohr, O = ORBO-53-Rohr, A = Auslaß).
- Abb. 13 Schematische Darstellung der Gaskalibrierung des SOMMA-Systems.
- Abb. 14 Fahrtroute der ALKOR-Reise 66-2 von Frederikshavn/DK nach Kiel mit der Lage der Oberflächenschnitte A-B und B-C (Mai 1994).
- Abb. 15 Oberflächenprofile des pCO_2 entlang Transect A-B durch die Nordsee. Die Lage des Transects ergibt sich aus Abb. 14 (ALKOR-Reise 66-2, Mai 1994).
- Abb. 16 Oberflächenprofile des pCO_2 entlang Transect B-C durch die Nordsee. Die Lage des Transects ergibt sich aus Abb. 14. Die aus C_T und A_T berechneten pCO_2 -Werte sind als Referenz (\blacktriangle) eingetragen (ALKOR-Reise 66-2, Mai 1994).

Abbildungsverzeichnis

- Abb. 17 Auftragung der 1-Min-Mittelwerte von Meerwasser- $p\text{CO}_2$ und Wassertemperatur für die jeweilige Probennahmetiefe während eines Stationsexperiments in der inneren Deutschen Bucht (ALKOR-Reise 66-2, Mai 1994).
- Abb. 18 Ergebnisse der Meßreihe von CMDL-Standardgasen. Aufgetragen ist die Abweichung der gemessenen von den "wahren" Werten in Abhängigkeit der CO_2 -Gehalte der Standardgase. Die beiden Regressionsgeraden sind mit Steigung und Bestimmtheitsmaß eingezeichnet.
- Abb. 19 Ergebnisse der Meßreihe mit trockenem und feuchtem Keeling-Standardgas. Aufgetragen ist die Abweichung der gemessenen 1-Minuten-Mittelwerte vom "wahren" Wert. Zusätzlich ist der gemessene H_2O -Molenbruch eingezeichnet.
- Abb. 20 Ergebnisse des $p\text{CO}_2$ -Workshops (Experiment 4): neben dem Verlauf des $p\text{CO}_2$ und der Equilibratortemperatur ist die lineare Regression der $p\text{CO}_2$ -Messungen für die jeweiligen Reservoirs dargestellt.
- Abb. 21 Lage des Transects A-B des $p\text{CO}_2$ im Oberflächenwasser in der östlichen Nordsee (VALDIVIA-Reise 148-2, September 1994).
- Abb. 22 Superposition der mit dem IFM- und IOW-System auf dem Transect A-B gewonnenen $p\text{CO}_2$ -Profile in Atmosphäre und Meerwasser (VALDIVIA-Reise 148-2). Alle dargestellten Meßwerte sind 1-Min-Mittelwerte.
- Abb. 23 Ausschnitt von 165 min Dauer mit der "Feinstruktur" der $p\text{CO}_2$ -Kurven (Lage der Vergrößerung entsprechend Kasten in Abb. 22).
- Abb. 24 Überlagerung von absoluter Differenz der 1-Min-Mittelwerte beider $p\text{CO}_2$ -Profile und absolutem $p\text{CO}_2$ -Gradient (berechnet auf IFM-Profil).
- Abb. 25 Auftragung der 12s-Mittelwerte von CO_2 -Molenbruch und Wassertemperatur während des Stufenexperiments. Der Nullpunkt der Zeitachse entspricht dem Eintreffen der zweiten Probe am Kolonnenkopf des Equilibrators.
- Abb. 26 Auftragung von $-\ln(p_a - p_w / p_a^0 - p_w)$ gegen die Experimentzeitachse (analog für T). Dargestellt sind auch die Regressionsgeraden für die beiden Parameter.
- Abb. 27 CO_2 -Molenbruch, Taupunkttemperatur und Wasserbadtemperatur (jeweils 1-Min-Mittelwerte) während der Feuchtmessung eines Standardgases, aufgetragen gegen die Zeit. Die gestrichelte Linie entspricht dem CO_2 -Molenbruch des Kalibriergases.
- Abb. 28 Meßphasen des Experiments zur Feuchtmessung eines Standardgases bei drei hinreichend stabilen Wasserbadtemperaturen. Die Oszillation des CO_2 -Molenbruchs ist auf die oszillierende Wasserbadtemperatur (Regelkreis) zurückzuführen.
- Abb. 29 Fließschema der Meßroutine mit dem SOMMA-System zur Bestimmung des Gesamtkarbonatgehalts.
- Abb. 30 Fahrtroute der METEOR-Reise 30-2 von Hamburg nach St. John's, Neufundland/Kanada (Oktober/November 1994).
- Abb. 31 Horizontalprofile von $p\text{CO}_2$ in Oberflächenwasser und Atmosphäre, auf 20°C normiertem $p\text{CO}_2$ im Oberflächenwasser, Oberflächenwassertemperatur (SST) sowie Salzgehalt zwischen 8°O und 20°W (METEOR-Reise 30-2).
- Abb. 32 Horizontalprofil des $p\text{CO}_2$ in Oberflächenwasser und Atmosphäre, auf 20°C normiertem $p\text{CO}_2$ im Oberflächenwasser, Oberflächenwassertemperatur (SST) sowie Salzgehalt zwischen 20°W und 52°W (METEOR-Reise 30-2).

Abbildungsverzeichnis

- Abb. 33 Auftragung des Meerwasser- $p\text{CO}_2$ gegen die Oberflächenwassertemperatur (SST). Die Kreuze kennzeichnen Daten aus dem offenen Ozean. Die Rauten stehen für Daten aus dem Bereich der Front zwischen NACW und SAW.
- Abb. 34 Normiertes Gesamtkarbonat und Chlorophyll *a*-Gehalte im Oberflächenwasser des Nordatlantiks entlang WOCE-Transsect A2 (METEOR-Reise 30-2).
- Abb. 35 Auftragung des Meerwasser- $p\text{CO}_2$ gegen den Gehalt von Chlorophyll *a* im Oberflächenwasser.
- Abb. 36 Auftragung von $\ln p\text{CO}_2(S=35,17.35^\circ\text{C})$ gegen $\ln nC_T$. Die Geradensteigung entspricht dem Revellefaktor *R*.
- Abb. 37 Vektordarstellung der Windgeschwindigkeit und Richtung auf der Basis von 1-h-Mittelwerten entlang der Fahrtroute der METEOR-Reise 30-2 (Okt./Nov. 1994).
- Abb. 38 Auftragung der 1°-Mittelwerte von a) $p\text{CO}_2$ (Meerwasser), $p\text{CO}_2$ (Atmosphäre), b) aktueller und klimatologischer Windgeschwindigkeit, c) CO_2 -Transfergeschwindigkeit und d) CO_2 -Fluß entlang des Oberflächenschnittes über den Nordatlantik zwischen 8°W und 49°W (METEOR-Reise 30-2).
- Abb. 39 Auftragung der Sauerstoff- (links) und Silikatkonzentrationen (rechts) gegen den Druck. Die unterschiedlichen Symbole entsprechen der Aufteilung der Stationen in westliches (Stat. 437-458) und östliches Becken (Stat. 459-482, 484-486). Drei Stationen (483, 487, 488) bilden die dritte Gruppe einer flachen, subarktischen Wassermasse (SAW) aus der Labradorsee.
- Abb. 40 Auftragung von Phosphat- (links) und Nitratkonzentrationen (rechts) gegen den Druck. Die unterschiedlichen Symbole entsprechen der Dreiteilung der Stationen.
- Abb. 41 Die Variable "NO" in Abhängigkeit des Salzgehalts für alle Proben unterhalb der euphotischen Schicht (ca. 100 m).
- Abb. 42 Die Variable PO_4^0 in Abhängigkeit des Salzgehalts für alle Proben unterhalb der euphotischen Schicht (ca. 100 m).
- Abb. 43 Auftragung von C_T (links) und nC_T (rechts) gegen den Druck. Die unterschiedlichen Symbole geben die Dreiteilung der Stationen wieder.
- Abb. 44 Isoliniendarstellung der normierten C_T -Werte entlang des Ost-West-Profilsschnitts. Dargestellt sind ebenso die Lage der Stationen sowie die Tiefen der einzelnen Proben.
- Abb. 45 Tiefenlage der beiden Isopyknen 27.00 und 27.20 auf 50 Stationen entlang des WOCE-Schnittes A2 im Nordatlantik.
- Abb. 46 Regression von potentieller Temperatur θ und O_2 -Konzentration entlang den Isopyknen 27.00 (a) und 27.20 (b) im Nordatlantik. Die gestrichelte Linie ist die Sättigungskurve von O_2 in Abhängigkeit der Temperatur. Der Schnittpunkt beider Linien bezeichnet die ungefähren "preformed"-Werte θ^0 und O_2^0 .
- Abb. 47 Regression der Konzentrationen von PO_4 (a), NO_x (b), C_T (c) sowie A_T (d) und O_2 -Konzentrationen entlang der Isopykne 27.00 im Nordatlantik. Angegeben sind jeweils die Steigung der Ausgleichsgeraden und die mit Hilfe von O_2^0 berechneten "preformed"-Werte.
- Abb. 48 Regression der Konzentrationen von PO_4 (a), NO_x (b), C_T (c) sowie A_T (d) und O_2 -Konzentrationen entlang der Isopykne 27.20 im Nordatlantik. Angegeben sind jeweils die Steigung der Ausgleichsgeraden und die mit Hilfe von O_2^0 berechneten "preformed"-Werte.

Abbildungsverzeichnis

- Abb. 49 Auftragung von "NO" gegen den Salzgehalt auf den Isopyknen 27.00 (a) und 27.20 (b). Dargestellt sind die von MINSTER und BOULAHID (1987) für den TTO-NAS-Datensatz gefundenen Mischungsverhältnisse sowie drei TTO-Stationen südlich der Grand Bank vor Neufundland. Die durch invertierte Symbole hervorgehobenen Datenpunkte wurden in der weiteren Betrachtung als Endglieder ausgewählt.
- Abb. 50 Korrelationen zwischen ΔAOU , ΔP und ΔN für die Isopykne 27.00, basierend auf einem Konzept von MINSTER und BOULAHID (1987).
- Abb. 51 Korrelationen zwischen ΔAOU , ΔP und ΔN für die Isopykne 27.20, basierend auf einem Konzept von MINSTER und BOULAHID (1987).
- Abb. 52 Auftragung der "mixed layer"-Werte (obere 40 m) der O_2 -Sättigung gegen den Druck. Die punktierte Linie entspricht 100 % O_2 -Sättigung (nach WEISS 1970).
- Abb. 53 Auftragung von nC_T gegen θ für die "mixed layer"-Proben aus allen 28 Stationen. Für die Stationen der 3. Gruppe (SAW) findet sich eine eigene Korrelation.
- Abb. 54 Superposition der nC_T - θ -Korrelationen aus der Literatur, dieser Arbeit und einer früheren Arbeit von Mintrop (unveröffentlicht) für den Bereich des Atlantiks. Die Endpunkte der Geraden bezeichnen den Temperaturbereich, auf dem die Bestimmung der jeweiligen Korrelation beruht.
- Abb. 55 Isoliniendarstellung der berechneten ΔC_T^0 -Werte entlang des Ost-West-Schnittes der METEOR-Reise 30-2.
- Abb. 56 Auftragung von $\Delta C_T - 0.5 \Delta A_T$ gegen AOU für die Daten des östlichen Beckens. Die Daten folgen linearen Beziehungen, die für die drei markanten Bereiche der AOU -Tiefenprofile aufgestellt werden können: Oberfläche bis AOU -Maximum bei etwa 720 dbar (a), AOU -Maximum bis AOU -Minimum bei etwa 2000 dbar (b), AOU -Minimum bis zum Boden (c). Ebenso ist eine Gerade mit der Steigung 0.83 (AOU -Faktor nach RKR-Modell) eingezeichnet..
- Abb. 57 Auftragung von $\Delta C_T - 0.5 \Delta A_T$ gegen AOU für die Daten des westlichen Beckens. Die Daten folgen drei linearen Beziehungen, die für die drei markanten Bereiche der AOU -Tiefenprofile aufgestellt werden können: Oberfläche bis AOU -Maximum bei etwa 550 dbar (a), AOU -Maximum bis AOU -Minimum bei etwa 1800 dbar (b), AOU -Minimum bis zum Boden (c). Ebenso ist eine Gerade mit der Steigung 0.83 (AOU -Faktor nach RKR-Modell) eingezeichnet.
- Abb. 58 Kumulierte Tiefenprofile des anthropogenen Gesamtkarbonatanteils C_T^{ant} und Fitpolynome im westlichen (links) und östlichen Becken (rechts) des Nordatlantiks.
- Abb. 59 Darstellung der Flächen des Nordatlantiks (flächentreu), die bei der Berechnung des anthropogenen CO_2 -Inventars berücksichtigt wurden. Als Grenzen wurden die 1000-m-Tiefenlinie, die Kammlinie des mittelatlantischen Rückens, $15^\circ N$ und die Grönland-Island-Schwelle/Island-Färöer-Schwelle gewählt. Für jedes Becken wurde ein individuelles Fitpolynom berechnet.

II Verzeichnis der Tabellen

- Tab. 1 Abschätzung der mit modernen analytischen Methoden erreichbaren Reproduzierbarkeit bzw. Genauigkeit für die Parameter des marinen Karbonatsystems (nach MILLERO *et al.* 1993a).
- Tab. 2 Zusammenstellung der mittleren Abweichungen bei der Berechnung der Parameter des marinen Karbonatsystems, basierend auf den möglichen Kombinationen jeweils zweier gemessener Parameter. Zugrunde gelegt wurden die analytischen Genauigkeiten nach Tab. 1 (nach MILLERO *et al.* 1993a).
- Tab. 3 Zusammenstellung der mittleren Fehler der Parameter des marinen Karbonatsystems, basierend auf den unterschiedlichen Literaturwerten für die thermodynamischen Konstanten (UNESCO 1994, nach MILLERO *et al.* 1993a).
- Tab. 4 Übersicht der angewendeten Konzepte zum Gasaustausch zwischen Ozean und Atmosphäre.
- Tab. 5 Redfield-Verhältnisse für verschiedene Isopyknen im Nordatlantik nach TAKAHASHI *et al.* (1985) sowie MINSTER und BOULAHIDID (1987) im Vergleich zu der Originalarbeit von REDFIELD *et al.* (1963).
- Tab. 6 Mittleres Redfield-Verhältnis nach TAKAHASHI *et al.* (1985) sowie MINSTER und BOULAHIDID (1987).
- Tab. 7 CO₂-Gehalte der im Rahmen der internationalen Interkalibrierung von pCO₂-Systemen gemessenen CMDL- und Keeling-Standardgase.
- Tab. 8 Übersicht der "preformed"-Werte auf den Isopyknen 27.00 und 27.20. Die in dieser Arbeit berechneten Werte erscheinen in Fettdruck. Die Daten aus der Arbeit von TAKAHASHI *et al.* (1985) erscheinen im Normaldruck und sind sowohl für den Nord- (NA) als auch für den Südatlantik (SA) angegeben.
- Tab. 9 Redfield-Verhältnisse auf den Isopyknen 27.00 und 27.20 aus einem Verfahren nach TAKAHASHI *et al.* (1985). Es sind zusätzlich jeweils die Redfield-Verhältnisse vor Anwendung der Mischungskorrektur (Index *) und der Originalarbeit von TAKAHASHI *et al.* (1985) aufgeführt.
- Tab. 10 Redfield-Verhältnisse entlang den Isopyknen 27.00 und 27.20 aus der Berechnung nach MINSTER und BOULAHIDID (1987). Es sind zusätzlich die Redfield-Verhältnisse der Originalarbeit von REDFIELD *et al.* (1963) angegeben.
- Tab. 11 Berechnung des anthropogenen CO₂-Inventars für das östliche und westliche Becken des Nordatlantiks zwischen 15°N und der Grönland-Island-Schwelle bzw. Island-Färöer-Schwelle als nördlicher Begrenzung.
- Tab. 12 Globale Quellen und Senken des anthropogenen CO₂ für den Zeitraum 1750-1993 bzw. 1850-1993 (nach SUNDQUIST 1993). Für die ozeanische Senke sind zwei Modellresultate nach KEELING *et al.* (1989, links) und SARMIENTO *et al.* (1992, rechts) angeführt.

III Verzeichnis der Abkürzungen

A_T	Titrationalkalinität
AABW	Antarktisches Bodenwasser
AC	Wechselspannung
AD	Außendurchmesser
AOU	Sauerstoffzehrung ("apparent oxygen utilization")
CMDL	Climate Monitoring and Diagnostics Laboratory (Boulder, Colorado/U.S.A.)
C_T	Gesamtkarbonatgehalt (Synonyme: TCO_2 , ΣCO_2 , DIC)
d	Tag
DC	Gleichspannung
deg	Grad
GC	Gaschromatographie
GEOSECS	Geochemical Ocean Sections
Gt	Gigatonne (= 10^{15} g)
h	Stunde
ID	Innendurchmesser
IFM	Institut für Meereskunde an der Universität Kiel
IOW	Institut für Ostseeforschung Warnemünde an der Universität Rostock
IR	Infrarot
JGOFS	Joint Global Ocean Flux Study
MOW	Mittelmeerausstromwasser
NABE	North Atlantic Bloom Experiment
NACW	Nordatlantisches Zentralwasser
NADW	Nordatlantisches Tiefenwasser
NAS	North Atlantic Study
nA_T	auf einen Salzgehalt von 35 normierte Titrationalkalinität
nC_T	auf einen Salzgehalt von 35 normierter Gesamtkarbonatgehalt
NDIR	"non dispersive infrared"
pCO_2	Partialdruck von CO_2
pH	"potentia hydrogenii" = pH-Wert
POM	partikuläres organisches Material ("particulate organic matter")
ppmv	Volumenanteil in Millionenstel ("parts per million by volume")
PTFE	Polytetrafluorethylen, Teflon®
SAW	Subarktisches Wasser
SOMMA	Single-Operator Multiparameter Metabolic Analyzer
SST	Oberflächen-Wassertemperatur ("sea surface temperature")
TTO	Transient Tracer of Oceans Project
WOCE	World Ocean Circulation Experiment
yr	Jahr
Θ	potentielle Temperatur (theta)



1. Einleitung

Nicht erst seit der Berliner UN-Klimakonferenz im Frühjahr 1995 wissen wir, daß mögliche globale Klimaänderungen durch menschliche Aktivitäten zu den brennenden Problemen unserer Zeit zählen. Die Bedürfnisse einer immer größer werdenden Menschheit haben vor allem durch die Verbrennung fossiler Brennstoffe und die Vernichtung tropischer Regenwälder die atmosphärische Balance unseres Globus massiv gestört. Das hierbei vermehrt in die Atmosphäre freigesetzte Kohlendioxid greift durch verstärkte Absorption der Infrarotrückstrahlung in die Strahlungsbilanz der Erde ein. Kohlendioxid und Wasserdampf sind die beiden wichtigsten natürlichen Treibhausgase unserer Atmosphäre, denen wir die Existenz irdischen Lebens verdanken. Darüber hinaus ist das anthropogene Kohlendioxid trotz seines im Vergleich zu Methan, N₂O und Fluorchlorkohlenwasserstoffen relativ geringen Treibhauspotentials (GWP - global warming potential) für rund die Hälfte des vom Menschen verursachten zusätzlichen Treibhauseffektes verantwortlich (HOUGHTON *et al.* 1990). Sein atmosphärischer Gehalt hat sich von einem vorindustriellen Wert von 280 ppmv um 1750 auf inzwischen über 360 ppmv erhöht. Die jährlichen Zuwachsraten liegen bei etwa 1.4 ppmv.

Auch wenn der wissenschaftliche Beweis für die vom Menschen verursachten Klimaveränderungen bisher nicht hieb- und stichfest geführt werden kann, sprechen vielfältige Beobachtungen und die Ergebnisse aufwendiger Klimamodelle eine deutliche Sprache. Der globale Kohlenstoff-Kreislauf ist bisher in weiten Teilen nur unvollständig bekannt. Während für die Atmosphäre bereits umfangreiche Datensätze über mehrere Jahrzehnte existieren, ist das Auffinden des anthropogenen CO₂-Signals im Ozean bisher nur indirekt und mit relativ großer Unsicherheit möglich. Nur etwa 45 % des emittierten anthropogenen CO₂ verbleiben gegenwärtig in der Atmosphäre. Seit langem ist der Weltozean als eine wichtige Senke für das "fehlende" CO₂ bekannt. Da das ozeanische Reservoir des anorganischen Kohlenstoffs etwa das 60fache des atmosphärischen beträgt, sind die im Meer zu erwartenden Änderungen durch den Eintrag von anthropogenem CO₂ in das marine Karbonatsystem sehr klein und nur schwer vom natürlichen Hintergrundsignal zu trennen. Vorhersagen über klimatische Veränderungen sind nur dann zuverlässig zu treffen, wenn die wichtigen Komponenten des globalen Kohlenstoff-Kreislaufs verstanden werden. Der Ozean spielt dabei im globalen Klimageschehen zweifellos eine Schlüsselrolle, die es zu entschlüsseln gilt (DUINKER und WEFER 1994).

Über den Gasaustausch zwischen Atmosphäre und Ozean gelangt das anthropogene CO₂-Signal in den Ozean, wo es über chemische Reaktionen in das marine Karbonatsystem Eingang findet. Zwei wichtige Prozesse transportieren CO₂ in die tiefen Schichten des Ozeans: die als "physikalisch-chemische Pumpe" bezeichnete Bildung von Tiefen- und Zwischenwasser und die als "biologische Pumpe" bezeichnete Fixierung von Kohlenstoff in pflanzlichen und tierischen Organismen und der anschließende Austrag der gebil-

Einleitung

deten Partikel aus der Oberflächenschicht. Während letzterer Prozeß in erster Näherung nicht dazu geeignet ist, durch höhere CO_2 -Konzentrationen stimuliert zu werden, da CO_2 im Ozean kein biolimitierender Faktor ist, transportiert die "physikalisch-chemische Pumpe" unter einem erhöhten atmosphärischen CO_2 -Partialdruck unweigerlich größere Mengen an CO_2 in die Tiefe. Wenn auch aufgrund der thermodynamischen Gesetzmäßigkeiten in einem zukünftigen Gleichgewichtszustand der bei weitem größte Teil (ca. 85 %) des vom Menschen in die Atmosphäre freigesetzten CO_2 vom Weltozean aufgenommen wird, sind es die kinetischen Barrieren, die eine rasche Gleichgewichtseinstellung hemmen. Im Falle des CO_2 bestimmt daher vor allem das Meer mit seinen vielfältigen Prozessen die Entwicklung der atmosphärischen CO_2 -Konzentration.

Die vorliegende Arbeit ist durch den obigen Hintergrund motiviert und widmet sich zwei unterschiedlichen Aspekten der Problematik. Zum einen sollte durch analytisch-methodische Entwicklungen ein Instrumentarium geschaffen werden, um den messenden Zugang zum marinen Karbonatsystem zu erweitern und damit zum Verständnis seiner Funktion beizutragen. Die bestehende Analytik wurde daher im Rahmen dieser Arbeit um ein neuentwickeltes Analysesystem zur kontinuierlichen und automatisierten Messung des CO_2 -Partialdrucks im Oberflächenwasser und in der Atmosphäre ergänzt. Zum anderen sollten - teilweise aufbauend auf einem umfangreichen Datensatz, der mit dem neuentwickelten System gewonnen wurde - zwei unterschiedliche Konzepte zur qualitativen und quantitativen Erfassung des anthropogenen Signals im Ozean angewendet und auf ihre Möglichkeiten und Grenzen untersucht werden.

Diese Konzepte gehen von grundsätzlich verschiedenen Ansätzen an die Problematik heran. Im Konzept des vorgeprägten ("preformed") Gesamtkarbonatgehalts wird versucht, über eine Reihe von Annahmen aus aktuellen Werten des Gesamtkarbonats durch die Rekonstruktion der biologischen Vorgeschichte des beprobten Wassers das anthropogene Signal herauszufiltern. Die auf diese Weise gewonnenen Profile des anthropogenen Gesamtkarbonatanteils werden über den Bereich des Nordatlantiks integriert, um das Inventar von anthropogenem CO_2 abzuschätzen. Das zweite Konzept versucht, über die Messung der CO_2 -Partialdruckdifferenz zwischen Oberflächenwasser und Atmosphäre mit Hilfe geeigneter Austauschkoefizienten den momentanen Nettofluß von CO_2 über die Phasengrenze zu quantifizieren. Aus den Ergebnissen sollen Konsequenzen für zukünftige Forschungsansätze und -strategien abgeleitet und Aussagen zur Rolle des Nordatlantiks als Senke für anthropogenes CO_2 getroffen werden.

2. Theoretische Grundlagen

2.1 Das ozeanische Karbonatsystem

Im folgenden soll ein Überblick über die Reaktionen, Spezies und Eigenschaften des marinen Karbonatsystems gegeben werden. Diese Darstellung orientiert sich vorwiegend an den betreffenden Kapiteln in STUMM und MORGAN (1981), BROECKER und PENG (1982), MILLERO und SOHN (1992) sowie SIGG und STUMM (1994), auf deren Ausführungen hinsichtlich Detailfragen verwiesen wird.

Das marine Karbonatsystem spielt eine ausgesprochen wichtige Rolle im Meerwasser, da es den für viele biogeochemische Reaktionen wichtigen pH-Wert reguliert sowie den Austausch von CO₂ zwischen Biosphäre, Lithosphäre, Atmosphäre und Ozean steuert. Eine Schlüsselfunktion stellt der Austausch von Kohlendioxid zwischen Atmosphäre und Ozean dar (1a):



K_0 = Gleichgewichtskonstante nach dem Massenwirkungsgesetz
(= Kehrwert der dimensionslosen Henry-Konstante H)

Ein sehr geringer Anteil dieses physikalisch gelösten, hydratisierten CO₂ reagiert nach (2a) zur eigentlichen Kohlensäure:

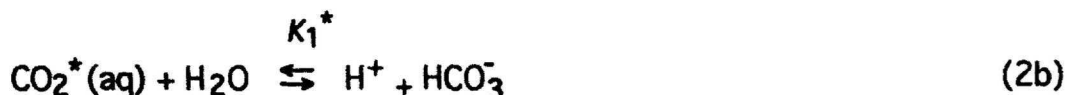
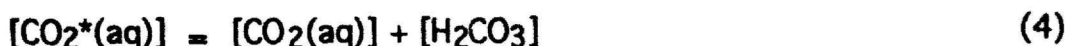


$$K = \frac{k_h}{k_r} = \frac{0.03}{20} = \frac{1}{670} \quad (3)$$

K = Gleichgewichtskonstante nach dem Massenwirkungsgesetz
 k_h = Geschwindigkeitskonstante der Hinreaktion
 k_r = Geschwindigkeitskonstante der Rückreaktion

Gleichung 3 zeigt, daß aufgrund des Verhältnisses der Geschwindigkeitskonstanten für Hin- und Rückreaktion k_h und k_r die Gleichgewichtskonzentration von hydratisiertem CO₂(aq) etwa 670 mal größer ist als die von H₂CO₃, die als freie Säure nicht isolierbar ist. Es wurde daher eine Konvention eingeführt, die diese beiden analytisch schwer unterscheidbaren Spezies unter der Bezeichnung CO₂* zusammenfaßt (4). Die Beziehung (1a) ist daher wie folgt umzuschreiben (1b). Gleichung (2a) findet Eingang in die erste Dissoziationsreaktion von CO₂* (2 b):

Theoretische Grundlagen



Die Löslichkeit von CO_2 im Meer ist wie die aller Gase temperatur- und salzgehaltsabhängig. So nimmt die Löslichkeit von Gasen ganz allgemein bei steigender Temperatur und steigendem Salzgehalt ab. CO_2 besitzt, gemessen an seinem Molgewicht, eine sehr hohe Löslichkeit, die durch seine chemische Reaktivität hervorgerufen wird. Diese Tatsache spiegelt sich in dem Verhältnis von CO_2 zu den chemisch inaktiven Gasen N_2 und O_2 in Atmosphäre und Meer wider. Während sie in der Luft im Verhältnis 2200 : 600 : 1 vorliegen, ist CO_2 im Meerwasser deutlich angereichert: 40 : 24 : 1 (bei 24°C). Der Verteilungskoeffizient K_0^* von CO_2 (1b) zwischen Wasser- und Gasphase steht in einfacher Weise mit der dimensionslosen Henry-Konstante H bzw. der dimensionsbehafteten Henry-Konstante K_H in Beziehung (5). Von letzterer läßt sich über das Molvolumen eines idealen Gases bei Standarddruck und -temperatur (= 22.414 L/mol) der Bunsen'sche Absorptionskoeffizient α ableiten (6.1, 6.2). Die dimensionsbehaftete Henry-Konstante K_H ist als Funktion von Temperatur und Salzgehalt bestimmt worden (WEISS 1974).

$$[\text{CO}_2^*(\text{aq})] = \frac{K_0^*}{RT} \cdot p\text{CO}_2 = K_H \cdot p\text{CO}_2 = \frac{[\text{CO}_2(\text{g})]}{H} \quad (5)$$

$$[\text{CO}_2^*(\text{aq})] = \frac{\alpha}{22.414} \cdot p\text{CO}_2 \quad (6.1)$$

$$\alpha = K_H \cdot 22.414 \quad (6.2)$$

Der Partialdruck (5, 6.1) einer Komponente a ist allgemein als das Produkt aus Gesamtdruck und Molenbruch dieser Komponente definiert (7):

$$p_a = x_a \cdot p \quad (7)$$

Das im Seewasser gelöste CO_2^* unterliegt zwei wichtigen Dissoziationsreaktionen (2b, 8):



Theoretische Grundlagen

Die Konstanten K_1^* und K_2 stellen somit die 1. und 2. (thermodynamische) Dissoziationskonstante der Kohlensäure dar, die für ideal verdünnte Lösungen gültig sind. Im Falle des Mediums Meerwasser kann aufgrund der Konzentrationen gelöster Substanzen die Näherung einer ideal verdünnten Lösung nicht angewendet werden. Statt der Konzentrationen der chemischen Spezies sind daher für eine exakte Gültigkeit die Aktivitäten zu verwenden, die sich über den sogenannten rationalen Aktivitätskoeffizienten (bezogen auf den Zustand unendlicher Verdünnung) von den Konzentrationen ableiten. Aus praktischen Gründen wurden die sogenannten "scheinbaren Dissoziationskonstanten" $K_1^{*'}$ und K_2' eingeführt, die für die Konzentrationen aller Spezies definiert wurden, mit Ausnahme der H^+ -Ionen, für die die Aktivität verwendet wird. Die im Rahmen dieser Arbeit und im folgenden verwendeten Gleichgewichtskonstanten sind für die Konzentrationen sämtlicher Spezies definiert und beziehen sich auf die "totale Meerwasser pH_{SWs} Skala" (DICKSON 1984, DICKSON und MILLERO 1987). Sie besitzen nur für das Medium Meerwasser und nur in einem bestimmten Temperatur- und Salzgehaltsbereich Gültigkeit.

Im Gegensatz zum CO_2^* ist die eigentliche H_2CO_3 theoretisch eine mittelstarke Säure mit einer um etwa 3 Zehnerpotenzen größeren Dissoziationskonstante. Die temperatur-, druck- und salzgehaltsabhängigen Konstanten K_1^* und K_2 wurden von verschiedenen Autoren sehr genau bestimmt (HANSSON 1973, MEHRBACH *et al.* 1973, GOYET und POISSON 1989, ROY *et al.* 1993). Die pK-Werte [$pK = -\log_{10}(K)$] sind auf ± 0.011 für pK_1^* und ± 0.020 für pK_2 bekannt (GOYET und BREWER 1989). Die Aktivität von H_2O wird bei dem Reaktion (2b) zugrunde liegenden Massenwirkungsgesetz definitionsmäßig gleich 1 gesetzt.

Ein weiteres wichtiges Gleichgewicht im marinen Karbonatsystem stellt die Bildung/Lösung von Calciumcarbonat dar (9):



Die Löslichkeit von $CaCO_3$ wird durch das druck-, temperatur- und salzgehaltsabhängige (stöchiometrische) Löslichkeitsprodukt L (10a) beschrieben. Kalk kommt im marinen Milieu in den beiden Formen Calcit und Aragonit vor (Polymorphie), von denen der Aragonit eine höhere Löslichkeit aufweist. Das stöchiometrische Löslichkeitsprodukt ist streng genommen nur für ideale, also ausreichend verdünnte Lösungen gültig. Im Falle der relativ hohen Ionenstärke des Meerwassers ist statt dessen mit den Ionenaktivitäten a_i zu rechnen. Es ergibt sich so das thermodynamische Löslichkeitsprodukt L^* (10b). In der Praxis wird das innerhalb eines bestimmten Salzgehaltsbereichs für die Konzentrationen definierte Löslichkeitsprodukt verwendet.

$$L = [Ca^{2+}] \cdot [CO_3^{2-}] \quad (10a)$$

$$L^* = a_{Ca^{2+}} \cdot a_{CO_3^{2-}} \quad (10b)$$

Theoretische Grundlagen

Die einzelnen Karbonat-Spezies sind analytisch nicht direkt zugänglich. Die analytische Beschreibung des Systems beruht auf den folgenden vier Meßparametern:

- pH-Wert
- Alkalinität (Säurebindungsvermögen), A_T
- Gesamtkarbonatgehalt, C_T
- CO_2 -Partialdruck, $p\text{CO}_2$

Mindestens zwei dieser Parameter müssen bestimmt werden, um über die thermodynamischen Beziehungen die Konzentrationen der einzelnen Spezies berechnen zu können. Aus einem beliebigen Paar zweier Parameter lassen sich jeweils die beiden anderen Parameter berechnen. Hierbei sind, bedingt durch die erreichbare Genauigkeit der einzelnen Parameter (Tab. 1) bzw. die unterschiedlichen Fehler der Gleichgewichtskonstanten, nicht alle Kombinationen von Parametern günstig. Basierend auf den nach Tab. 1 gegenwärtig erreichbaren analytischen Genauigkeiten kann für jede Kombination zweier Parameter der Fehler der beiden anderen, berechneten Parameter abgeschätzt werden (Tab 2). MILLERO *et al.* (1993a) konnten erstmals durch die gleichzeitige hochwertige Messung aller vier Parameter im Pazifik eine ausführliche Konsistenzprüfung durchführen. Die sich bei Verwendung der verschiedenen Gleichgewichtskonstanten für die einzelnen Parameter ergebenden mittleren Abweichungen zwischen Meßwerten und berechneten Werten sind in Tab. 3 als ein Maß für die Konsistenz von Messungen und thermodynamischen Gesetzmäßigkeiten wiedergegeben. Die Definitionen der Parameter des marinen Karbonatsystems finden sich im Anschluß an die folgende Übersicht:

Parameter	Reproduzierbarkeit	Genauigkeit
pH	± 0.0004	± 0.002
A_T [$\mu\text{mol/kg}$]	± 2	± 4
C_T [$\mu\text{mol/kg}$]	± 1	± 2
$p\text{CO}_2$ [μatm]	± 0.5	± 2

Tab. 1 Abschätzung der mit modernen analytischen Methoden erreichbaren Reproduzierbarkeit bzw. Genauigkeit für die Parameter des marinen Karbonatsystems (nach MILLERO *et al.* 1993a).

Theoretische Grundlagen

Eingabe	pH	A_T [$\mu\text{mol/kg}$]	C_T [$\mu\text{mol/kg}$]	$p\text{CO}_2$ [μatm]
pH - A_T	-	-	± 3.8	± 2.1
pH - C_T	-	± 2.7	-	± 1.8
pH - $p\text{CO}_2$	-	± 21	± 18	-
$p\text{CO}_2$ - C_T	± 0.0025	± 3.4	-	-
$p\text{CO}_2$ - A_T	± 0.0026	-	± 3.2	-
A_T - C_T	± 0.0062	-	-	± 5.7

Tab. 2 Zusammenstellung der mittleren Abweichungen bei der Berechnung der Parameter des marinen Karbonatsystems, basierend auf den möglichen Kombinationen jeweils zweier gemessener Parameter. Zugrunde gelegt wurden die analytischen Genauigkeiten nach Tab. 1 (nach MILLERO *et al.* 1993a).

Konstanten	pH	A_T [$\mu\text{mol/kg}$]	C_T [$\mu\text{mol/kg}$]	$p\text{CO}_2$ [μatm]
ROY <i>et al.</i> 1993	0.009	5.1	4.3	5.5
GOYET und POISSON 1989	0.008	4.5	4.3	4.6
DICKSON und MILLERO 1987	0.004	5.1	4.4	2.8
HANSSON 1973	0.005	7.4	6.2	3.7
MEHRBACH <i>et al.</i> 1973	0.013	17.6	14.8	10.9

Tab. 3 Zusammenstellung der mittleren Fehler der Parameter des marinen Karbonatsystems, basierend auf den unterschiedlichen Literaturwerten für die thermodynamischen Konstanten (UNESCO 1994, nach MILLERO *et al.* 1993a).

pH - Der pH-Wert ist definiert als der negative dekadische Logarithmus der Aktivität der H^+ -Ionen (11).

$$\text{pH} = -\log a_{\text{H}^+} \quad (11)$$

Die am National Bureau of Standards entwickelte, übliche NBS-Skala basiert auf der Verwendung bestimmter Pufferlösungen mit definiertem pH-Wert. Aufgrund der hohen Ionenstärke des Mediums Meerwasser im Vergleich zu den Pufferlösungen führt diese Skala zu Ungenauigkeiten in den pH-Werten. Die Einführung von Pufferlösungen mit dem Meerwasser vergleichbaren Ionenstärken hat zu neuen pH-Skalen (Gesamtprotonen-Skala, freie Protonenskala) geführt, die im Bereich der marinen pH-Messung angewendet werden. Alle Skalen können ineinander umgerechnet werden.

Alkalinität - Die Gesamtalkalinität von Meerwasser ist definiert als die Menge an H^+ -Ionen (in mol), die dem Überschuß von Protonenakzeptoren (korrespondierende Basen schwacher Säuren mit Dissoziationskonstanten $K \leq 10^{-4.5}$, bei 25°C) über Protonendonatoren (Säuren mit $K > 10^{-4.5}$) in einem Kilogramm Meerwasser entspricht (12a, DICKSON 1981). In einer komplementären Beschreibung von BROECKER und PENG (1982) wird sie als der Überschuß positiver Ladung definiert, der aufgrund der Elektroneutralitäts-Bedingung durch die Anionen schwacher Säuren kompensiert wird (12b). Die Alkalinität wird in $\mu\text{mol/kg}$ angegeben:

Theoretische Grundlagen

$$A_T = [\text{HCO}_3^-] + 2 [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{B}(\text{OH})_4^-] + [\text{OH}^-] + [\text{SiO}(\text{OH})_3^-] + \\ [\text{HPO}_4^{2-}] + 2 [\text{PO}_4^{3-}] + [\text{HS}^-] + [\text{NH}_3] + \dots \\ - [\text{H}^+] - [\text{HSO}_4^-] - [\text{HF}] - [\text{H}_3\text{PO}_4] - \dots \quad (12a)$$

$$A_T = [\text{Na}^+] + [\text{K}^+] + 2 [\text{Mg}^{2+}] + 2 [\text{Ca}^{2+}] + \dots \\ - [\text{Cl}^-] - 2 [\text{SO}_4^{2-}] - [\text{Br}^-] - \dots \quad (12b)$$

Neben den Dissoziationsprodukten der Kohlensäure tauchen in der ersten Definition (12a) eine ganze Reihe von anderen Anionen schwacher Säuren, z.B. der Borsäure, der Kieselsäure, der Phosphorsäure etc. auf, die in die Gesamt- oder Titrationsalkalinität eingehen. Im normalen ozeanischen pH-Bereich sind jedoch die Konzentrationen von H^+ , OH^- , HSO_4^- und HF vernachlässigbar gering. Lediglich unter anoxischen Bedingungen müssen die Konzentrationen von HS^- und NH_3 berücksichtigt werden. Für hochgenaue Alkalinitätswerte müssen die Konzentrationen von HPO_4^{2-} und $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$ in die Berechnung eingehen (ALMGREN *et al.* 1983).

Die eigentliche Karbonat-Alkalinität A_C (13, 14) muß durch Korrekturen für die anderen Ionen ermittelt werden. Die Korrekturen ergeben sich zum einen für konservative Substanzen aus dem Salzgehalt (z.B. Borat), zum anderen aus Nährstoff-Messungen, die stets die Alkalinitäts-Bestimmung begleiten sollten.

$$A_C = [\text{HCO}_3^-] + 2 [\text{CO}_3^{2-}] \quad (13)$$

$$A_C = A_T - [\text{B}(\text{OH})_4^-] - [\text{OH}^-] - [\text{SiO}(\text{OH})_3^-] - [\text{HPO}_4^{2-}] \\ - 2 [\text{PO}_4^{3-}] - [\text{HS}^-] - [\text{NH}_3] - \dots \\ + [\text{H}^+] + [\text{HSO}_4^-] + [\text{HF}] + [\text{H}_3\text{PO}_4] - \dots \quad (14)$$

Gesamtkarbonat - Bei diesem Parameter handelt es sich um einen Summenparameter, der sämtliche Karbonatspezies enthält (15). Er wird in $\mu\text{mol/kg}$ angegeben:

$$C_T = [\text{CO}_2^*] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] \quad (15)$$

CO_2 -Partialdruck (-Fugazität) - Der Partialdruck einer Komponente a ist als das Produkt aus Gesamtdruck p und Molenbruch x_a definiert (7). Theoretisch ist aufgrund des nicht-idealen Verhaltens von CO_2 statt des gemessenen Partialdrucks die Fugazität zu verwenden, die sich vom Partialdruck durch den Fugazitätskoeffizienten ableitet. Die thermische Zustands-

gleichung des realen Gases kann in Form einer Virialgleichung dargestellt werden, die in der Regel nach dem zweiten Glied abgebrochen wird. Die Fugazität kann, beruhend auf diesem Ansatz nach WEISS (1974), berechnet werden. In der Praxis wird diese Korrektur, die $\leq 0.5\%$ beträgt, jedoch häufig vernachlässigt, da sie bei der Berechnung der Partialdruckdifferenz zwischen Atmosphäre und Ozean in erster Näherung eliminiert wird. Der Fugazitätskoeffizient für CO_2 in Luft ($350 \mu\text{mol/mol}$) liegt bei 20°C und 1 atm bei ca. 0.9966 . Der $p\text{CO}_2$ wird in μatm angegeben.

2.2 Konzepte zur Berechnung des CO_2 -Austausches zwischen Ozean und Atmosphäre ("Air-Sea Exchange")

2.2.1 Grundlagen des Gasaustausches

Die folgende Betrachtung soll einen Überblick über die grundlegenden Methoden, Konzepte und Gleichungen zum Gasaustausch zwischen Ozean und Atmosphäre ("Air-Sea Exchange") geben. Eine gute Übersicht hierzu findet sich u.a. bei LISS (1983) sowie LISS und MERLIVAT (1986).

Jeder Netto-Austausch von Gasen über die Grenzfläche zwischen Ozean und Atmosphäre wird durch eine Konzentrationsdifferenz (ΔC) getrieben. Der resultierende Nettofluß F ist nach Größe und Vorzeichen der Differenz ΔC direkt proportional (16):

$$F = K \cdot \Delta C \quad (16)$$

F = Nettofluß über die Phasen-Grenzfläche
 K = Austauschkoeffizient
 ΔC = Konzentrationsdifferenz

Die Proportionalitätskonstante K wird als Austauschkoeffizient (auch: "Transfergeschwindigkeit" oder "piston velocity") bezeichnet, da sie die Dimension einer Geschwindigkeit besitzt, und steht nach dem Film-Modell (vgl. Kap. 2.2.2) in einfacher Weise mit der molekularen Diffusionskonstante D der jeweiligen Substanz und der Dicke der Gradientenschicht z in Beziehung (17):

$$K = \frac{D}{z} \quad (17)$$

D = molekulare Diffusionskonstante
 z = Dicke der Gradientenschicht

Es treten prinzipiell in jeder der beiden Phasen an der Phasengrenzfläche Konzentrationsgradienten auf. Der Fluß über die Grenzfläche kann, basierend auf beiden Gradienten, formuliert werden (18, vgl. Abb. 1):

$$F = k_g(C_g - C_g') = k_w(C_w' - C_w) \quad (18)$$

- k_g = gasphasenbezogener Transferkoeffizient
- k_w = wasserphasenbezogener Transferkoeffizient
- C_g = Konzentration in der durchmischten Gasphase ("bulk layer")
- C_g' = gasphasenseitige Konzentration an der Phasengrenze
- C_w = Konzentration in der durchmischten Wasserphase ("bulk layer")
- C_w' = wasserphasenseitige Konzentration an der Phasengrenze

Es wird angenommen, daß die direkt an der Phasengrenze sich einstellenden Konzentrationen C_g' und C_w' gemäß dem Henry-Gesetz (19) im Gleichgewicht stehen:

$$H = \frac{C_g'}{C_w'} \quad (19)$$

- H = dimensionslose Henry-Konstante

Für eine theoretische Betrachtung von K ist es sinnvoll, mit dem reziproken Transferkoeffizienten ($1/K$) zu operieren, der als "Widerstand" R (analog dem Ohm'schen Widerstand in einer elektrischen Schaltung) verstanden werden kann. Der Gesamtwiderstand des Gasaustausches läßt sich in getrennte Beiträge der beiden Phasen aufspalten, die - um in der Analogie zu bleiben - zwei in Serie geschaltete Widerstände darstellen. Aus den Gleichungen (18) und (19) lassen sich die unbekanntenen Größen C_g' und C_w' eliminieren. Die beiden folgenden Gleichungen ergeben sich für den in der Wasserphase auftretenden Konzentrationsgradienten ΔC_w (20) und den Gesamt-Transferwiderstand R_w (21):

$$\Delta C_w = \frac{C_g}{H} - C_w \quad (20)$$

$$R_w = r_w + r_g \quad (21)$$

- R_w = Gesamt-Transferwiderstand, bezogen auf die wäßrige Phase
- r_w, r_g = Transferwiderstand der wäßrigen Phase bzw. der Gasphase

Für den wasserphasenbezogenen Transferkoeffizienten K_w ergibt sich dementsprechend (22):

$$\frac{1}{K_w} = \frac{1}{\alpha \cdot k_w} + \frac{1}{H \cdot k_g} \quad (22)$$

- K_w = Gesamt-Transferkoeffizient, bezogen auf die wäßrige Phase
- α = Verstärkungsfaktor für chemische Reaktivität

Theoretische Grundlagen

Der Faktor α berücksichtigt die Vergrößerung des Transferkoeffizienten in der wäßrigen Phase durch das Auftreten chemischer Reaktivität der betreffenden Substanz im Wasser. Dieser Sachverhalt kann in Analogie zu einer elektrischen Schaltung als das Vorhandensein von zwei parallel geschalteten Widerständen in der Wasserphase betrachtet werden: r_p für den zuvor diskutierten Transferwiderstand bezüglich des normalen diffusiven (= physikalischen) Transports und r_c den Transferwiderstand, basierend auf chemischer Reaktivität der Komponente in der Wasserphase. Es ergibt sich für die Definition von α (23):

$$\alpha = \frac{r_p}{r_c} + 1 \quad (23)$$

r_p = Transferwiderstand bezüglich des physikalischen Transports
 r_c = Transferwiderstand bezüglich chemischer Reaktivität

Die Gleichungen (20) bis (23) können in analoger Form auch für den in der Gasphase liegenden Konzentrationsgradienten ($C_g - H \cdot C_w$) formuliert werden. Der Nettofluß läßt sich, basierend auf den so gewonnenen Transferkoeffizienten K_g und K_w , beschreiben (24):

$$F = K_g (C_g - H \cdot C_w) = K_w \left(\frac{C_g}{H} - C_w \right) \quad (24)$$

K_g = Gesamt-Transferkoeffizient bezogen auf die Gasphase

Abb. 1 gibt schematisch die auftretenden Konzentrationsgradienten und die Lage der Transferwiderstände (nach dem Film-Modell, vgl. Kap 2.2.2) wieder. In der Praxis zeigt sich, daß sich die große Mehrheit der relevanten Gase in zwei Gruppen einteilen läßt, je nachdem, ob der transferbestimmende Widerstand praktisch ausschließlich in der Gas- oder Wasserphase auftritt. Für den Fall $r_g \gg r_w$ sind überwiegend Gase mit hoher Wasserlöslichkeit bzw. hoher chemischer Reaktivität im Wasser zu nennen (H_2O , SO_2 , SO_3 , NH_3). Umgekehrt zeichnen sich Gase aus der Gruppe $r_w \gg r_g$ durch geringe Wasserlöslichkeit und fehlende oder geringe chemische Reaktivität aus (O_2 , N_2 , Edelgase, CO_2 , CO , CH_4 , CH_3I , $(CH_3)_2S$). Auf die Berechtigung der Annahme geringer chemischer Reaktivität von CO_2 im Zusammenhang mit dem Phasentransfer soll in Kapitel 2.2.4 näher eingegangen werden. Nur wenige Gase sind bisher bekannt, bei denen die Transferwiderstände beider Phasen zu berücksichtigen sind ($HCHO$, H_2S). Entsprechend der deutlichen Dominanz eines der beiden Transferwiderstände bildet sich lediglich in der betreffenden Phase ein merklicher Konzentrationsgradient aus. Das Schema in Abb. 1 vereinfacht sich daher für Gase wie CO_2 insofern, als der Gradient auf die Wasserphase beschränkt bleibt und $C_g' = C_g$ angenommen werden kann.

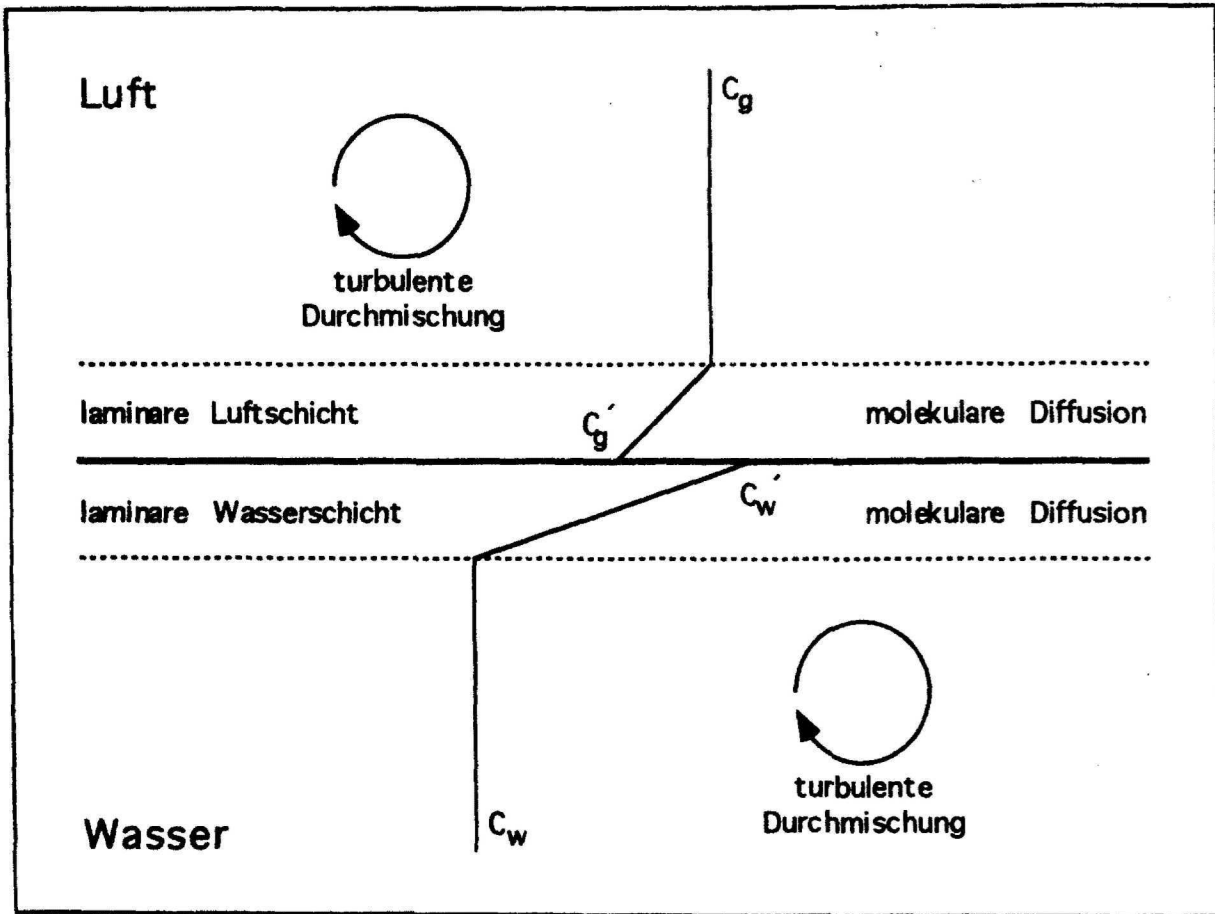


Abb. 1 Schematische Darstellung der Konzentrationsgradienten und Transferwiderstände beim Gasaustausch über die Luft-Wasser-Grenzfläche (nach LISS und SLATER 1974).

2.2.2 Modelle zum Gasaustausch zwischen Atmosphäre und Ozean und phänomenologische Aspekte

Verschiedene Modelle sind entwickelt worden, um die Austauschprozesse an Luft-Wasser-Grenzflächen quantitativ zu erfassen. Das klassische "Film-Modell" (WHITMAN 1923, auch "thin film model", "stagnant film model") geht von der Existenz zweier stagnierender, laminarer Grenzschichten unmittelbar an der Phasengrenzfläche aus, in denen der Massetransport ausschließlich über molekulare Diffusion erfolgt (Abb. 1). In den beiden "bulk"-Schichten ober- und unterhalb der Grenzschichten besteht turbulente Durchmischung, die die Ausbildung von Konzentrationsgradienten verhindert. Es ergibt sich eine direkte Proportionalität von k_w zur molekularen Diffusionskonstanten D . Dieses Modell hat breite Anwendung gefunden und wird bis heute in modifizierter Form eingesetzt.

Um der physikalisch unrealistischen Annahme zeitlich und räumlich invariabler Filmschichten zu begegnen, wurden "Oberflächen-Erneuerungs-

Theoretische Grundlagen

Modelle" vorgeschlagen ("surface renewal model", HIGBIE 1935, DANCK-WERTS 1951). Hierin werden die stagnierenden Filmschichten periodisch durch Volumina aus den "bulk"-Schichten ersetzt. Die Erneuerungsrate stellt den limitierenden Schritt des Gastransfers dar. Für k_w ergibt sich eine Proportionalität zu $D^{1/2}$. Die größere Komplexität sowie die Schwierigkeit, außerhalb von Laborbedingungen die Erneuerungsrate zu bestimmen, haben die Anwendung dieser Konzepte stark eingeschränkt.

DEACON (1977) entwickelte, basierend auf der "Boundary-Layer-Theorie" und der Analogie zwischen dem Transfer von Moment und Masse, das "Boundary-Layer-Modell". Er konnte zeigen, daß der Austauschkoeffizient der Wasserphase k_w der Reibungsgeschwindigkeit in Luft u^*,g proportional ist. Letztere ist relativ einfach zugänglich und ergibt sich näherungsweise als Zwanzigstel der Windgeschwindigkeit in 10 m Höhe. Für k_w fand DEACON für eine glatte Oberfläche (25):

$$k_w = 0.082 \cdot Sc^{-2/3} \left(\frac{\rho_g}{\rho_w} \right)^{1/2} \cdot u^*,g \quad (25)$$

Sc = Schmidtzahl
 ρ_g = Dichte der Gasphase
 ρ_w = Dichte der Wasserphase
 u^*,g = Reibungsgeschwindigkeit in der Gasphase

$$Sc = \frac{\nu}{D} \quad (26)$$

ν = kinematische Viskosität

Die gefundene Proportionalität von k_w zu $D^{2/3}$ liegt zwischen der aus den beiden Filmmodellen postulierten Abhängigkeit. Experimente in kleinen Windtunneln (LISS 1973, JÄHNE *et al.* 1979) konnten bei kleineren Reibungsgeschwindigkeiten die prinzipielle Übereinstimmung mit der Vorhersage nach dem DEACON-Modell bestätigen. Bei höheren Reibungsgeschwindigkeiten sowie in größeren Windtunneln (BROECKER *et al.* 1978, LISS *et al.* 1981) wurden durchweg zum Teil deutlich größere Transfergeschwindigkeiten bestimmt, als nach dem DEACON-Modell berechnet wurden. Auch eine Modifizierung des Modells von KERMAN (1983) zur Berücksichtigung der Oberflächenrauigkeit des Meeres konnte die erheblichen Diskrepanzen zwischen Theorie und Experiment nicht ausräumen.

Im Austauschkoeffizienten K spiegeln sich eine Reihe von vor Ort wirksamen physikalischen Faktoren (Wind, Wellen, Blasen und Wärmetransport) wider. Besonders starken Einfluß hat hierbei die Windgeschwindigkeit (vgl. Abb. 2), wie u.a. in einer Vielzahl von Windtunnel-Experimenten klar nachgewiesen werden konnte. Die Korrelation zwischen Transferkoeffizient und Windgeschwindigkeit hängt dabei stark von den Dimensionen ("fetch") und Betriebsbedingungen des jeweiligen Windtunnels ab. Es ist daher nicht

Theoretische Grundlagen

überraschend, daß hinter der qualitativen Übereinstimmung im Detail recht unterschiedliche Beziehungen gefunden wurden. (z.B. linearer Zusammenhang nach BROECKER *et al.* 1978; quadratische Abhängigkeit nach KANWISHER 1963).

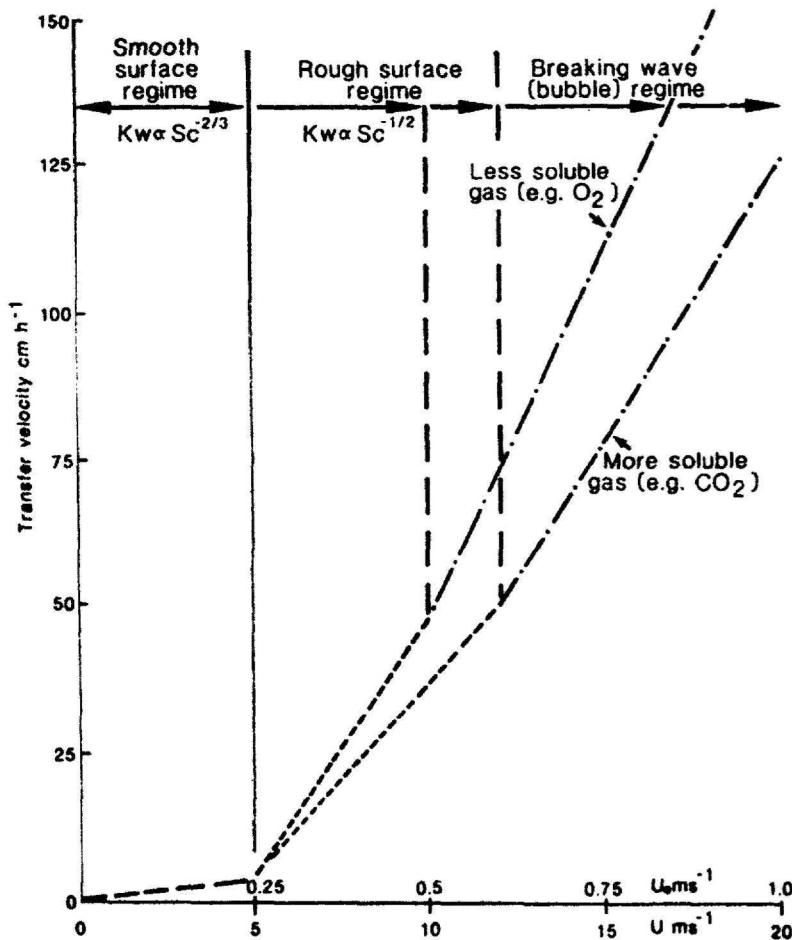


Abb. 2 Idealierte Darstellung der Abhängigkeit der Transfergeschwindigkeit von der Windgeschwindigkeit u . Dargestellt sind die in Windtunnel-Experimenten identifizierten Windregimes mit linearen Abhängigkeiten (aus LISS und MERLIVAT 1987).

Insgesamt lassen sich vereinfachend nach LISS und MERLIVAT (1986) auf der Basis von Windtunnel-Experimenten drei Windregime unterscheiden, in denen jeweils ein annähernd linearer Zusammenhang zwischen Windgeschwindigkeit und Transferkoeffizient besteht. Für das "smooth surface regime" ($u \leq 5 \pm 3 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$) gilt in guter Näherung das "Boundary-Layer-Modell" nach DEACON (1977). Im "rough surface regime" ($5 < u < 10/12 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$) ist die Wasseroberfläche mit überwiegend nicht brechenden Wellen bedeckt. Die Transfergeschwindigkeit ist in diesem Regime zu $D^{0.5-0.6}$ proportional (vgl. JÄHNE *et al.* 1987), was für die Anwendbarkeit des "Oberflächen-Erneuerungs-Modells" spricht. Im "breaking wave regime" ($u \geq 10/12 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$)

schließlich kommt es zum Eintrag von Gasblasen ins Wasser. Das Auftreten dieses Effekts ist substanzspezifisch an unterschiedliche Windgeschwindigkeiten geknüpft. So tritt es allgemein bei stärker löslichen Gasen wie CO₂ erst bei höheren Windgeschwindigkeiten auf. An den Übergängen zwischen den Regimen kommt es zu sprunghaften Veränderungen, die sich auch in anderen physikalischen Erscheinungen (z.B. sprunghaftes Einsetzen von Wellen, Wellenform etc.) zeigen.

In Tunnelexperimenten konnte häufig ein klarer Zusammenhang zwischen dem Auftreten von Wellen und sprunghaften Veränderungen des Austauschkoeffizienten beobachtet werden (vgl. BROECKER *et al.* 1978). Auch *in-situ*-Messungen belegen den Zusammenhang zwischen dem Transferkoeffizienten und dem Auftreten brechender Wellen (WALLACE und WIRICK 1992). CSANADY (1990) widmete sich in einer theoretischen Betrachtung ausführlich diesem Effekt.

Durch das Auftreten von Gasblasen kann ein merklicher Beitrag zum Phasentransfer entstehen. MERLIVAT und MEMERY (MERLIVAT und MEMERY 1983, MEMERY und MERLIVAT 1985) widmeten sich experimentell und in Modellbetrachtungen intensiv diesem Problem. Das Einsetzen brechender Wellen bei Windgeschwindigkeiten > 9 m/s war in ihren Experimenten von einer deutlichen Erhöhung des Phasentransfers durch die Bildung von Gasblasen begleitet. Allgemein ist die quantitative Beschreibung des Transferbeitrags durch Blaseneintrag extrem kompliziert (KEELING 1993).

Windtunnel-Experimente unter Bedingungen, die zur Kondensation von Wasser auf der Wasseroberfläche führten, konnten eindeutig die damit verbundene erhebliche Abnahme des Transferkoeffizienten belegen (HOOVER und BERKSHIRE 1969, LISS *et al.* 1981). Derartige Bedingungen sind gelegentlich beispielsweise in Auftriebsgebieten zu erwarten. Zwischen der neutralen und der Verdunstungssituation bestehen keine meßbaren Unterschiede, so daß unter normalen ozeanischen Bedingungen dieser Effekt nicht zu berücksichtigen ist.

2.2.3 Methoden zur Bestimmung von Transferkoeffizienten

Die Transfargeschwindigkeit k_w in der Wasserphase kann, basierend auf sehr unterschiedlichen Ansätzen, quantifiziert werden. Ein wichtiger Ansatz sind die hier bereits häufig angeführten Windtunnel-Experimente, die in Anlagen von sehr unterschiedlicher Größe und Form (linear bzw. zirkular) durchgeführt wurden (vgl. LISS 1983).

Feldmethoden umfassen die direkte Messung in abgeschlossenen Behältern, mikrometeorologische Techniken, die ¹⁴C-Inventar-Methode (sowohl natürliches als auch Bomben-¹⁴C), die Radon-Defizit-Methode und die Anwendung künstlicher Tracer wie Schwefelhexafluorid (SF₆).

Natürliches ^{14}C entsteht in der Atmosphäre durch Einwirkung kosmischer Neutronen auf Stickstoff. Ein Nettofluß von $^{14}\text{CO}_2$ in den Ozean kompensiert den radioaktiven Zerfall von ^{14}C im Meer. Unter der Annahme von "steady state"-Bedingungen müssen daher Eintrag von ^{14}C in den Ozean und Zerfall im Ozean sich balancieren. Aus Daten über die ^{14}C -Konzentrationen im Ozean und die Zerfallskonstante kann der Fluß über die Atmosphäre-Ozean-Grenzfläche quantifiziert werden. Ein komplementärer Ansatz beruht auf dem Eintrag von Bomben- ^{14}C . Die tiefenintegrierte Menge an Bomben- ^{14}C liefert zusammen mit der Kenntnis der atmosphärischen Eintragsfunktion Informationen über den mittleren CO_2 -Eintrag in den Ozean. Beide Ansätze stimmen recht gut überein und liefern mittlere Transfergeschwindigkeiten für CO_2 von etwa $20 \text{ cm}\cdot\text{h}^{-1}$.

Als zweites Isotopen-Verfahren beruht die Radon-Defizit-Methode auf dem Zerfall von ^{226}Ra in das Edelgas ^{222}Rn , welches gelöst vorliegt. Aus der Kenntnis der ^{226}Ra - und ^{222}Rn -Profile und der Zerfallskonstante kann aus dem ^{222}Rn -Defizit in der "mixed layer" ein Wert für die Transfergeschwindigkeit bestimmt werden. Die über die Umrechnung von ^{222}Rn auf CO_2 (basierend auf den Schmidtzahlen) gewonnenen Werte von k_w für CO_2 liegen mit ca. $14\text{-}18 \text{ cm}\cdot\text{h}^{-1}$ (LISS und MERLIVAT 1987) etwas unter den Werten der ^{14}C -Methode. Als auffälliges Merkmal zeigen die Daten eine sehr geringe Abhängigkeit der Transfergeschwindigkeit von der Windgeschwindigkeit.

Schließlich konnten mit Hilfe künstlicher Gasaustausch-Tracer wie dem Schwefelhexafluorid (SF_6) Transferkoeffizienten in Feldexperimenten bestimmt werden (z.B. WANNINKHOF *et al.* 1985, WATSON *et al.* 1991), die - wie im Falle von ^{222}Rn - über die Schmidtzahlen auf CO_2 umgerechnet werden können. Die Substanz wird hierbei in das Oberflächenwasser eingebracht und die zeitliche Änderung der Konzentration verfolgt.

2.2.4 Die Berechnung des Nettoflusses von CO_2 zwischen Atmosphäre und Ozean

Im konkreten Fall des CO_2 sollen einige Aspekte der Berechnung herausgestellt werden. CO_2 gehört - wie schon angedeutet - in die Gruppe jener Gase, bei denen der Transferwiderstand fast ausschließlich in der Wasserphase liegt. Der bei weitem überwiegende Teil des Konzentrationsgradienten tritt daher im Wasser auf, während in der Luft nur minimale Gradienten in der Größenordnung von 0.05 ppmv zwischen 1 und 10 m Höhe gefunden werden (DEACON 1977).

Aufgrund der im Kapitel 2.1 dargestellten chemischen Reaktivität des CO_2 im Wasser ist eine Verringerung des Transferwiderstandes in der Wasserphase unter bestimmten Bedingungen zu erwarten. Die Hydratation von CO_2 sowie die Reaktion mit dem Karbonat- bzw. Hydroxid-Ion sind wich-

tige Reaktionen, die, je nach herrschendem pH, berücksichtigt werden müssen. Von entscheidender Bedeutung ist die Zeit, die ein CO_2 -Molekül für den diffusiven Transport durch die Grenzschicht benötigt, relativ zur Hydratationsgeschwindigkeit. Dieses Verhältnis bestimmt die relativen Beiträge des chemischen und physikalischen "Transportpfads". Die Hydratation des CO_2 ist als erster Schritt im Gegensatz zu den nachfolgenden Dissoziationsreaktionen ein relativ langsamer Vorgang ($k_0 \approx 10^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$). LISS (1973) konnte durch Windtunnel-Experimente zeigen, daß der chemische "Pfad" lediglich bei kleinen Windgeschwindigkeiten ($< 5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$) einen merklichen Beitrag zur Transfargeschwindigkeit liefert (vgl. Abb. 3). Bei höheren Windgeschwindigkeiten dominiert ganz eindeutig der diffusive Transport. Unter der Annahme einer mittleren globalen Transfargeschwindigkeit für CO_2 ($k_w = 20 \text{ cm} \cdot \text{h}^{-1}$), mittlerer Werte für k_0 ($\approx 10^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) und D ($\approx 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) sowie typischer Werte für die Inventare von Karbonat und Hydrogenkarbonat und den pH kann der Faktor für chemische Reaktivität α (23) auf 1.02-1.03 beziffert werden (BOLIN 1960). Der mittlere Beitrag des chemischen Reaktionspfades liegt daher bei unter 3 % und wird im Rahmen dieser Arbeit nicht vernachlässigt.

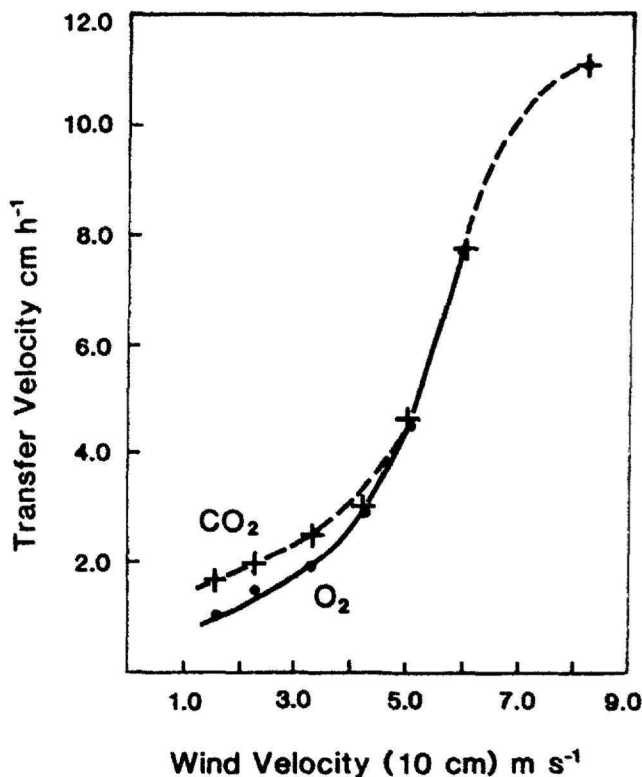


Abb. 3 Gleichzeitig bestimmte Werte der Transfargeschwindigkeiten für O_2 und CO_2 als Funktion der Windgeschwindigkeit in 10 cm Höhe über der Wasseroberfläche (aus LISS 1973).

Während die mittlere Austauschzeit für "normal" lösliche Gase wie O_2 und N_2 in der "mixed layer" bei etwa einem Monat liegt, führt die Reaktion mit dem Karbonat-Ion im Falle des CO_2 zu einer Verlängerung der Equili-

brierungszeit etwa um den Faktor 10 ($= [\text{CO}_3^{2-}]/[\text{CO}_2]$). Für $^{14}\text{CO}_2$ liegt diese Zeit sogar in der Größenordnung von 10 Jahren, da für das Isotopenverhältnis nicht nur das Karbonat-Ionen-Inventar equilibriert werden muß, sondern zusätzlich das sehr viel größere Inventar an Hydrogenkarbonat. Es ist aus diesen Verhältnissen ohne weiteres ersichtlich, daß die "mixed layer" bezüglich CO_2 mit Equilibrierungszeiten in der Größenordnung von 1 Jahr nicht in der Lage ist, raschen Schwankungen zu folgen.

Drei verschiedene Ansätze zu Quantifizierung des CO_2 -Flusses sollen im Rahmen dieser Arbeit zur Anwendung kommen. Das erste Konzept nach LISS und MERLIVAT (1986) ist bereits diskutiert worden (vgl. Kap. 2.2.2). Aus diesem, auf SF_6 -Experimenten (WANNINKHOF *et al.* 1985) beruhenden Modell ergeben sich für die drei Regime die folgenden Zusammenhänge zwischen dem Transferkoeffizienten k_w und der Windgeschwindigkeit u_{10} in 10 m Höhe (27-29, gültig für ein Gas mit $Sc = 600$):

$$k_w = 0.17 \cdot u_{10} \quad \text{für } u_{10} \leq 3.6 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1} \quad (27)$$

$$k_w = 2.85 \cdot u_{10} - 9.65 \quad \text{für } 3.6 < u_{10} \leq 13 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1} \quad (28)$$

$$k_w = 5.9 \cdot u_{10} - 49.3 \quad \text{für } u_{10} > 13 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1} \quad (29)$$

Die Temperaturabhängigkeit der Schmidtzahl Sc muß berücksichtigt werden. Sie kann nach dem folgenden Polynom für Seewasser (Salzgehalt 35) berechnet werden ((30), WANNINKHOF 1992):

$$Sc = 2073.1 - 125.62 \cdot t + 3.6276 \cdot t^2 - 0.043219 \cdot t^3 \quad (30)$$

$$t = \text{Wassertemperatur in } ^\circ\text{C}$$

Unter der Annahme der Proportionalität von k_w zu $Sc^{-2/3}$ (für $u_{10} \leq 3.6 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$) bzw. $Sc^{-1/2}$ (für $u_{10} > 3.6 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$) kann die nach Gleichung (27) bis (29) berechnete Transfergeschwindigkeit an die gültige Schmidtzahl (30) angepaßt werden.

Bevor kurz auf die beiden anderen Ansätze eingegangen werden soll, sind einige Vorbemerkungen zur Mittelung der verwendeten Windgeschwindigkeit zu machen. Mit Hilfe einer Rayleigh-Verteilungsfunktion kann aus Langzeitmittelwerten die Windgeschwindigkeits-Verteilung über dem Ozean approximiert werden (WENTZ *et al.* 1984):

$$P(u) = \frac{u [\exp(-u^2/2 \Delta u^2)]}{2 \cdot \pi \cdot \Delta u^2} \quad (31)$$

mit

$$\Delta u = u_{av} \sqrt{\frac{\pi}{2}} \quad (32)$$

$P(u)$ = Rayleigh-Verteilungsfunktion für Windgeschwindigkeit
 u = Windgeschwindigkeit
 u_{av} = mittlere klimatologische Windgeschwindigkeit

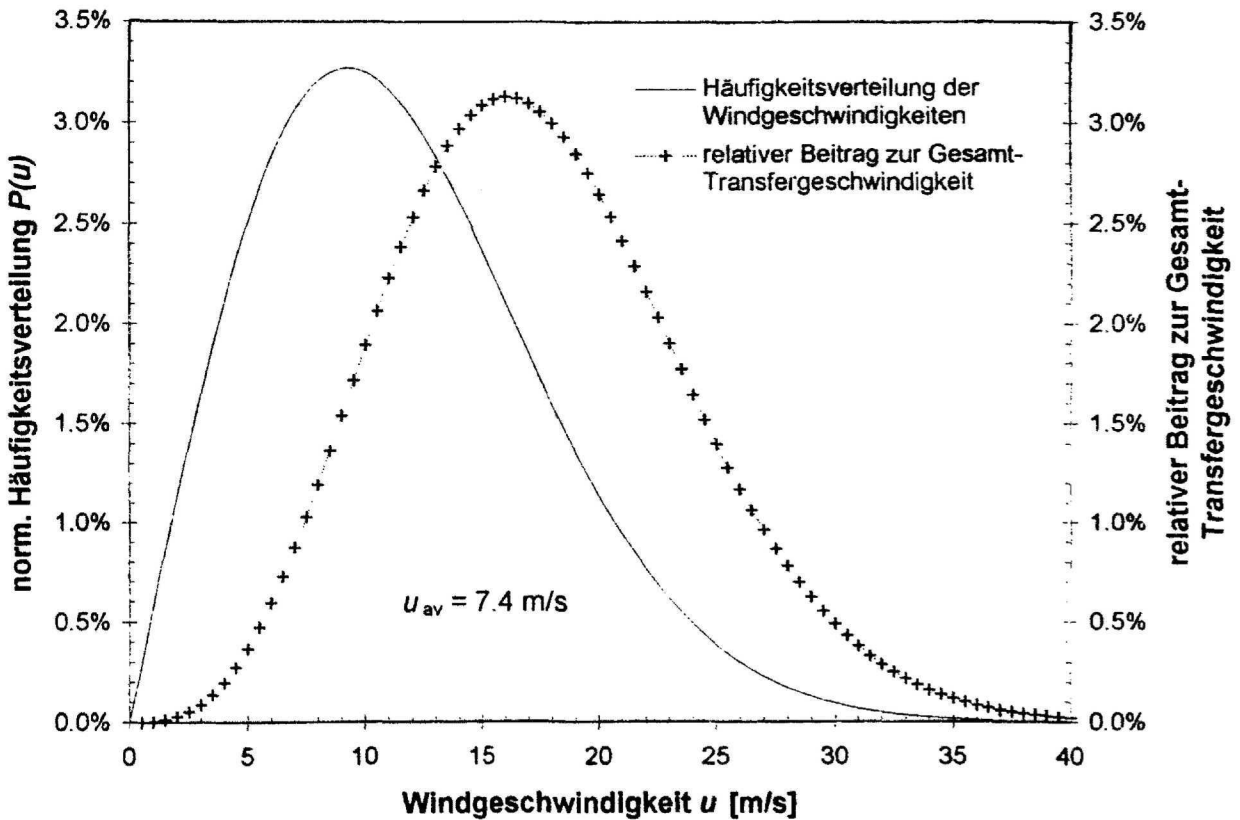


Abb. 4 Normierte Rayleigh-Verteilungsfunktion zur Bestimmung der Verteilung der Windgeschwindigkeiten (in 0.5 m·s⁻¹-Intervallen) für eine mittlere Windgeschwindigkeit von 7.4 m/s. Dargestellt sind ebenso die relativen Beiträge der Geschwindigkeitsintervalle zur Gesamt-Transfervgeschwindigkeit.

In Abb. 4 ist die normierte Rayleigh-Verteilungsfunktion $P(u)$ für eine mittlere Windgeschwindigkeit $u_{av} = 7.4 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ dargestellt. Es ergibt sich ein breites Spektrum mit unterschiedlichen prozentualen Beiträgen der einzelnen $0.5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ -Intervalle. Aufgrund der nicht-linearen Beziehung zwischen k und u tragen Windgeschwindigkeiten oberhalb des Mittelwertes stärker zum Gasaustausch bei als mittlere und kleine. Wird also das Konzept nach LISS und MERLIVAT (1986), das auf momentanen Windgeschwindigkeiten beruht, mit

mittleren klimatologischen Windgeschwindigkeiten betrieben, werden zu kleine Gasflüsse berechnet. Umgekehrt liefert eine Parametrisierung nach der ^{14}C -Methode, die auf Langzeitmittelwerten basiert, mit aktuellen Windgeschwindigkeit anomal hohe Gasflüsse.

In einer alternativen Betrachtung kommt WANNINKHOF (1992) daher zu neuen Gleichungen, die diesen Aspekt berücksichtigen. Auf der Basis von Daten für natürliches und Bomben- ^{14}C berechnete er unter der Annahme einer quadratischen Abhängigkeit des Transferkoeffizienten die folgende Beziehung zwischen der klimatologischen Windgeschwindigkeit k_{av} und u_{av} (33):

$$k_{av} = 0.39 \cdot u_{av}^2 \left(\frac{Sc}{660} \right)^{1/2} \quad (33)$$

Unter Zuhilfenahme der Rayleigh-Verteilungsfunktion kann die Proportionalitätskonstante a in der Beziehung $k = a \cdot u^2$ auf folgende Weise für aktuelle Windgeschwindigkeiten ermittelt werden (34):

$$a = \frac{k_{av}}{\Sigma P(u) \cdot u^2} \quad (34)$$

a = Proportionalitätskonstante für Abhängigkeit der Transfervgeschwindigkeit von der aktuellen Windgeschwindigkeit

WANNINKHOF berechnete, wiederum basierend auf Daten von natürlichem und Bomben- ^{14}C , eine alternative Beziehung (35) für aktuelle Windgeschwindigkeiten:

$$k = 0.31 \cdot u^2 \left(\frac{Sc}{660} \right)^{1/2} \quad (35)$$

Um den Effekt der Nichtlinearität zu illustrieren, ist in Abb. 4 für die dargestellte Rayleigh-Verteilung der relative Beitrag der Windgeschwindigkeit in $0.5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ -Intervallen für den nach Gleichung (35) berechneten Transferkoeffizienten dargestellt. Der größte Beitrag liegt bei höheren Windgeschwindigkeiten, als dem Maximum der Verteilungsfunktion entspricht. Es ist daher sehr wichtig, diesen Effekt zu berücksichtigen, der sich insbesondere bei hohen Windgeschwindigkeiten stark auswirkt.

In Tab. 4 sind die angewendeten Konzepte unter diesem Aspekt noch einmal übersichtlich dargestellt:

Konzept	Datenbasis der Windgeschwindigkeit u	Abhängigkeit zwischen k und u
LISS und MERLIVAT 1986	aktuell	linear (3 Regime)
WANNINKHOF 1992	aktuell	quadratisch
WANNINKHOF 1992	klimatologisch	quadratisch

Tab. 4 Übersicht der angewendeten Konzepte zum Gasaustausch zwischen Ozean und Atmosphäre.

Die Kombination erlaubt zweierlei. Einerseits kann unter Verwendung aktueller Daten der Windgeschwindigkeit ein direkter Vergleich der Ergebnisse für eine lineare bzw. quadratische Abhängigkeit gewonnen werden. Andererseits kann für eine gegebene Abhängigkeit (quadratisch) der Einfluß der verwendeten Wind-Datenbasis (aktuell bzw. klimatologisch) erfaßt werden.

Der nach den unterschiedlichen Konzepten für die gültige Schmidtzahl berechnete Transferkoeffizient k wird eingesetzt, um aus den Partialdruckmessungen zu Nettoflüssen von CO_2 zu gelangen. Die prinzipielle Flußgleichung (16) stellt sich im konkreten Falle der Partialdruckmessungen ein wenig komplizierter dar (36):

$$F = k \left[K_H(T_{is}) \cdot p\text{CO}_2(w, T_{is}) - K_H(T_s) \cdot x\text{CO}_2(g, T_{is}) \left(1 - \frac{p_w(T_{is})}{p} \right) \cdot p \right] \quad (36)$$

mit

$$\ln p_w(T_{is}) = 0.981 \cdot \left(27.029 - 0.0098 \cdot T_{is} - \frac{6163}{T_{is}} \right) \quad (37)$$

- $K_H(T_s, T_{is})$ = dimensionsbehaftete Henrykonstante für T_s bzw. T_{is}
- $p\text{CO}_2(w, T_{is})$ = CO_2 -Partialdruck im Meerwasser bei T_{is}
- $x\text{CO}_2(g, T_s)$ = CO_2 -Molenbruch in der Gasphase bei T_s
- T_{is} = *in-situ* Temperatur des Meerwassers
- T_s = Temperatur des Oberflächenfilms ("skin")
- p = Luftdruck
- $p_w(T_{is})$ = Sättigungspartialdruck von Wasserdampf bei T_{is}

Die Wasserdampfkorrektur (37) für den CO_2 -Partialdruck in Atmosphäre und Meerwasser erfolgt unter Annahme vollständiger Wasserdampfsättigung der Gasphase unmittelbar an der Phasengrenzfläche. Das Auftreten des sogenannten "Skin-Effekts" - einer Abweichung der Wassertemperatur an der Grenzfläche um wenige Zehntel-°C von der "bulk"-Temperatur aufgrund der Wärmestrahlung - ist nachgewiesen (SCHLUESSEL *et al.*). Seine Wirksamkeit für die Flußberechnung (vgl. ROBERTSON und WATSON 1992) ergibt sich

aus der starken Temperaturabhängigkeit des Partialdrucks von CO_2 (ca. $4 \text{ \%}/^\circ\text{C}$). Ist für den "Skin-Effekt" kein Wert verfügbar, wird $T_s = T_{is}$, und die dimensionsbehaftete Henry-Konstante $K_H(T_{is})$ kann aus der obigen Gleichung (36) eliminiert und in die Konstante k einbezogen werden.

2.3 Das Konzept des "preformed" C_T zur Quantifizierung des anthropogenen Anteils am aktuellen Gesamtkarbonatgehalt

Aufgrund der zuvor dargestellten Gesetzmäßigkeiten des Gasaustausches zwischen Atmosphäre und Ozean setzt sich eine atmosphärische Störung, wie sie im Falle des CO_2 durch die anthropogenen Emissionen seit etwa 250 Jahren hervorgerufen wird, in den Ozean fort. Geänderte atmosphärische CO_2 -Gehalte bilden sich daher prinzipiell im Gesamtkarbonatgehalt des Meeres ab. Die sich im C_T -Wert für Oberflächenwasser im Gleichgewicht mit der Atmosphäre ergebende Änderung ist über den Revelle-Faktor R (auch als Pufferfaktor bezeichnet, vgl. SUNDQUIST *et al.* 1979), der das Verhältnis der relativen Änderungen von atmosphärischem $p\text{CO}_2$ und C_T (bei konstanter Alkalinität, Temperatur und Salzgehalt) darstellt, auf einfache Weise zugänglich:

$$R = \frac{dp\text{CO}_2/p\text{CO}_2}{dC_T/C_T} \quad (38)$$

Eine Überschlagsrechnung zeigt die Größenordnung der zu erwartenden Änderung im C_T -Wert (bei Erreichen des Gleichgewichts zwischen Atmosphäre und Ozean). Die folgenden realistischen Werte sollen für den Bereich des Nordatlantiks (ca. 45°N) angenommen werden: $p\text{CO}_2$ (vorind.) = $280 \text{ } \mu\text{atm}$, $p\text{CO}_2$ (1994) = $360 \text{ } \mu\text{atm}$, C_T (vorind.) = $2000 \text{ } \mu\text{mol}/\text{kg}$, $R = 9$. Entsprechend Gleichung (38) ergibt sich:

$$\Delta C_T = \frac{\Delta p\text{CO}_2}{p\text{CO}_2} \cdot \frac{C_T}{R} = \frac{(362-280)}{280} \cdot \frac{2050}{10} = 63 \text{ } \mu\text{mol}/\text{kg} \quad (39)$$

Das große Hintergrundsignal von ca. $2000\text{-}2200 \text{ } \mu\text{mol}/\text{kg}$ überlagert somit das relativ kleine anthropogene Signal von bis zu ca. $63 \text{ } \mu\text{mol}/\text{kg}$ (weniger als 3 \% des C_T -Werts). Die natürliche Variabilität von C_T im Oberflächenwasser von beispielsweise mehr als $65 \text{ } \mu\text{mol}/\text{kg}$ bei $47^\circ\text{N}/20^\circ\text{W}$ im Nordostatlantik (NABE 1991) erschwert das Auffinden dieser "Kontamination". Das Konzept des "preformed" C_T^0 verfolgt das Ziel, den anthropogenen Anteil aus gemessenen C_T -Werten zu extrahieren. Im folgenden soll zunächst das Gedankengerüst des Konzepts skizziert werden, bevor die mathematische Behandlung, wichtige Annahmen sowie Möglichkeiten und Grenzen der Methode diskutiert werden.

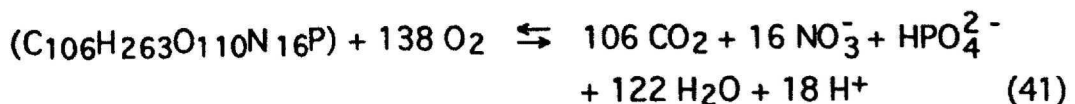
Das Konzept (BREWER 1978, CHEN 1979) geht von einem Wasserpaket aus, das sich an der Oberfläche befindet und bezüglich CO₂ mit der Atmosphäre im "steady state" (Gleichgewicht oder ein definierter Ungleichgewichtszustand) steht. Sobald dieses Wasserpaket (z.B. durch thermohaline Zirkulation) vom Kontakt mit der Atmosphäre getrennt wird, kann sich sein vorgeprägter ("preformed") C_T-Wert lediglich durch physikalische (Vermischung, Diffusion), chemische (Calciumcarbonat-Lösung) und biologische Prozesse (Respiration) ändern. Betrachten wir zunächst die biologischen Vorgänge. Daten für die *in-situ* Sauerstoffzehrung (AOU - "apparent oxygen utilization") liefern mit Hilfe des Redfield-Verhältnisses (REDFIELD *et al.* 1963) ein Maß für die Änderung des C_T-Wertes durch die Produktion von CO₂ aufgrund von Respirationsvorgängen. Änderungen der Alkalinität spiegeln dagegen den Effekt der Lösung von biogenem Kalk (und zu einem kleinen Anteil auch der Remineralisierung von POM) wider. Prinzipiell können somit über AOU- und A_T-Daten auf dem Abbau von biogenem Material beruhende Änderungen des C_T-Wertes quantifiziert und eliminiert werden. Die auf diese Weise aus heutigen C_T-Werten im Tiefenwasser rekonstruierten "preformed" C_T^{0,hist}-Werte werden mit C_T^{0,akt}-Werten verglichen, die aktuelles Oberflächenwasser (idealerweise im Bildungsgebiet des zu vergleichenden Tiefenwassers) bei den *in-situ* Temperaturen der Vergleichsproben aufweisen würden. Eine Differenz zwischen historischen und aktuellen "preformed" C_T⁰-Werten kann als der anthropogene Beitrag betrachtet werden (40). Im Oberflächenwasser sollten die ΔC_T⁰-Werte prinzipiell gegen Null gehen, während sie in anthropogen unbelastetem Tiefenwasser bis auf Werte um -60 μmol/kg fallen sollten.

$$\Delta C_T^0 = C_T^{0,hist} - C_T^{0,akt} \quad (40)$$

Die C_T^{0,akt}-Werte werden aus aktuellen Korrelationen zwischen den normierten C_T-Werten im Oberflächenwasser und der potentiellen Temperatur, basierend auf der potentiellen Temperatur der jeweiligen Probe, gewonnen. Zwei Reaktionsgleichungen bilden die biogeochemische Basis für die Berechnung der C_T^{0,hist}-Werte. Für die Lösung von Kalk läßt sich formulieren (9):



Nach dem fundamental wichtigen, sogenannten "Redfield-Ketchum-Richards"-Modell (REDFIELD *et al.* 1963) läßt sich der Abbau von organischem Material im Meer durch Gleichung (41) repräsentativ beschreiben:



Die kombinierten Effekte der Lösung von x Mol Calciumcarbonat und y Mol partikulärer organischer Substanz (POM) sind in den Gleichungen (42), (43) und (44) wiedergegeben:

Theoretische Grundlagen

$$\Delta A_T = A_T - A_T^0 = 2x - 17y \quad (42)$$

$$\Delta C_T = C_T - C_T^{0,hist} = x + 106y \quad (43)$$

$$AOU = 138y \quad (44)$$

- A_T^0 = "preformed" A_T
- A_T = Meßwert A_T
- $C_T^{0,hist}$ = historischer "preformed" C_T
- C_T = Meßwert C_T
- AOU = Sauerstoffzehrung ("apparent oxygen utilization")

Ein Blick auf die Definitionsgleichungen von C_T (13) und A_T (10a) macht die obigen Gleichungen (42-44) nachvollziehbar. Bei Auflösung von x Molen $CaCO_3$ gehen x Mole CO_3^{2-} -Ionen in Lösung, die mit dem Faktor 2 in die Änderung von A_T sowie mit dem Faktor 1 in die Änderung von C_T eingehen. Ein Formelumsatz nach (41) liefert 106 Mole gelöstes CO_2 , die lediglich zu einer Änderung von C_T führen. Eine genauere Betrachtung zeigt jedoch, daß die bei der Respiration nach REDFIELD *et al.* (1963) stattfindende Freisetzung von HPO_4^{2-} und H^+ -Ionen sich in der Alkalinität niederschlägt (-18+1=17). Die beobachtete Verminderung der Gesamtalkalinität im Zuge des Abbaus von POM kann als *in-situ*-Titration von A_T betrachtet werden. Die Veränderung der Alkalinität läßt sich über das Redfield-Verhältnis als sogenannte "Nitrat-Korrektur" berücksichtigen, da sie chemisch an die Oxidation des Stickstoffs zum Nitrat gebunden ist. Die gesuchte, auf der Lösung von biogenem Kalk beruhende Änderung der Alkalinität $\Delta A_{T,CaCO_3}$ ergibt sich demnach aus ΔA_T und $\Delta A_{T,POM}$ (45):

$$\Delta A_{T,CaCO_3} = \Delta A_T - \Delta A_{T,POM} \quad (45)$$

Nach REDFIELD *et al.* (1963; vgl. auch Konzept des "NO" in BROECKER 1974) kann $\Delta A_{T,POM}$ auf die AOU bezogen werden (46):

$$\Delta A_{T,POM} = \frac{17}{-138} \cdot AOU \quad (46)$$

Auflösung der Gleichungen (42) und (44) nach x und y und Einsetzen in (43) liefert die gesuchte Beziehung für die Berechnung des "preformed" $C_T^{0,hist}$ (47, 48):

$$C_T^{0,hist} = C_T - 0.5 (\Delta A_T - \Delta A_{T,POM}) - \frac{106}{138} \cdot AOU \quad (47)$$

aus (46) und (47) folgt:

$$C_T^{0,hist} = C_T - 0.5 \Delta A_T - 0.83 \cdot AOU \quad (48)$$

Basierend auf der begründeten Annahme, daß die Alkalinität durch geänderte atmosphärische CO₂-Gehalte nicht beeinflußt wird und aktuelle Oberflächenwerte daher auch für die letzten 250 Jahre (den Zeitraum des anthropogen bedingten CO₂-Anstiegs in der Atmosphäre nämlich) repräsentativ sind, können die Referenzwerte für "preformed" A_T (= A_T⁰) aus dem heutigen A_T im Oberflächenwasser ermittelt werden. Änderungen in diesen Werten können dementsprechend nur durch Vermischungsprozesse hervorgerufen werden. Um diese Effekte zu eliminieren, werden zwei Korrekturen eingeführt: eine Salzgehalt-Normierung und eine Temperatur-Korrektur. Durch die Normierung, die auf der Annahme eines konservativen Verhaltens beruht, werden C_T und A_T auf einen Salzgehalt von 35 normiert (49). Diese Korrektur berücksichtigt salzgehaltsproportionale Änderungen von Größen, die als (annähernd) konservativ bezeichnet werden können. Die Vermischung von Wassermassen mit unterschiedlichen "preformed"-Werten wird jedoch nicht erfaßt:

$$nA_T = \frac{A_T \cdot 35}{S} \quad (49)$$

S = Salzgehalt (p.s.u.)

Mit der Temperatur-Korrektur (basierend auf der potentiellen Temperatur) werden Vermischungseffekte von Wassermassen unterschiedlicher Temperatur und "preformed"-Werte erfaßt. Die bekannteste Anwendung einer solchen Korrektur stellt die Sauerstoff-Sättigungsbeziehung zur Berechnung von "preformed" O₂-Werten dar (WEISS 1970), auf der die Berechnung der AOU-Werte beruht.

Die Temperaturkorrektur von A_T- und C_T-Werten basiert auf der Beobachtung, daß für die normierten Oberflächenwerte eine lineare Beziehung zur potentiellen Temperatur besteht (EDMOND 1974). CHEN und PYTKOWICZ (1979) erklärten diese Temperaturabhängigkeit von C_T und A_T qualitativ durch die Abnahme der Löslichkeit von CO₂ bzw. CaCO₃ mit zunehmender Temperatur. Die Tatsache, daß Oberflächenwasser sehr häufig bezüglich CO₂ unter- und praktisch immer bezüglich CaCO₃ übersättigt ist, macht diesen Erklärungsansatz unwahrscheinlich, zumal in beiden Fällen nur das Vorzeichen, nicht jedoch die Größe des Temperatureffekts mit den thermodynamischen Daten im Einklang steht (SHILLER 1981). Es ist daher zu vermuten, daß die beobachteten Temperaturbeziehungen eher empirische Trends als reine physikochemische Zusammenhänge repräsentieren. Vermutlich verbirgt sich hinter ihnen ein komplexes Zusammenspiel von Wassermassenzirkulation, biologischer Produktion, Temperaturänderungen und Austausch mit der Atmosphäre (CHEN *et al.* 1982). Gestützt wird diese Vermutung durch die Tatsache, daß für die einzelnen Ozeane, darüber hinaus aber häufig auch für einzelne Becken, individuelle Temperaturkoeffizienten gefunden werden (z.B. für Nordwestpazifik und übrigen Pazifik, CHEN und PYTKOWICZ 1979).

Die Datenbasis für die Temperaturkorrelation ist im Nordatlantik relativ klein. Die für A_T^0 und $C_T^{0,akt}$ gefundenen Korrelationen sind auf den gesamten Atlantik bezogen und berücksichtigen in der Regel keine Winterwerte. Lediglich eine Arbeit mit Winterwerten aus dem Europäischen Nordmeer, dem eigentlichen Gebiet der Tiefenwasserbildung, wurde veröffentlicht (CHEN *et al.* 1990). Im Ergebnisteil der vorliegenden Arbeit werden für das Konzept des "preformed" C_T^0 verschiedene Korrelationen aus der Literatur mit einer Korrelation auf der Basis eigener Oberflächenwerte für A_T und C_T verglichen.

Das hier vorgestellte und angewendete Konzept der "preformed" C_T^0 -Werte beruht auf einer Reihe von Annahmen, deren Gültigkeit nicht ohne Zweifel ist. In der folgenden kritischen Betrachtung sollen die zugrunde liegenden Annahmen diskutiert werden:

1. Die durchgeführte Rückrechnung auf die "preformed" C_T -Werte basiert auf der Annahme, daß für die Kalklösung und den Abbau von POM eindeutige stöchiometrische Beziehungen bestehen. Während es keinen Anlaß gibt, an der Gleichung für die Kalklösung zu zweifeln, sind für das "Redfield-Verhältnis" Abweichungen für verschiedene Seegebiete in der Literatur dokumentiert. Für den mit der AOU verknüpften Faktor in Gleichung (48) wurden in der Literatur Werte zwischen -0.75 (KROOPNICK 1985) und -0.865 (NAQVI *et al.* 1986) genannt. Als beste Approximation des Redfield-Wertes wurde auf der Basis bestehender Datensätze ein Wert von -0.722 (CHEN 1982) bzw. -0.72 (BROECKER *et al.* 1985a) vorgeschlagen. Durch Anwendung der Nitratkorrektur liefert dieser Wert einen AOU-Faktor von -0.78 in Gleichung (48), mit dem im Rahmen dieser Arbeit einheitlich gerechnet wurde.

TAKAHASHI *et al.* (1985) sowie MINSTER und BOULAHDID (1987) widmeten dem "Redfield-Verhältnis" eine sorgfältige Betrachtung, basierend auf Isopyknen-Flächen im Nordatlantik (vgl. Kap. 2.4). Eine sorgfältige Auswertung des GEOSECS- und TTO/NAS-Datensatzes (Transient Tracer of Oceans Project/North Atlantic Study) ergab entlang verschiedener Isopyknen ein teilweise verschobenes Elementverhältnis (Tab. 5):

Redfield-Verhältnis	σ_θ	P	N	C	-O ₂
REDFIELD <i>et al.</i> 1963	-	1	16	106	138
TAKAHASHI <i>et al.</i> 1985	27.00	1	17	100	165
MINSTER und BOULAHDID 1987	27.00	1	16.50	-	152
TAKAHASHI <i>et al.</i> 1985	27.20	1	17	92	173
MINSTER und BOULAHDID 1987	27.20	1	15.46	-	160
MINSTER und BOULAHDID 1987	27.40	1	14.56	-	142
MINSTER und BOULAHDID 1987	27.80	1	13.45	-	127

Tab. 5 Redfield-Verhältnisse für verschiedene Isopyknen im Nordatlantik nach TAKAHASHI *et al.* (1985) sowie MINSTER und BOULAHDID (1987) im Vergleich zu der Originalarbeit von REDFIELD *et al.* (1963).

TAKAHASHI *et al.* (1985) weisen darauf hin, daß bei der Berechnung des C/P-Verhältnisses keine Korrektur für das anthropogene CO₂-Signal durchgeführt wurde. Das angegebene C/P-Verhältnis (100 bzw. 92) stelle daher die untere Grenze eines Bereiches dar, dessen obere Grenze sich durch Subtraktion des O₂-Anteils, der für die Oxidation von Stickstoff benötigt wird (NH₃ + 2 O₂ = NO₃ + H₂O + H⁺), auf 138 (= O₂ - 2 ΔNO₃) beziffern läßt (vgl. Kapitel 2.4). Diese Diskrepanz kann in vollem Umfang durch ein anthropogenes Signal in der Größenordnung von 15 μmol/kg (C_T) erklärt werden. Ein alternativer Erklärungsansatz beruht auf dem Wasserstoffanteil des abgebauten organischen Materials, der aufgrund seiner Oxidation zu Wasser in die Sauerstoffbilanz eingeht. Ein hoher Anteil an Substanzen mit einem hohen Hydrierungsgrad (z.B. gesättigte Fettsäuren) schlägt sich u.a. in einem geänderten C/O-Verhältnis nieder. Da eine abschließende Klärung dieser Frage nicht möglich ist, geben TAKAHASHI *et al.* (1985) als Arbeitshypothese ein neues mittleres Redfield-Verhältnis (Mittelwert für C/P zwischen oberer und unterer Grenze) auf (Tab. 6).

Das von TAKAHASHI *et al.* (1985) im Bereich der Thermokline gefundene mittlere -O₂/P-Verhältnis von 169 liegt um etwa 22 % über dem klassischen Redfield-Wert. Basierend auf einer umfassenden Betrachtung des ΔAOU/ΔPO₄-Verhältnisses in verschiedenen Teilen des Weltozeans kommen die Autoren an anderer Stelle (BROECKER *et al.* 1985b) zu dem Ergebnis, daß keine Tiefenabhängigkeit besteht. In der komplementären Betrachtung von MINSTER und BOULAHID (1987), die leider keinen Wert für das C/P-Verhältnis liefert, wird auf den vier untersuchten Isopyknen demgegenüber eine Abnahme des N/P- sowie parallel des -O₂/P-Verhältnisses gefunden (vgl. Tab. 5). Eine Integration entsprechend den Schichtdicken der durch die vier Isopyknen repräsentativ beprobten Wassersäule ergibt einen Wert, der nahezu dem klassischen Redfield-Wert entspricht (Tab. 6).

Redfield-Verhältnis	P	N	C	-O ₂
TAKAHASHI <i>et al.</i> 1985	1	17	117	169
MINSTER und BOULAHID 1987	1	16	-	141

Tab. 6 Mittleres Redfield-Verhältnis nach TAKAHASHI *et al.* (1985) sowie MINSTER und BOULAHID (1987).

Bei Zugrundelegung des mittleren Elementverhältnisses nach TAKAHASHI *et al.* für die Anwendung des Konzepts ergibt sich ein mit der AOU in Gleichung (48) verknüpfter Faktor von -0.74, der um etwa 10 % niedriger liegt als der "Redfield-Wert" und dem von BROECKER *et al.* (1985a) und CHEN (1982) vorgeschlagenen Wert recht nahe kommt. Bei Berücksichtigung der oberen und unteren Grenze für das C/P-Verhältnis ergeben sich für den AOU-Faktor Grenzwerte von -0.65 und - 0.87. Da die Unsicherheit des anzuwendenden AOU-Faktors sich nicht unerheblich in der Berechnung des ΔC_T⁰ niederschlägt, soll versucht werden, den gültigen Faktor aus einer linearen Regression von (ΔC_T - 0.5 ΔA_T) gegen AOU zu bestimmen. Zudem soll ver-

sucht werden, die von TAKAHASHI *et al.* (1985) sowie MINSTER und BOULAH-DID (1987) vorgestellten Konzepte zur Berechnung des Redfield-Verhältnisses anzuwenden (vgl. 2.4, 4.7). Letzteres Konzept liefert zwar keinen Wert für den AOU-Faktor, ist aber dennoch als komplementärer Ansatz zu dem nach TAKAHASHI *et al.* (1985) von prinzipiellem Interesse. Unter der Annahme, daß beide Konzepte Gültigkeit besitzen, sollten die Ergebnisse innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmen. Es soll überprüft werden, ob die sich in den Originalarbeiten, basierend auf demselben Datensatz ergebenden Diskrepanzen auch hier auftreten

2. Der aufgrund der Reaktionsgleichung (41) nach REDFIELD *et al.* (1963) postulierte Verbrauch von Protonen während des Aufbaus von POM ist auch in Laborexperimenten nachgewiesen worden (BREWER und GOLDMAN 1976). BREWER *et al.* (1975) haben daher vorgeschlagen, diese Alkalinitätsänderungen auf der Basis von Nährstoffdaten (näherungsweise) zu korrigieren. Das eigentliche Redfield-Verhältnis verknüpft CO₂-Bildung und Sauerstoffverbrauch (AOU) mit dem Faktor -0.77 (= 106/-138). Dieser Faktor wird durch die Einführung der "Nitratkorrektur" für die Protonenbildung - wie oben beschrieben - auf -0.83 erniedrigt. Alle hier durchgeführten Berechnungen basieren, wie die meisten Arbeiten in der Literatur, auf der Anwendung dieser Korrektur (vgl. Gleichung (48)). Die exakte Gültigkeit der Korrektur wird von einigen Autoren in Frage gestellt (z.B. SHILLER und GIESKES 1980).

3. Die Korrektur von Mischungsvorgängen zwischen Wassermassen mit unterschiedlichen "preformed"-Werten durch eine Konzentrations-Temperatur-Beziehung geht von der Linearität der Effekte aus. Löslichkeitskurven wie z.B. die des Sauerstoffs oder CO₂ sind dagegen nicht linear und werden daher nicht ganz korrekt repräsentiert.

4. Das Konzept basiert auf einer Sauerstoffsättigung von 100 %. Je nach Jahreszeit und Meeresgebiet werden Über- bzw. Untersättigung um bis zu 10 % im Extremfall gefunden. Typische Abweichungen von der Sättigung liegen dagegen im Bereich von 2-3 %. Sie werden durch verschiedene, z.T. gegenläufige Effekte hervorgerufen. Photosynthetisch gebildeter Sauerstoff kann zu einer erheblichen Übersättigung des Oberflächenwassers führen. Ebenso können bei hohen Windgeschwindigkeiten über das Eindringen von Gasblasen ("bubble entrainment") merkliche Übersättigungswerte erreicht werden. Die Vertiefung der "mixed layer" durch Starkwindereignisse oder winterliche Abkühlung mischt an O₂ verarmtes Wasser von unterhalb der "mixed layer" in diese ein und führt zu erniedrigten Werten. Da Vorzeichen und Größe einer möglichen Abweichung von 100 % Sättigung zum Zeitpunkt der Bildung der tiefen Wassermassen weder bekannt sind noch sicher abgeschätzt werden können, wurde in den veröffentlichten Arbeiten durchweg mit 100 % Sättigung gerechnet.

Der Einfluß von 100 % Sättigung abweichender "preformed" O₂-Werte kann aufgrund einer einfachen Überschlagsrechnung abgeschätzt werden. Bei einer realistischen mittleren Abweichung von 2 % ergeben sich für typische O₂-Sättigungskonzentrationen von etwa 300 µmol/kg um 6 µmol/kg

geänderte Referenzwerte, die sich entsprechend in einem Fehler der AOU von $6 \mu\text{mol/kg}$ niederschlagen. Bei einem AOU -Faktor von ca. -0.8 liegt der hieraus resultierende Fehler in der Berechnung der historischen C_T^0 -Werte bei etwa $5 \mu\text{mol/kg}$. Da bei der Quantifizierung des anthropogenen Signals die berechneten ΔC_T^0 -Werte direkt miteinander verglichen werden (z.B. relativ zu einem Tiefenwasser-Fixpunkt), wird dieser Fehler näherungsweise eliminiert.

2.4 Berechnung des Redfield-Verhältnisses entlang Isopyknen im Nordatlantik

Die Kenntnis des Redfield-Verhältnisses ist eine wichtige Voraussetzung zur Anwendung verschiedener Konzepte der chemischen Ozeanographie. Die der Theorie nach konservativen Größen " NO " und " PO " (BROECKER 1974), aber auch das obige Konzept der "preformed" C_T -Werte sind wichtige Beispiele für die Anwendung des Redfield-Verhältnisses.

Um der Wichtigkeit des Redfield-Verhältnisses gerecht zu werden, soll in Anlehnung an komplementäre Konzepte von TAKAHASHI *et al.* (1985) und MINSTER und BOULAHIDID (1987) versucht werden, aus den gewonnenen Daten gültige Redfield-Verhältnisse zu berechnen (vgl. Kapitel 4.7). Die Verfahrensweise beruht z.T. auf Ansätzen, die im Kapitel 2.3 bereits ausführlicher diskutiert wurden. Die Konzepte seien daher im folgenden etwas knapper skizziert.

Grundlage ist zunächst die Berechnung der Tiefenlage der Isopyknen ($\sigma_\theta = 27.00$ und 27.20). Tiefere Horizonte ($\sigma_\theta > 27.20$) werden nicht berücksichtigt, da der Einfluß des Mittelmeerwassers (MOW, σ_θ ca. 27.5) als dritter (oder höherer) Mischungskomponente keine linearen Korrelationen Nährstoff- O_2 zuläßt. Zudem wirkt sich im Tiefenwasser (NADW, AABW) der geringe O_2 -Gradient in einer Abnahme der Genauigkeit der zu bestimmenden Elementverhältnisse aus. Für alle Isopyknetiefen werden Werte für θ , Salzgehalt, O_2 , NO_3 , PO_4 , C_T und A_T durch Interpolation aus den Daten der benachbarten Wasserproben berechnet.

Nach TAKAHASHI *et al.* (1985) läßt sich zwischen θ und der O_2 -Konzentration eine lineare Beziehung vom Typ $\theta = a \cdot O_2 + b$ aufstellen. Aus dem Schnittpunkt dieser Ausgleichsgeraden mit der O_2 -Sättigungskurve ergeben sich die gesuchten "preformed"-Werte (Index 0) für θ^0 und O_2^0 , die als Ausgangswerte am Ort des Schnittpunkts der betreffenden Isopykne mit der Meeresoberfläche betrachtet werden können. Alle Nährstoffkonzentrationen werden in der weiteren Betrachtung auf die O_2 -Konzentration bezogen, da sich für O_2 der "preformed"-Wert mit der größten Sicherheit bestimmen läßt.

Die interpolierten Isopyknendaten für NO_3 , PO_4 , CT und AT werden jeweils gegen die O_2 -Konzentration geplottet. Es ergeben sich im Nordatlantik angenähert lineare Beziehungen, mit deren Hilfe sich durch Einsetzen von O_2^0 die jeweiligen "preformed"-Werte berechnen lassen. Die Tatsache, daß durchweg derartige Korrelationen bestehen, kann in erster Näherung so interpretiert werden, daß entlang der beiden Isopyknen in der Tat im wesentlichen eine binäre Mischung zweier Wassermassen vorliegt (vgl. auch KAWASE und SARMIENTO 1985), deren eine im Bereich des Europäischen Nordmeeres liegt. Für dieses Endglied ("end member") können aus der Datenbasis dieser Arbeit "preformed"-Werte berechnet werden. Die zweite Komponente ist im Bereich des Südatlantiks zu suchen, wo die beiden Isopyknen ebenfalls an die Oberfläche treten (bei ca. 50°S).

TAKAHASHI *et al.* (1985) konnten zeigen, daß durch eine einfache Korrektur die Artefakte der binären Mischung eliminiert werden können. Als konservativer Tracer wurde die potentielle Temperatur verwendet, mit deren Hilfe das Mischungsverhältnis der beiden Komponenten bestimmt werden kann (50):

$$f_s = \frac{(\theta_n^0 - \theta)}{(\theta_n^0 - \theta_s^0)} \quad (50)$$

- f_s = Anteil der südlichen Komponente
- θ_s^0 = "preformed"- θ der südlichen Komponente
- θ_n^0 = "preformed"- θ der nördlichen Komponente

Für jede Probe läßt sich über die auf diese Weise berechneten Mischungsanteile und basierend auf den "preformed"-Werten der beiden Mischungskomponenten ein individueller "preformed"-Wert bestimmen (51):

$$C^0 = f_n \cdot C_n^0 + f_s \cdot C_s^0 \quad (51)$$

- C^0 = "preformed"-Konzentration ($C = \text{PO}_4, \text{NO}_3, \text{CT}, \text{AT}$)
- C_s^0 = "preformed"-Konzentration der südlichen Komponente
- C_n^0 = "preformed"-Konzentration der nördlichen Komponente
- f_n = Anteil der nördlichen Komponente

Für θ_n^0 und C_n^0 in den Gleichungen (50, 51) wurden die aus den Korrelationen Nährstoff- O_2 gewonnenen "preformed"-Werte eingesetzt. Für die vorliegende Berechnung entstammen die entsprechenden Werte für θ_s^0 und C_s^0 der südlichen Mischungskomponente der Arbeit von TAKAHASHI *et al.* (1985). Die Autoren konnten zeigen, daß die entlang einer Vermischungslinie gewonnenen Korrelationen von Nährstoffen vs. O_2 einen erheblichen Anteil an Mischungseffekten beinhalten. Die direkte Bestimmung der Redfield-Verhältnisse aus den unkorrigierten Korrelationen führt demzufolge zu erheblichen Fehlern. Der abschließende Schritt auf dem Weg zum Redfield-Verhältnis ist die Berechnung der Differenzen zwischen gemessener und berechneter "preformed"-Konzentration einer jeden Probe (52):

Theoretische Grundlagen

$$\Delta C = C - C^0 = AOU^*, APP, ANP, AAP \quad (52)$$

- C = gemessene Konzentration ($C = PO_4, NO_3, C_T, A_T$)
- AOU^* = scheinbare Sauerstoff-Produktion ("apparent oxygen production")
- APP = scheinbare Phosphat-Produktion ("apparent phosphate production")
- ANP = scheinbare Nitrat-Produktion ("apparent nitrate production")
- AAP = scheinbare Alkalinitäts-Produktion ("apparent alkalinity production")

Hinter dem ΔC verbirgt sich die scheinbare *in-situ* Produktion (AOU^* , APP , ANP , AAP) der betreffenden chemischen Spezies. Es sei angemerkt, daß die Berechnung der AOU^* nach diesem Konzept von der üblichen, in Kapitel 2.3 diskutierten Berechnung abweicht. Sie wird daher mit dem Index * versehen. Im Falle des Kohlenstoffs ist die Situation etwas komplizierter. Die Korrelation mit dem O_2 enthält neben der Bildung von CO_2 durch Respirationsvorgänge auch die Lösung von Kalk und den Eintrag von anthropogenem CO_2 . Wie im Kapitel 2.3 erörtert wurde, kann die Produktion von Kohlenstoff aus POM (ACP) wie folgt berechnet werden (53). Dieser Wert für ACP enthält jedoch keinerlei Korrektur für den kontaminierenden Effekt des anthropogenen Signals.

$$ACP = C_T - C_T^0 - \frac{AAP + ANP}{2} \quad (53)$$

- ACP = scheinbare Kohlenstoff-Produktion ("apparent carbon production")

Aus den Verhältnissen AOU/APP , AOU/ANP und AOU/ACP kann das gesuchte Redfield-Verhältnis berechnet werden. Die Ergebnisse der Arbeit von TAKAHASHI *et al.* (1985) für den Nordatlantik sind bereits im Zusammenhang mit der Diskussion des Konzepts der "preformed" C_T -Werte dargestellt worden (Kap. 2.3).

MINSTER und BOULAHIDID (1987) verfolgten eine komplementäre Herangehensweise an die GEOSECS- und TTO-Datenbasis. Auf vier Isopyknenflächen ($\sigma_\theta = 27.0, 27.2, 27.4$ und 27.8) werden die Daten regional ausgewertet. Der Nordatlantik stellt hierbei eine eigene Region dar. Über die Auftragung der theoretisch konservativen Größe " NO " ($= 9[NO_3] - AOU$) gegen den Salzgehalt wird die Gültigkeit der Annahme binärer Mischungsverhältnisse beurteilt. Aus dem Datensatz werden zwei (im Falle ternärer Mischungen drei) Stationen als Endglieder ("end members") identifiziert. Die " NO "-Werte der betreffenden Proben liegen jeweils am Ende (an den Ecken) der Mischungslinie (des Mischungsdreiecks). Es wird zudem verifiziert, daß die Proben an den Rändern der beprobten Region liegen, somit auch geographisch als Endglieder einer Vermischung gelten können. Aus dem Satz folgender vier Gleichungen werden unter Verwendung der betreffenden Daten der Endglieder die gesuchten Werte für α , ΔAOU , ΔN und ΔP berechnet (54-57):

Theoretische Grundlagen

$$\Theta_{\text{obs}} = \alpha \Theta_1 + (1-\alpha) \cdot \Theta_2 \quad (54)$$

$$AOU_{\text{obs}} = \alpha AOU_1 + (1-\alpha) \cdot AOU_2 + \Delta AOU \quad (55)$$

$$N_{\text{obs}} = \alpha N_1 + (1-\alpha) \cdot N_2 + \Delta N \quad (56)$$

$$P_{\text{obs}} = \alpha P_1 + (1-\alpha) \cdot P_2 + \Delta P \quad (57)$$

X_{obs} = Meßwert von X ($X = \Theta, AOU, NO_3, PO_4$)

$X_{1,2}$ = X -Wert des Mischungsendgliedes 1 bzw. 2

α = Mischungsanteil des Mischungsendgliedes 1

Durch die Auftragung von ΔAOU , ΔN und ΔP gegeneinander können die Redfield-Verhältnisse direkt aus den Steigungen der Regressionsgeraden entnommen werden.

Ein Vergleich der mit beiden Methoden aus dem vorliegenden Datensatz gewonnenen Ergebnisse soll Rückschlüsse auf die Konsistenz der beiden Ansätze zulassen.

3. Material und Methoden

3.1 Bestimmung des CO₂-Partialdrucks (p_{CO_2})

3.1.1 Prinzipielle Verfahren zur Bestimmung des CO₂-Partialdrucks

Der p_{CO_2} von Meerwasser ist - wie bereits beschrieben - gewissermaßen eine virtuelle Größe, da der Partialdruck eines Gases lediglich für die Gasphase definiert ist. Hinter diesem etwas nachlässig formulierten Parameter verbirgt sich daher der p_{CO_2} einer Gasphase, die sich mit einer Meerwasserprobe im thermodynamischen Gleichgewicht befindet. Die Bestimmung des p_{CO_2} in Meerwasser beruht dementsprechend im ersten Schritt auf der Equilibrierung eines Trägergases mit dem Meerwasser. In einem zweiten Schritt wird die CO₂-Konzentration des equilibrierten Trägergases bestimmt. Aus dem gemessenen CO₂-Molenbruch kann der Partialdruck berechnet werden. Die international eingesetzten p_{CO_2} -Analysesysteme lassen sich sowohl hinsichtlich der verwendeten Equilibratoren als auch der CO₂-Messung in verschiedene Gruppen einteilen.

Bei den Equilibratoren sind grundsätzlich drei Bauformen verwirklicht (vgl. Abb. 5):

- a) Duschen-Typ
- b) Fritten-Typ
- c) Laminarfluß-Typ

Da während der Equilibration ein mehr oder weniger starker Gasaustausch von CO₂ über die Phasengrenze flüssig-gasförmig erfolgen muß, beschleunigt eine möglichst große Phasen-Grenzfläche die Gleichgewichtseinstellung. Beim Duschen-Typ wird dieses durch die Dispersion feiner Wassertropfen in der Gasphase erreicht (KEELING *et al.* 1965, KELLEY 1970, WEISS 1981, INOUE *et al.* 1987, ROBERTSON *et al.* 1993, GOYET *et al.* 1994). Der Fritten-Typ beschreitet den entgegengesetzten Weg. Hier wird der Trägergasstrom durch eine Fritte in Form kleiner Gasblasen dispers in die Wasserphase eingebracht (TAKAHASHI 1961, SCHNEIDER *et al.* 1992, KIMOTO und HARASHIMA 1993, OHTAKI *et al.* 1993). Auch die Vereinigung dieser beiden Konstruktionsprinzipien in einem Equilibriator ist in der Literatur beschrieben (COPIN-MONTEGUT 1985). Der Laminarfluß-Typ erzeugt keine gekrümmten Phasengrenzen, wie sie bei Gasblasen bzw. Tropfen auftreten, sondern führt die beiden Phasen im laminaren Gegenstrom aneinander vorbei (POISSON *et al.* 1993).

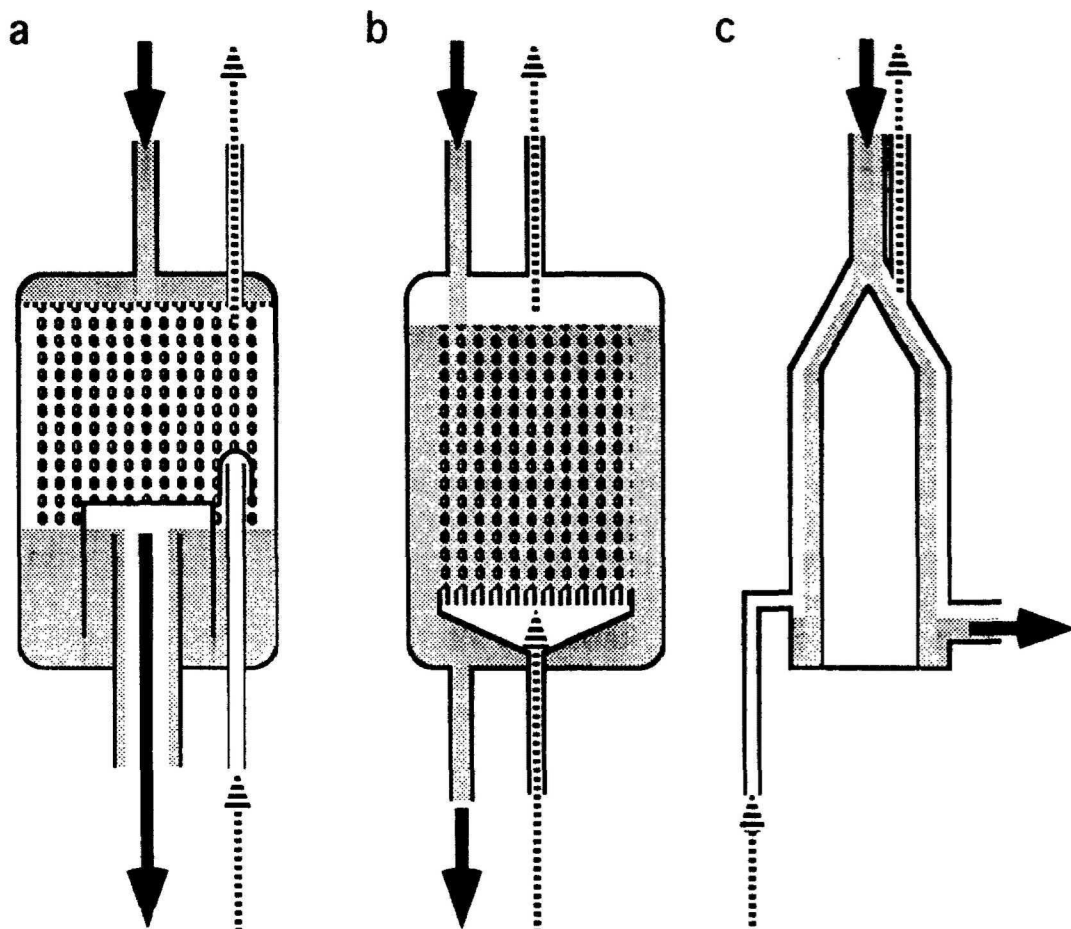


Abb. 5 Schematische Darstellung der drei wichtigsten Bauformen von Equilibratoren: a) Duschen-Typ, b) Fritten-Typ, c) Laminarfluß-Typ (schwarze Pfeile: Wasserstrom, durchbrochene Pfeile: Gasstrom).

Neben dem Equilibrierungsprinzip sind weitere grundsätzliche Unterscheidungskriterien anwendbar. Je nach Verwendung des Equilibrators zur kontinuierlichen Messung des Oberflächen- $p\text{CO}_2$ oder zur $p\text{CO}_2$ -Messung diskreter Proben wird in einem offenen Durchflußsystem oder einem geschlossenen System gearbeitet.

Beim offenen Durchflußsystem wird ein kontinuierlicher Strom von Meerwasser durch den Equilibrator geführt. Das Trägergas wird entweder durch eine geschlossene Analyseschleife rezirkulierend oder im "Einwegverfahren" durch die Gleichgewichtszelle geführt. Der Vorteil des rezirkulierenden Prinzips liegt auf der Hand. Hier ist das Trägergas nach wenigen Durchgängen durch den Equilibrator im Gleichgewicht, so daß lediglich bei Änderung des Meerwasser- $p\text{CO}_2$ ein Netto-Gasaustausch von CO_2 erfolgen muß.

Beim "Einwegverfahren" kann zum Erreichen günstiger Zeitkonstanten für die Gleichgewichtseinstellung ein bereits vorequilibriertes Trägergas simuliert werden. In einem neueren japanischen System wird zu diesem Zweck

aufgrund des gemessenen Meerwasser- $p\text{CO}_2$ mit Hilfe eines Trägergas-Generators aus vorgelegten Standardgasen sekundenschnell ein Trägergas mit praktisch identischem $p\text{CO}_2$ generiert (KIMOTO, pers. Mitt.). Ein vollkommen anderes Konzept beruht darauf, daß mehrere CO_2 -Standardgase mit einem Bereich von CO_2 -Gehalten, der den zu erwartenden Meerwasser- $p\text{CO}_2$ umspannt, durch den Equilibrator geführt werden. Im CO_2 -Analysator wird die Veränderung des CO_2 -Gehaltes des Standardgases verfolgt. Sie bildet sich in Form eines Peaks ab, dessen Basislinie der ursprünglichen Standardkonzentration entspricht. Je nach verwendeter CO_2 -Konzentration entstehen positive oder negative Peaks unterschiedlicher Höhe. Aus der graphischen Auftragung der Peakhöhe gegen den CO_2 -Gehalt der eingesetzten Standardgase wird der gesuchte CO_2 -Partialdruck im Schnittpunkt der sich ergebenden Geraden mit der Abszisse (Peakhöhe = 0) gefunden (OHTAKI et al. 1993).

Das geschlossene Prinzip findet nur bei Systemen zur Messung diskreter $p\text{CO}_2$ -Proben Anwendung, bei denen das zur Verfügung stehende Probenvolumen in der Regel gering ist. Ein konstantes Probenvolumen wird dabei mit einem konstanten rezirkulierenden Gasvolumen equilibriert. Auf die Verfahren zur Bestimmung diskreter Proben soll hier nicht näher eingegangen werden.

Die Messung des CO_2 -Gehaltes erfolgt in praktisch allen $p\text{CO}_2$ -Systemen entweder mit Hilfe von nicht-dispergierenden Infrarot-Analysatoren (NDIR) oder gaschromatographisch (GC).

NDIR - Moleküle, die ein permanentes Dipolmoment besitzen, können durch Absorption von Infrarotstrahlung zu Molekülschwingungen angeregt werden. Hierbei sind lediglich diejenigen Schwingungen IR-aktiv, bei denen sich das Dipolmoment ändert (Übergangsdipolmoment $\mu_{EA} \neq 0$). Im Falle des symmetrischen, gestreckten CO_2 -Moleküls sind bis auf die symmetrische Streckschwingung (ν_1) alle vier Normalschwingungen aus diesem Grunde IR-aktiv (ATKINS 1988). Bei der Messung nutzt man die Absorption von IR-Strahlung durch CO_2 in der Gasphase entsprechend dem Lambert-Beerschen Gesetz (58). In einer Durchflußküvette kann der Gasstrom mit nicht monochromatisierter Infrarotstrahlung wechselwirken. Die Intensität der durchgehenden, also nicht absorbierten Strahlung hängt dabei von der Konzentration [c] der absorbierenden Substanz und ihrem molaren Extinktionskoeffizienten ϵ sowie der Länge l der Küvette ab. Die durchgehende Strahlung wird detektiert und mit dem Referenzkanal verglichen. Das Meßprinzip arbeitet kontinuierlich.

$$I = I_0 \cdot 10^{-\epsilon \cdot [c] \cdot l} \quad (58)$$

- I_0 = Intensität der Einstrahlung
- I = Intensität der austretenden Strahlung
- ϵ = molarer Extinktionskoeffizient
- [c] = Konzentration der absorbierenden Substanz c
- l = Länge der Küvette

GC - Zur gaschromatographischen Bestimmung muß das in einem bekannten Probenvolumen enthaltene Kohlendioxid durch einen Nickelkatalysator mit dem Trägergas Wasserstoff quantitativ zu Methan (CH_4) reduziert werden. Das Gasgemisch wird gaschromatographisch getrennt und Methan mit Hilfe eines Flammen-Ionisations-Detektors (FID) detektiert (WEISS 1981). Dieses Verfahren benötigt sehr kleine Proben- und Kalibriergasvolumina und erreicht eine dem NDIR-Verfahren vergleichbare Genauigkeit. Da jedoch für jede Messung diskrete Gasvolumina entnommen und für jedes Chromatogramm eine gewisse Laufzeit einkalkuliert werden müssen, handelt es sich nur um ein quasikontinuierliches Verfahren, bei dem kaum mehr als 4 Proben/h gemessen werden können.

3.1.2 Entwicklung eines Analysesystems zur Bestimmung des CO_2 -Partialdrucks

3.1.2.1 Auswahl des Verfahrens zur Bestimmung des CO_2 -Partialdrucks

Die bei der Entwicklung des $p\text{CO}_2$ -Systems getroffenen prinzipiellen Entscheidungen sollen im folgenden kurz dargestellt und begründet werden.

Equilibrator - Um die Vorzüge unterschiedlicher Bauarten zu vereinen, wurde ein Equilibrator entwickelt, der als eine Kombination von Fritten-Typ und Laminar-Typ bezeichnet werden kann. Kernstück ist eine Gleichgewichtszelle vom Fritten-Typ, auf die eine Glaskolonnen aufgesetzt ist, durch die der Meerwasserfluß kaskadenartig (Vigreux-Kolonnen, 1. Version) bzw. laminar (glatte Kolonnen, endgültige Version) herunterläuft. Der Equilibrator ist durch eine Verbindungsleitung mit einem zur Atmosphäre offenen Reinluftvolumen verbunden und steht auf diese Weise stets unter Atmosphärendruck. Der Meerwasserstrom wird kontinuierlich durch den Equilibrator geleitet, während ein konstantes Luftvolumen nach dem Gegenstromprinzip durch das System rezirkuliert.

CO_2 -Messung - Die Messung des CO_2 -Gehaltes erfolgt mit einem NDIR-Gasanalysator. Eine Trocknung des Meßgases ist nicht nötig, da in einem zweiten Kanal des NDIR-Gasanalysators der H_2O -Gehalt gemessen und die CO_2 -Messung über geeignete Beziehungen korrigiert wird. Das Infrarotverfahren wurde aufgrund der guten Empfindlichkeit, der hervorragenden Seegängigkeit (sehr geringe Vibrationsempfindlichkeit), der kontinuierlichen Meßweise und nicht zuletzt der kompakten Gerätebauweise bevorzugt. Ein entscheidender Vorteil des ausgewählten NDIR-Systems liegt zudem in der Tatsache, daß der rezirkulierende Gasstrom keiner Trocknung bedarf, sondern wasserdampfgesättigt und damit unverändert gemessen werden kann.

NDIR-gestützte Systeme, bei denen eine Trocknung vorgenommen werden muß (SCHNEIDER *et al.* 1992, POISSON *et al.* 1993), weisen den

Nachteil auf, daß während der kurzen Passage des Luftstromes durch den Equilibrator kontinuierlich erhebliche Mengen an Wasser an der Phasengrenze verdampfen. Durch die hohe Verdampfungsenthalpie von Wasser wird der flüssigen Phase im Bereich der Grenzfläche ständig eine Wärmemenge entzogen, die potentiell zu einer lokalen Temperaturveränderung führt. Dieser Effekt ist durchaus mit dem "Skin-Effekt" an der Meeresoberfläche zu vergleichen, wo durch die aus dem Wasser tretende langwellige Strahlung Wärmeverluste in den oberen Mikrometern der Wasserphase auftreten. Letztere sind der Grund für eine um einige Zehntel Grad reduzierte Temperatur in der Oberflächenschicht. Aufgrund der starken Temperaturabhängigkeit des $p\text{CO}_2$ (etwa 4 %/°C) hat die Verdampfung von Wasser möglicherweise einen vergleichbaren Einfluß auf den CO_2 -Partialdruck wie er für den "Skin-Effekt" beschrieben wurde (ROBERTSON und WATSON 1992).

3.1.2.2 Bauweise und Funktionsprinzip des $p\text{CO}_2$ -Systemes

Equilibrator - Die Bauweise des Equilibrators ist in Abb. 6 schematisch dargestellt. Als Werkstoff wurde DURAN®-Glas verwendet, da dieses gasdicht, transparent, inert und gut zu reinigen ist. Kernstück ist ein Planflanschtopf mit Silikondichtring, unten angesetztem Glasschliff und einem Deckel mit 4 Glasschliffen. Im zentralen Deckelschliff wird eine zur Reduzierung des Wärmeflusses mit evakuiertem Mantel versehene Glaskolonnen aufgesetzt, an deren Kopf sich der Meerwassereinlaß sowie der Probengasauslaß befinden. Die drei anderen Glasschliffe dienen der Aufnahme von Pt-100-Temperaturfühler, pH-Glaselektrode und Verbindungsleitung zum Gasballastgefäß. Am Fuß der Glaszelle führen zwei konzentrische Glasrohre nach außen. Das innere Glasrohr mündet innerhalb der Zelle in eine grobe Glasfritte von 8 cm Durchmesser, während es auf der anderen Seite zum Anschluß an die Gaszirkulation aus dem Equilibrator herausgeführt ist. Das äußere Rohr wird über eine seitliche Verschraubung mit flexibler PTFE-Verbindung auf ein Glasschenkelrohr geführt. Dieses Überlaufrohr bestimmt den Wasserstand während des Equilibratorbetriebes. Sämtliche Glasschliffe sind durch PTFE-Manschetten abgedichtet.

Während des Betriebs des Equilibrators wird am Kopf der Kolonne ein automatisch geregelter Meerwasserfluß von typischerweise 1.8-2.0 L/min (einstellbar zwischen 0.2 und 2 L/min) eingeleitet, der über die Wände der Glaskolonnen herabläuft. Im Flanschtopf sammelt sich das Wasser bis zu einer Höhe, die durch die Schenkellänge des Überlaufrohres bestimmt wird. Das ablaufende Wasser wird durch ein Überlaufgefäß geleitet, dessen Zweck die Vortemperierung des zirkulierenden Gases ist. Letzteres wird am Fuße des Equilibrators von einer Gaspumpe mit einem Fluß von ca. 1.2 L/min eingeleitet und durch die grobe Glasfritte in dem Wasservolumen fein verteilt. Es steigt dann durch den Gasraum zum Kopf der Kolonne, wo es abgepumpt wird.

Material und Methoden

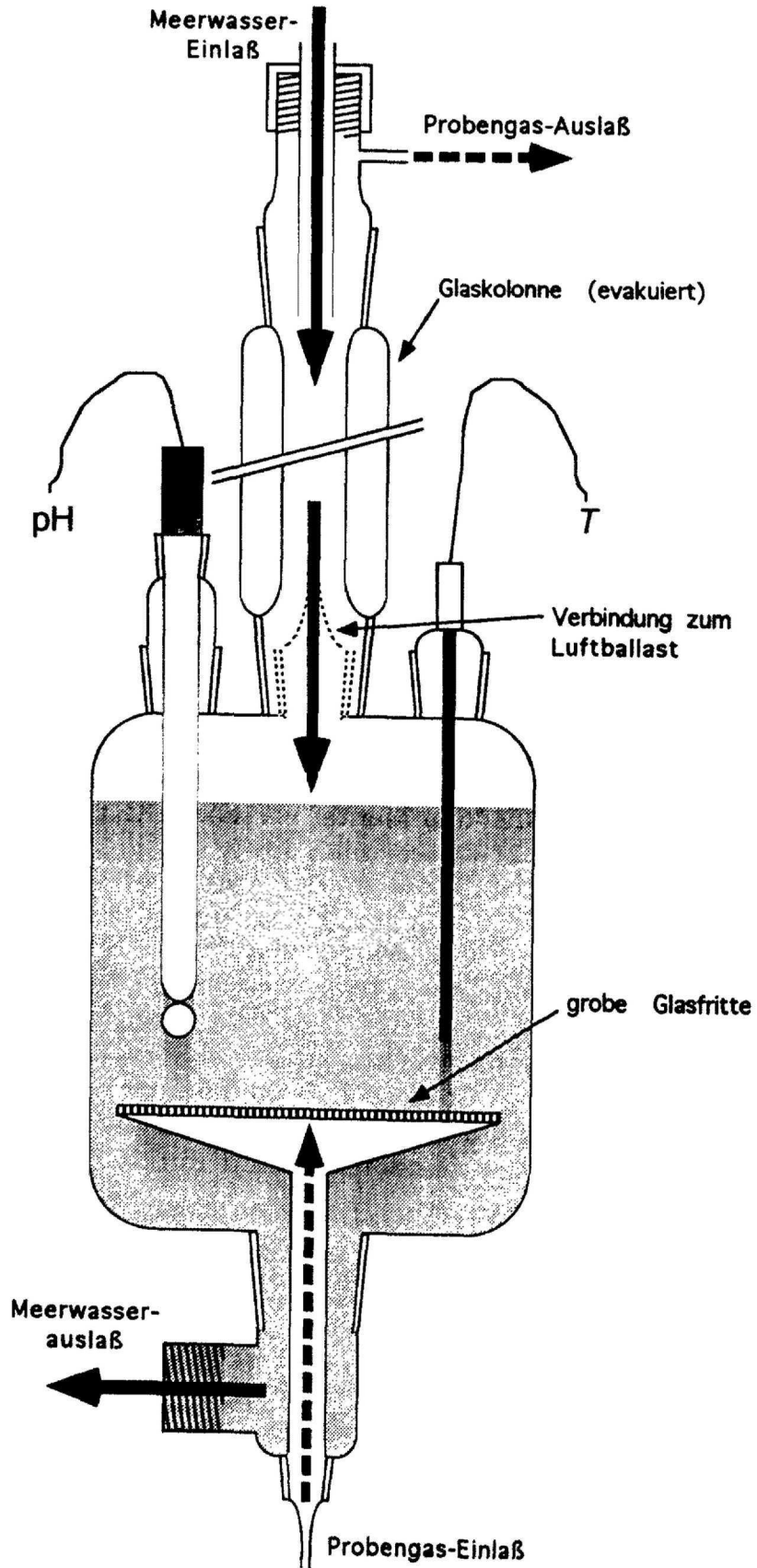


Abb. 6 Schematische Darstellung des Equilibrators.

Temperatur und pH-Wert des Wassers werden ständig überwacht und aufgezeichnet. Der Gasballastbehälter wird kontinuierlich mit "sauberer" Außenluft gespült, die kontaminationsfrei über eine Gasleitung vom Peildeck des Schiffes herangeführt wird. Da während des Betriebes identische Luftvolumina in den Equilibrator eingeleitet bzw. aus ihm abgepumpt werden, bleibt er über die Verbindung zum Gasballast ohne merklichen Gasaustausch bei Atmosphärendruck.

NDIR-Gasanalysator - Das verwendete Gerät (LI-6262, LI-COR Inc., Lincoln/NE, U.S.A.) mißt im Absolutmodus gegen ein CO₂- und H₂O-freies Referenzgas. Sowohl Referenz- als auch Probenkanal sind mit Doppeldetektoren für die Messung von CO₂- und H₂O-Gehalt des durchströmenden Gases ausgestattet. Die eingestrahlte Breitband-Infrarotstrahlung wird nach dem Durchlaufen der optischen Meßstrecke unmittelbar vor den Detektoren (Blei-selenid-Festphasendetektor) durch die betreffenden Filter monochromatisiert (CO₂: 4.26 μm mit 15 nm Bandbreite, H₂O: 2.59 μm mit 50 nm Bandbreite). Druck und Temperatur in der Probenküvette werden durch einen internen Temperaturfühler bzw. einen externen Präzisions-Druckaufnehmer ständig aufgezeichnet und gehen in die Korrektur der Meßwerte ein. Der störende Einfluß von Wasserdampf auf die Bestimmung von CO₂ kann rechnerisch durch interne Softwarefunktionen (s.u.) kompensiert werden. Die Beeinflussung der CO₂-Messung durch Wasserdampf beruht dabei prinzipiell auf drei unterschiedlichen Effekten:

- 1) Absorption von IR-Strahlung durch Wasserdampf im Bereich der CO₂-Bande
- 2) Verdünnung der Gasphase durch Wasserdampf
- 3) Bandenverbreiterung durch zwischenmolekulare Stöße

1) Die Absorption von Fremdgasen im interessierenden IR-Bandenbereich des CO₂ wurde durch geeignete Wahl von Filtern mit geringer Bandbreite auf ein zu vernachlässigendes Maß reduziert.

2) In einem Multikomponentengemisch sind bei gegebenem Gesamtdruck die Partialdrücke der einzelnen Komponenten nicht unabhängig voneinander. Sobald der Anteil einer Komponente erhöht wird, verringern sich die Partialdrücke aller anderen Komponenten entsprechend. Dieser Effekt kommt besonders stark zum Tragen, wenn das wasserdampfgesättigte Meßgas gegen ein CO₂-freies und trockenes Referenzgas gemessen wird. Die Verdünnung des Meßgases durch die zusätzliche Komponente Wasserdampf kann aufgrund des gleichzeitig gemessenen H₂O-Molenbruchs über Gleichung (59) auf den H₂O-Molenbruch des Referenzkanals korrigiert werden (LI-COR 1991):

$$x\text{CO}_2^{\text{WR}} = x\text{CO}_2^{\text{WS}} \cdot \frac{\left(1 - \frac{x\text{H}_2\text{O}^{\text{WR}}}{1000}\right)}{\left(1 - \frac{x\text{H}_2\text{O}^{\text{WS}}}{1000}\right)} \quad (59)$$

- $x\text{CO}_2^{\text{WR}}$ = gesuchter CO_2 -Molenbruch bei H_2O -Molenbruch im Referenzkanal
 $x\text{CO}_2^{\text{WS}}$ = gemessener CO_2 -Molenbruch bei H_2O -Molenbruch im Probenkanal
 $x\text{CO}_2^{\text{WR}}$ = gemessener H_2O -Molenbruch im Referenzkanal [mmol/mol]
 $x\text{CO}_2^{\text{WS}}$ = gemessener H_2O -Molenbruch im Probenkanal [mmol/mol]

Durch die chemische Trocknung des Referenzgases ($w_{\text{ref}} = 0$) vereinfacht sich die Wasserdampfkorrektur zu (60):

$$x\text{CO}_2^{\text{trocken}} = x\text{CO}_2^{\text{WS}} \cdot \left(\frac{1}{1 - \frac{x\text{H}_2\text{O}^{\text{WS}}}{1000}}\right) \quad (60)$$

3) Die Korrektur der Bandenverbreiterung durch Stöße mit Fremdgasen ist etwas komplizierter zu handhaben. Generell ist aufgrund der quantenmechanischen Beziehungen bei Zunahme zwischenmolekularer Stöße die Verbreiterung von IR-Banden zu beobachten. So ist ganz allgemein die Energieunschärfe eines Überganges δE von der Lebensdauer des angeregten Zustands abhängig (61, ATKINS 1988):

$$\delta E \approx \frac{h}{2\pi \cdot \tau} \quad (61)$$

- δE = Energieunschärfe eines Übergangs
 h = Planck'sches Wirkungsquantum
 τ = Lebensdauer des angeregten Zustands

Dementsprechend vergrößert sich die Energieunschärfe (= Bandenbreite) eines Übergangs bei Abnahme der Lebensdauer des angeregten Zustandes. Die Zunahme intermolekularer Stöße bei höherem Druck führt zu einer solchen Verringerung der Lebensdauer. Die Bandenbreite eines Übergangs nimmt daher ganz allgemein mit dem Druck zu. Gleichzeitig ist jedoch zu beobachten, daß die Verkürzung der Lebensdauer von dem Stoßpartner abhängig ist. Qualitativ gilt: Je ähnlicher sich zwei Moleküle sind, desto größer ist die Stoß-Verbreiterung. Mathematisch begegnet man dieser stoffspezifischen Wirkungsweise durch Einführung eines individuellen Wichtungsfaktors a_i ("foreign gas broadening coefficient") relativ zu N_2 ($a_{\text{N}_2} = 1$). Statt des Gesamtdrucks wird über die Wichtungsfaktoren der "effektive" Druck definiert (62):

$$p_e = \sum_i a_i p_i \quad (62)$$

- p_e = effektiver Druck
 a_i = Wichtungsfaktor der Komponente i
 p_i = Partialdruck der Komponente i

In der folgenden Diskussion soll feuchte Luft der Einfachheit halber als eine Mischung aus trockenen Gasen mit dem Gesamt-Molenbruch x_g und Wasserdampf mit dem Molenbruch x_w betrachtet werden. Es gelten also die folgenden Beziehungen (63, 64):

$$p_{ges} = p_g + p_w \quad (63)$$

$$1 = x_g + x_w \quad (64)$$

- p_{ges} = Gesamtdruck
 p_g = Partialdruck der trockenen Gase
 p_w = Wasserdampf-Partialdruck
 x_g = Molenbruch der trockenen Gase
 x_w = Molenbruch von Wasser

Der effektive Druck ergibt sich durch Anwendung der Wichtungsfaktoren dementsprechend zu (65, 66):

$$p_e = a_g p_g + a_w p_w \quad (65)$$

$$= p_{ges} (a_g x_g + a_w x_w) \quad (66)$$

- a_g = Wichtungsfaktor der trockenen Gase
 a_w = Wichtungsfaktor von Wasser

Der ebenfalls variable Gehalt von CO_2 geht theoretisch analog dem Wassergehalt in die Berechnung des effektiven Drucks ein ($a_{CO_2} = 1.30$). Da der CO_2 -Partialdruck jedoch nur im Bereich einiger hundert ppmv liegt, kann der Beitrag des CO_2 im Rahmen dieser Betrachtung vernachlässigt werden. Die Kalibrierung des verwendeten NDIR-Geräts wird mit variablen Wasserdampf- und CO_2 -Partialdrücken in natürlicher Luft vorgenommen. Der Wichtungsfaktor der trockenen Gase wird damit zu: $a_g = 1$. Durch Einsetzen in Gleichung (66) erhält man einen Ausdruck für den effektiven Druck (67), der statt des Gesamtdrucks p_{ges} (als $\chi(x_w) \cdot p_{ges}$) in die Kalibrierfunktion des Gerätes (69) eingeht (McDERMITT et al. 1993):

$$p_e = p_{ges} (1 + (a_w - 1) x_w) \quad (67)$$

mit

$$a_w = 1.57 \quad (68)$$

Das NDIR-Gerät wird vorkalibriert mit einem aus 13 Eichgasen individuell ermittelten Polynom 5. Grades ausgeliefert, das der Nichtlinearität der Detektorresponse Rechnung trägt (71, 72). Da das Polynom nur für die Temperatur (T_0) und den Druck (p_0) während der Eichung Gültigkeit besitzt, muß eine Korrektur für die Temperatur (T) und den Druck (p) während der Messung eingeführt werden (69). Es konnte empirisch nachgewiesen werden, daß die Druckänderung sich linear auf das Detektorsignal [mV] auswirkt, während die Temperaturänderung eine lineare Beziehung zum CO₂-Gehalt aufweist. Der Algorithmus zur Berechnung des CO₂-Gehalts aus dem Detektorsignal, der das Polynom 5. Grades, die Druck- und Temperaturkorrektur sowie die Korrektur für die Druckverbreiterung enthält, lautet (69):

$$x_{\text{CO}_2} = x(x_w) \cdot F\left(\frac{D}{x(x_w)} \cdot \frac{p_0}{p_{\text{ges}}}\right) \cdot \left(\frac{T}{T_0}\right) \quad (69)$$

mit

$$x(x_w) = 1 + (\alpha_w - 1) \cdot \frac{x_w}{1000} \quad (70)$$

und

$$F(y) = a_1 \cdot y + a_2 \cdot y^2 + a_3 \cdot y^3 + a_4 \cdot y^4 + a_5 \cdot y^5 \quad (71)$$

mit

$$y = \frac{D}{x(x_w)} \cdot \frac{p_0}{p_e} \quad (72)$$

- D = Detektorsignal [mV]
- p_0 = Druck der Kalibrierung [kPa]
- p_e = effektiver Druck [kPa]
- T_0 = Temperatur der Kalibrierung [K]
- T = Temperatur der Messung [K]
- x_w = Molenbruch des Wasserdampfes [mol/mol]
- a_{1-5} = Koeffizienten des Kalibrierpolynoms

Im Betrieb erfolgt eine regelmäßige Kalibrierung (etwa alle 4-6 h), mit der das Polynom bezüglich Nullpunkt und Steigung angepaßt wird. Dabei wirken sich die Korrekturen vor der Durchführung obiger Berechnungen als additives Glied (Nullpunkt) bzw. Faktor (Steigung) auf das Detektorsignal [mV] aus. Das Gerät gibt die gemessenen Gehalte im hier verwendeten Betriebsmodus als Molenbruch ($\mu\text{mol/mol}$ CO₂, mmol/mol H₂O), bezogen auf trockene Luft und einen Druck von 1 atm.

Die regelmäßige Kalibrierung erfolgt mit Hilfe dreier Kalibriergase. Der Nullpunkt ("zero") von CO₂-Kanal und H₂O-Kanal wird mit einem Nullgas eingestellt (CO₂-freie natürliche Luft, nachgereinigt mit CO₂-Bindemittel und Trocknungsmittel). Die Steigung ("span") der beiden Kanäle wird auf unterschiedlichem Wege kalibriert. Beim CO₂-Kanal erfolgt dieses mit einem Stan-

Standardgas mit bekannter CO_2 -Konzentration (CO_2 in natürlicher Luft). Ein zweites Standardgas mit höherer CO_2 -Konzentration wird stets zusätzlich zur Kontrolle der Kalibrierung gemessen.

Zum Kalibrieren der Steigung des H_2O -Kanals wird bevorzugt ein spezieller Taupunktgenerator verwendet, der einem Trägergas (z.B. CO_2 -freie natürliche Luft) einen definierten H_2O -Molenbruch aufprägt. Da ein solches Gerät nicht zur Verfügung stand, wurde ein anderer Weg beschritten. Da Temperatur und Luftdruck im Equilibrator kontinuierlich gemessen werden, kann unter Annahme von Wasserdampfsättigung aufgrund von Formel (37) der Wasserdampfpartialdruck und damit auch der H_2O -Molenbruch des vom Equilibrator kommenden Gases berechnet werden. Jeweils zum Beginn einer Equilibrator-Meßphase wird der so ermittelte Wasserdampfgehalt (1-Minuten-Mittelwerte von T_{EQ} und p_{atm}) als "Span"-Wert an das NDIR-Gerät gesendet. Ein Betrieb des auf die Weise kalibrierten H_2O -Kanals mit einem LI-COR-Taupunktgenerator (während der $p\text{CO}_2$ -Interkalibrierung an der Scripps Institution of Oceanography) zeigte eine gute Übereinstimmung.

Sämtliche Eichgase enthalten "natürliche Luft" als Matrix. Trotz der irreführenden Bezeichnung handelt es sich dabei um ein künstliches Gasgemisch, bei dem allerdings zur Nachahmung natürlicher Luft die folgenden Gasverhältnisse eingestellt werden:

Sauerstoff	21.0 Vol.-%
Argon	0.93 Vol.-% (9300 ppmv)
Stickstoff	Rest (ca. 78 Vol.-%)

Der Vorteil dieser Gasgemische liegt darin, daß bei den Kalibrierungen die Gasmatrix in Proben- (rezirkulierende Luft bzw. Außenluft) und Referenzkanal (Eichgase mit CO_2 in "natürlicher Luft") möglichst ähnlich ist. Störende Effekte durch die IR-Hintergrundabsorption der Matrix, wie sie bereits im Rahmen des "WMO CO_2 network" für CO_2/N_2 -Standardgasgemische beobachtet wurden (BISCHOF 1975, 1977; PEARMAN und GARRITT 1975), können so ausgeschlossen werden. BISCHOF (1975) konnte u.a. zeigen, daß bei der Messung eines CO_2/N_2 -Standardgases mit 321 ppmv CO_2 gegen ein CO_2 /Luft-Referenzgas mit identischer CO_2 -Konzentration je nach verwendetem IR-Gerät Abweichungen zwischen 2 und 8 ppmv auftreten. Lediglich wenn das N_2/O_2 -Verhältnis in beiden Zellen identisch ist, können unverfälschte Meßwerte erhalten werden. Dieser Matrixeffekt ist auf die weiter oben im Zusammenhang mit der Korrektur der Druckverbreiterung bereits diskutierte unterschiedliche Effektivität von Fremdgasen bei der Stoßverbreiterung zurückzuführen. Das gemessene Probengas zeigt u.U. eine bezüglich der Hauptkomponenten O_2 , N_2 und Ar gegenüber der natürlichen Luft geringfügig veränderte Zusammensetzung, da sich diese Gase im Oberflächenwasser nicht notwendigerweise exakt im Equilibrium mit der Atmosphäre befinden. Durch die für alle drei Hauptkomponenten der Luft raschere Equilibration sind jedoch prinzipiell keine Verschiebungen der Verhältnisse im Meßgas zu erwarten.

Alle laufenden Kalibriervorgänge sind automatisiert und werden von der entwickelten Software ausgeführt (vgl. Kap. 3.1.2.4). Die verwendeten Kalibriergase (Gehalte vom Hersteller auf ± 2 % zertifiziert) wurden am Institut für Umweltphysik der Universität Heidelberg mehrfach nachgemessen. Der absolute Fehler der so ermittelten CO₂-Gehalte liegt bei ± 0.5 ppmv (LEVIN, Institut für Umweltphysik der Universität Heidelberg, pers. Mitt.).

Gesamtsystem - Das gesamte Analysesystem ist in Abb. 7 schematisch dargestellt. Die Gaswege und wichtigsten Komponenten sollen im folgenden diskutiert werden. Eine Beschreibung der Typenbezeichnungen und Hersteller der verwendeten Bauteile folgt in Kapitel 3.1.2.3.

Das Meßgas wird am Kopf der Glaskolonne über ein PTFE-Filter (16) aus dem Equilibrator (24) abgepumpt. Ein Wasserwächter (19) dient als zusätzliche Schutzvorrichtung. Sobald zwischen seinen Platin-Elektroden von im Gasstrom mitgeführtem Wasser oder Schaum ein Kurzschluß hervorgerufen wird, schaltet eine Alarmschaltung augenblicklich die Zirkulationspumpe 1 ab. Es soll auf diese Weise das Eindringen von Meerwasser in den Analysen-Kreislauf verhindert werden.

Im Zustand "Equilibrator messen" wird das Meßgas über Ventil 4 durch einen Durchflußmesser/-regler (13) und ein PTFE-Partikelfilter (16) in das NDIR-Gerät (22) eingeleitet. Von dort gelangt es nach der Messung über das Multipositionsventil 5 zur Vorwärmung in das Überlaufgefäß (23), das es in Richtung Equilibrator verläßt. Der Gas-Einlaß ist durch ein Rückschlagventil (8) gesichert, um auch hier das Eindringen von Wasser in den Gaskreislauf (z.B. nach Ausfall der Zirkulationspumpe) zu verhindern.

Die Funktionsweise des Multipositionsventils 5 ist von entscheidender Bedeutung für die Automatisierung der Systemroutinen. Mit ihm kann je einer von sechs Eingängen auf den gemeinsamen Ausgang gelegt werden, während die anderen, nicht angewählten Eingänge an ihren individuellen Ausgängen liegen. Diese können entweder blockiert oder offen sein (Abb. 8).

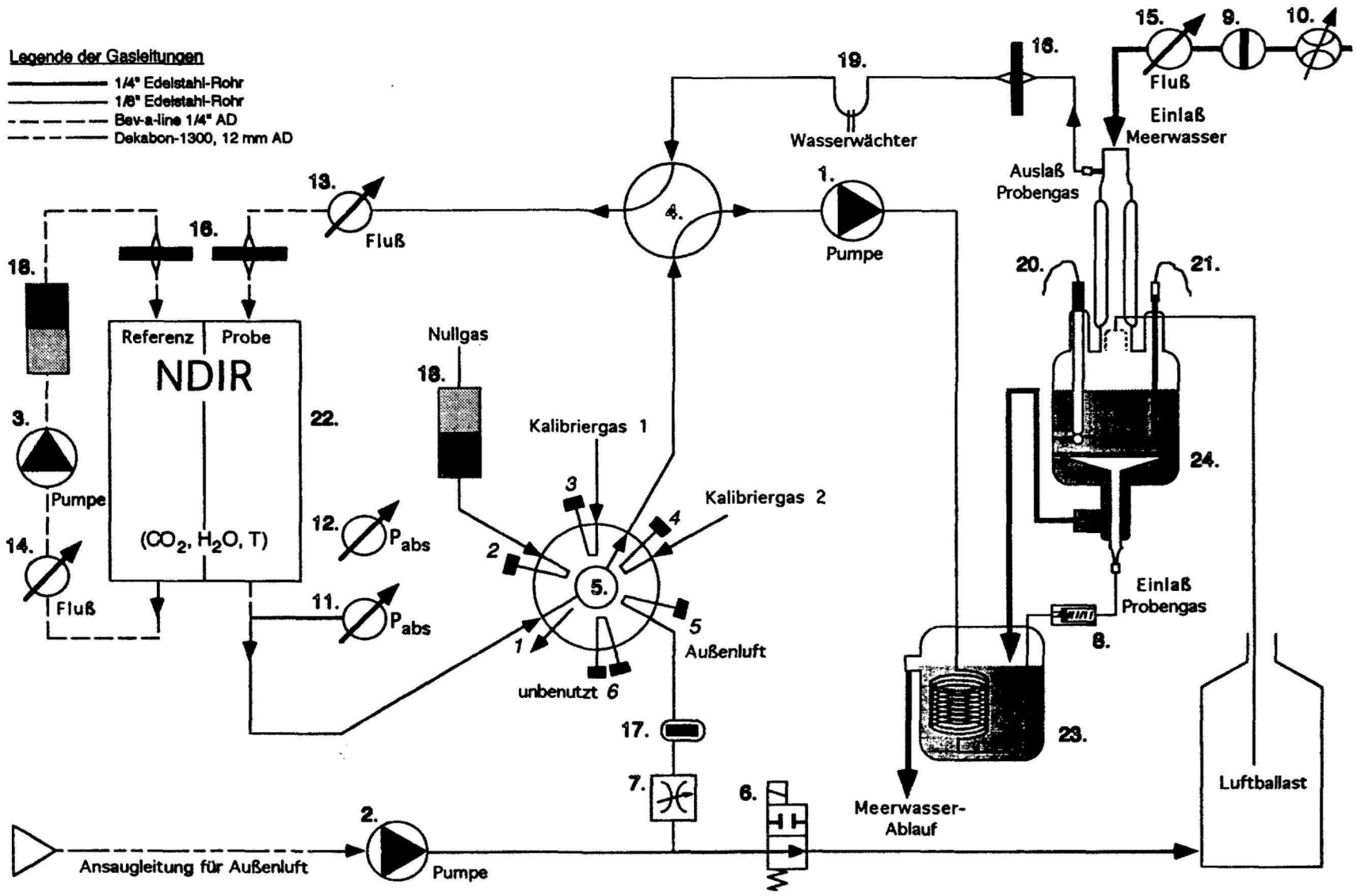


Abb. 7 Schematische Darstellung des Analysesystems zur kontinuierlichen Messung des CO₂-Partialdrucks im Meerwasser.

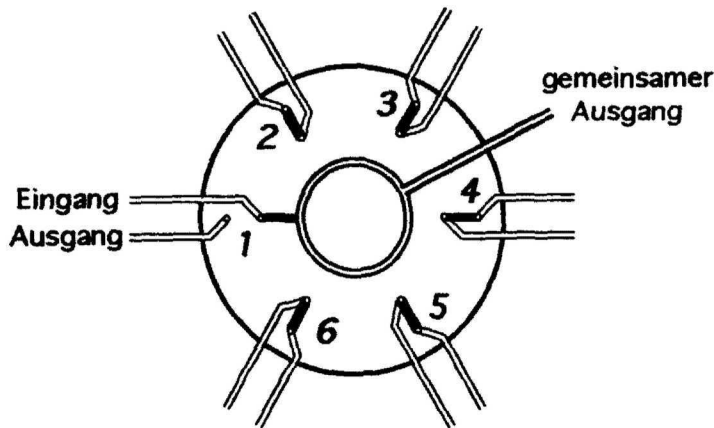


Abb. 8 Funktionsprinzip des Multipositionsventils.

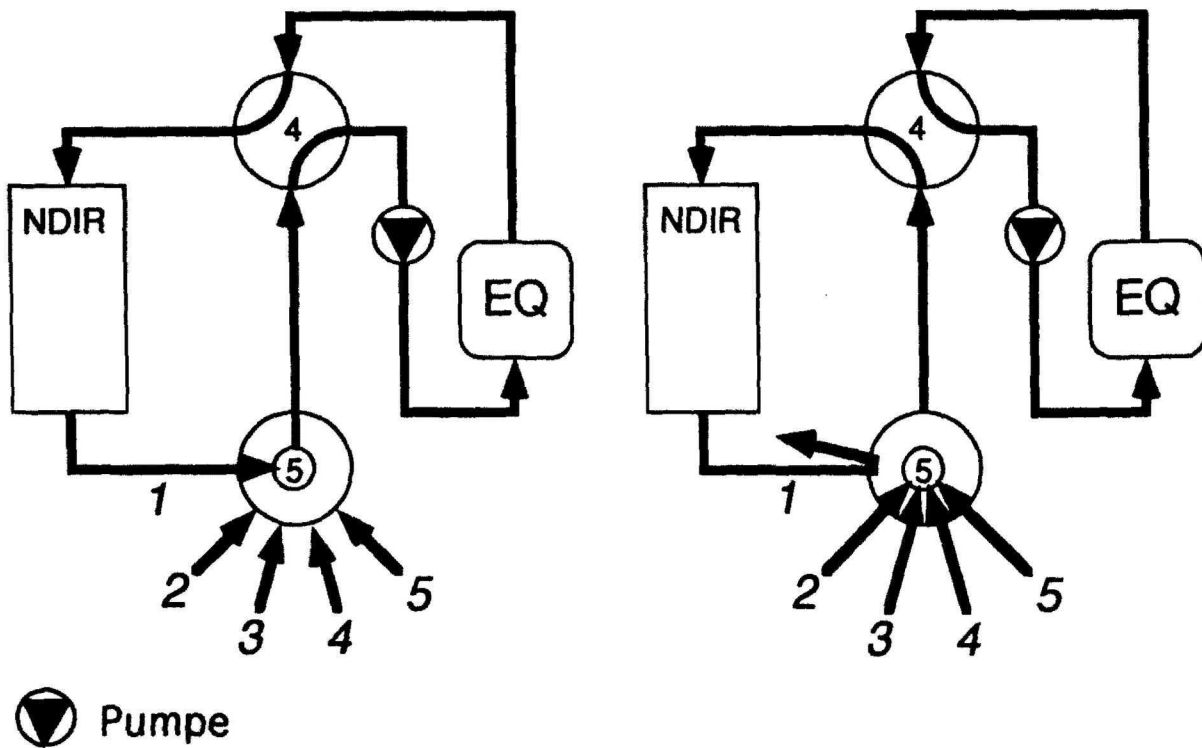


Abb. 9 Prinzipskizze der Ventilstellungen und Flußwege für die verschiedenen Meß-Modi (links: Equilibrator-Messung, rechts: Kalibrierung bzw. Atmosphäre-Messung).

Die Wirkungsweise der beiden Ventile 4 und 5 für die Kalibrierung, Messung von Meerwasser- $p\text{CO}_2$ bzw. atmosphärischem $p\text{CO}_2$ soll anhand der Abb. 9 erläutert werden. Die linke Seite der Abb. 9 zeigt die Ventilstellung

während der Equilibrator-Messung. Das Meßgas wird über den Anschluß 1 des Multipositionsventils 4 und über Ventil 5 zum Equilibrator rezirkuliert. Die an den Eingängen 2-4 liegenden Eichgase sowie die an den Eingang 5 gepumpte Außenluft sind vom Meßkreis separiert und durch die verschlossenen individuellen Ausgänge blockiert. In der Stellung "Kalibrierung" bzw. "Atmosphäre messen" (vgl. rechte Seite in Abb. 9) können die Eichgase bzw. die Außenluft individuell angewählt und in den Meß-Kreislauf eingespeist werden. Über den an seinem unverschlossenen individuellen Ausgang liegenden Ventileingang 1 können diese Gase nach der Messung das System verlassen. Der Equilibrator-Kreislauf ist in diesem Meß-Modus über Ventil 4 vom Meß-Kreislauf separiert. Er wird über die Pumpe 1 unverändert angetrieben, so daß der bei weitem größte Anteil des Gasvolumens im System auch während der Kalibrierungen equilibriert bleibt.

Während des Betriebes wird ständig Außenluft über eine flexible, etwa 60 m lange Gasleitung mit einer Membranpumpe (2) herangepumpt. Wenn keine Atmosphäre-Messung durchgeführt wird, gelangt das Gas über das (stromlos) offene Magnetventil 6 kontinuierlich zum Luftballast-Gefäß. Dieses wird ständig unter Normaldruck gespült. Eine Verbindungsleitung vom Equilibrator führt zu diesem offenen Gefäß. Während der Atmosphäre-Messung ist Ventil 6 geschlossen. Die Außenluft gelangt über ein Nadelventil (7) und ein Partikel-Vorfilter (17) zum Eingang 5 des Multifunktionsventils 5. Der Gasfluß wird während der Messungen auf etwa 1.0 L/min eingestellt.

Der Referenzkanal der NDIR-Instrumentes (22) muß ständig mit dem CO₂- und H₂O-freien Referenzgas durchspült werden (Fluß ca. 400 mL/min). Um den Verbrauch an Gasen zu reduzieren, wurde auf eine externe Gasversorgung verzichtet. Statt dessen liegt am Referenzkanal ein geschlossener Kreislauf, der durch die Miniaturpumpe 3 angetrieben wird. Das zirkulierende Gas wird durch eine Gasreinigungspatrone (18) mit CO₂-Binde- und Trocknungsmittel geleitet. Ein Flußmesser/-regler (14) dient der Überwachung und Regelung des Durchflusses. Der Eingang des NDIR-Instrumentes ist auch hier durch ein PTFE-Partikelfilter (16) geschützt.

Das gesamte Analysesystem samt Equilibrator ist permanent in einem speziell entworfenen Rack mit einer Polyethylen-Grundplatte und Plexiglas-Aufbauten untergebracht. Zwei 220 VAC-Anschlüsse für stabilisiertes bzw. normales Bordnetz sind an der Rückseite vorgesehen. Eine Schalterleiste erlaubt das Ein-/Ausschalten der einzelnen Komponenten. Ein Netzgerät liefert die benötigte Gleichspannung für Pumpen, Drucksensoren und Magnetventil (24 VDC/5 A). Sämtliche Gase werden über eine Frontplatte mit Swagelok®-Bauteilen angeschlossen. Der Meerwasseranschluß befindet sich an der rechten Seite des Racks und ist mit einer Schnellkupplung versehen. Der Ablaufschlauch wird an einer Schlauchtülle des Überlaufgefäßes angeschlossen. Das Rack ist so dimensioniert, daß es zum Transport in eine Zarges®-Aluminiumkiste (Außenmaße ca. 80x60x60 cm) paßt.

3.1.2.3 Verwendete Komponenten und Bauteile

Die Nummern der hier aufgeführten Bauteile beziehen sich auf das Systemschema in Abb. 7.

- 1 Gaspumpe, Modell DC 24/80d, max. Volumenstrom = 9.0 L/min, Δp_{\max} = 780 mbar, Betriebsspannung regelbar 2-22 VDC, *Erich Fürgut Miniaturgaspumpen, Aitrach/Deutschland*
- 2 Gaspumpe, Modell "Air Cadet", max. Volumenstrom = 22 L/min, max. Vakuum = 600 mbar, max. Überdruck = 1000 mbar, Betriebsspannung 220 VAC, *Cole-Parmer International, Niles, Illinois/U.S.A.*
- 3 Gaspumpe, Modell DC 24/08, max. Volumenstrom = 1.6 L/min, Δp_{\max} = 100 mbar, Betriebsspannung 24 VDC, *Erich Fürgut Miniaturgaspumpen, Aitrach/Deutschland*
- 4 2-Positions-Ventil (4 Ein-/Ausgänge), Model E 4UWP, *VICI AG, Valco Europe, Schenkon/Schweiz*
- 5 Multipositions-Ventil (6 Positionen, 13 Ein-/Ausgänge) Modell E SF6P, *VICI AG, Valce Europe, Schenkon/Schweiz*
- 6 2-Weg-Magnetventil, 24 VDC, stromlos offen, *Neptune Research Inc., Maplewood, NJ/U.S.A.*
- 7 Nadelventil, Modell SS-SS2A, mit kalibriertem Mikrometerkopf, Modell NY-5K-S, *NUPRO Company, Willoughby, OH/U.S.A.*
- 8 Rückschlagventil, Modell SS-2C-1/3, Öffnungsdruck = 20 mbar, *NUPRO Company, Willoughby, OH/U.S.A.*
- 9 Manuelles Kugelventil, Modell 21.442.21, *FIP GmbH, Mülheim/Deutschland*
- 10 Flußregler, 200-2000 mL Wasser/min, *Cole-Parmer International, Niles, Illinois/U.S.A.*
- 11/12 Drucksensor, Modell 270, 600-1100 mbar, *Setra Systems Inc., Acton, MA/U.S.A.*
- 13 Gas-Durchflußmesser (Rotameter) mit Nadelventil, Modell KDG 28, 10-100 L/h, Edelstahlarmatur, *Kobold Meßring GmbH, Hofheim/Deutschland*
- 14 Gas-Durchflußmesser (Rotameter) mit Nadelventil, Modell KDG 16, 33-430 mL/min, *Kobold Meßring GmbH, Hofheim/Deutschland*
- 15 Flüssigkeits-Durchflußmesser (Schwebekörperprinzip), Modell KSM 0,15, 0.25-2.5 L/min, *Kobold Meßring GmbH, Hofheim/Deutschland*

Material und Methoden

- 16 PTFE-Membranfilter, Porenweite 1 μm , Typ Acro 50, *Gelman Sciences*, Ann Arbor, MI/U.S.A.
- 17 Partikelfilter, Porenweite 2 μm , Sintermetall, Typ SS-2TF-2, *NUPRO Company*, Willoughby, OH/U.S.A.
- 18 Gasreinigungspatrone, *LI-COR Inc.*, Lincoln, NE/U.S.A., mit CO₂-Adsorbens (Ascarite[®] II, *Fluka Feinchemikalien GmbH*, Neu-Ulm/Deutschland) und Trocknungsmittel (Magnesiumperchlorat, *Aldrich-Chemie GmbH & Co. KG*, Steinheim/Deutschland)
- 19 Wasserwächter (Glas-U-Rohr mit Pt-Elektroden und Kurzschlußschaltung)
- 20 pH-Glaselektrode, ROSS-Serie, Modell 8103 SC, *ORION Research Inc.*, Boston, MA/U.S.A.; pH/mV-Meter 530, *Wissenschaftlich-Technische Werkstätten GmbH*, Weilheim/Deutschland
- 21 Pt-100 Temperaturfühler (4-Leiter-Technik) mit PTFE-Ummantelung, *Cowie AG*, Gattikon/Schweiz, Temperaturmonitor, Modell 4143 I, *Burster Präzisionsmeßtechnik GmbH & Co. KG*, Gernbach/ Deutschland
- 22 NDIR Gasanalysator, Modell LI-6262, CO₂- und H₂O-Kanal, *LI-COR Inc.*, Lincoln, NE/U.S.A.
- 23 Überlaufgefäß aus Plexiglas[®], Sonderanfertigung
- 24 Equilibrator mit aufgesetzter Glaskolonne mit evakuiertem Mantel, beide aus DURAN[®]-Glas, Sonderanfertigung

Die für das pCO₂-System verwendeten Gasleitungen sind im folgenden aufgelistet. Die Einsatzbereiche des jeweiligen Leitungstyps ergeben sich aus der Liniensignatur laut Legende in Abb. 7:

Bev-a-line[®] IV Schlauch, Polyethylen-Kern mit Vinylacetat-Ummantelung, 1/4" AD, 1/8" ID, *Thermoplastic Processes Inc.*

Dekabon Typ 1300, flexibler Metallschlauch mit unterschiedlicher Kunststoffbeschichtung innen und außen, 12 mm AD, 8.2 mm ID, *Furon Dekor Division*, Aurora, OH/U.S.A.

Edelstahlkapillare, Werkstoff US Nr. 316 (entspr. V4A, 1.4401) 1/4" AD, 5.3 mm ID, *Chromatographie Service GmbH*, Langerwehe/ Deutschland

Edelstahlkapillare, Werkstoff US Nr. 316 (entspr. V4A, 1.4401) 1/8" AD, 2.0 mm ID, *Chromatographie Service GmbH*, Langerwehe/ Deutschland

3.1.2.4 Software für Datenaustausch und Systemsteuerung

Die Software für Datenaustausch und Systemsteuerung wurde speziell für dieses System programmiert. Sie übernimmt die folgenden Grundfunktionen:

- Übernahme und Bildschirmanzeige aller Daten aus dem System (CO_2 - und H_2O -Molenbruch, T_{IR} , P_{IR} , P_{atm} , T_{EQ} , pH_{EQ})
- Übernahme und Bildschirmanzeige von Daten aus dem Daten-Verteil-System (DVS) von FS METEOR (Zeit-UTC, geogr. Länge und Breite, $S_{\text{in-situ}}$, $T_{\text{in-situ}}$)
- Ansteuerung der Ventile (4, 5, 6) mit Status-Abfrage und Bildschirmanzeige des Ventil-Status (4, 5)
- Ansteuerung des Flußreglers für die Meerwasser-Versorgung
- Steuerung des Systems nach benutzerdefinierbarer Meßroutine für Equilibrator, Atmosphäre und Kalibrierung sowie für Abfrage- und Mittelungsintervalle

Die Software läuft auf einem 286er IBM-kompatiblen Personal Computer, der über diverse Schnittstellen mit dem System verbunden ist (Abb. 10).

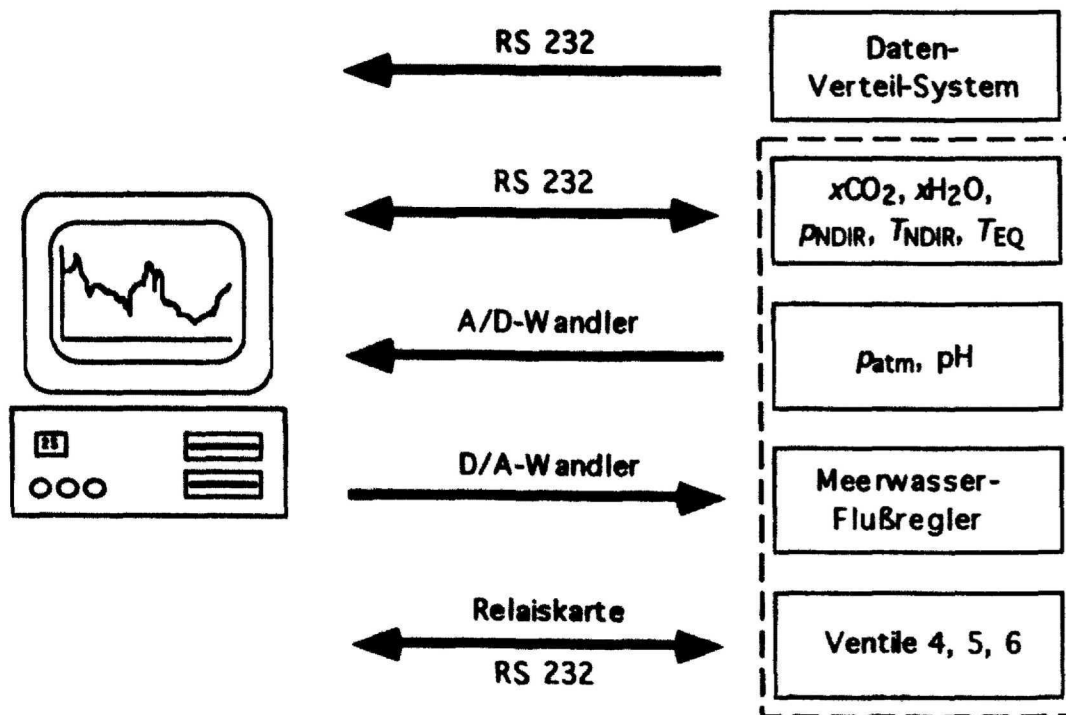


Abb. 10 Schematische Darstellung der Verbindungen zwischen Steuerrechner und den einzelnen Systemkomponenten.

Material und Methoden

Der Hauptbildschirm des Steuerungsprogrammes stellt sämtliche aufgenommenen Daten sowie den Systemstatus (Ventilstellungen, aktueller Meßvorgang, freier Speicherplatz) dar. Über ihn sind auch die folgenden Parameter der Meßroutine einstellbar:

- Dauer der Equilibrator-Messung
- Dauer der Atmosphäre-Messung
- Anzahl ($x = 0-10$) der Nebenschleifen (vgl. Abb. 11)
- Intervall für Datenabfrage
- Intervall für Datenmittelung
- Intervall für automatische Öffnung eines neuen Datenfiles

Um bei (annähernd) gleichbleibenden Meßintervallen für Equilibrator und Atmosphäre die Zeit zwischen zwei Kalibrierungen variieren zu können, ist das Programm in Haupt- und Nebenschleife organisiert. Die Hauptschleife stellt einen kompletten Zyklus aus Kalibrierung, Messung der Atmosphäre und Messung des Equilibrators dar. Die x -fach (x einstellbar zwischen 0 und 10) durchlaufene Nebenschleife beinhaltet lediglich die Messung der beiden Kompartimente Meerwasser und Atmosphäre, nicht jedoch einen Kalibrierschritt. Durch Variation von x kann die Häufigkeit der Kalibrierungen dem Zustand des Systems angepaßt werden (Abb. 11).

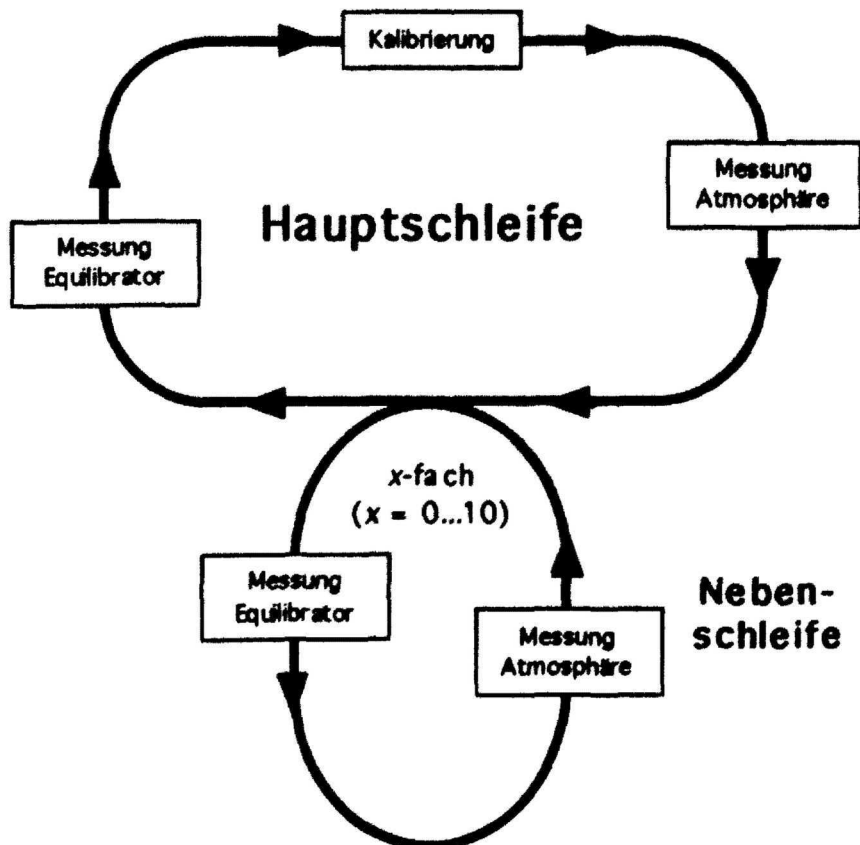


Abb. 11 Organisation der Meßroutinen in Haupt- und Nebenschleife.

Sämtliche aus den aufgenommenen Daten errechneten Mittelwerte werden zeilenweise auf dem angeschlossenen Drucker ausgedruckt sowie in einem Datenfile auf der Festplatte und bis zu 2 Disketten gleichzeitig abgespeichert. Nach einer einstellbaren Zeit wird automatisch ein neuer Datenfile erzeugt. Das Programm beinhaltet eine Grafikoption zur Darstellung der ca. 30 letzten Mittelwerte von $p\text{CO}_2$ und pH.

3.1.2.5 Berechnung des $p\text{CO}_2$ aus dem Meßwert für $x\text{CO}_2$

Der vom NDIR-Gasanalysator gelieferte, auf trockene Luft und einen Druck von 1 atm korrigierte CO_2 -Molenbruch muß nach der bereits eingangs diskutierten allgemeinen Definition des Partialdrucks durch Multiplikation mit dem Luftdruck (in atm) in den $p\text{CO}_{2,\text{trocken}}$ umgerechnet werden (7). Im Bereich der CO_2 -Forschung hat sich die Angabe des $p\text{CO}_2$ in μatm eingebürgert.

Im Falle des Meerwasser- $p\text{CO}_2$ ist es notwendig, den nach (7) berechneten $p\text{CO}_{2,\text{trocken}}$ auf 100 % Luftfeuchtigkeit bei der Wassertemperatur im Equilibrator zu korrigieren, da an der Phasengrenze zwischen Wasser und Gas von 100 % Wasserdampfsättigung ausgegangen werden kann. Es kommt die bereits in Kapitel 2.2.4 vorgestellte Gleichung (37) zur Berechnung des Sättigungs-Partialdrucks von Wasserdampf $p_w(T_{\text{EQ}})$ zur Anwendung. Bei der Berechnung des korrigierten $p\text{CO}_2$ wird der um den Wasserdampfpartialdruck verminderte Gesamtdruck (in atm) verwendet (73). Der atmosphärische $p\text{CO}_2$ wird - wie schon dargestellt (Kap. 2.2.4) - ebenfalls auf eine Luftfeuchtigkeit von 100 % (bei der Temperatur der "mixed layer" bzw. des Oberflächenfilms) umgerechnet (36, 37).

$$p\text{CO}_2^* = x\text{CO}_{2,\text{trocken}} \cdot (p - p_w) \quad (73)$$

Der auf diesem Wege berechnete $p\text{CO}_2^*$ stellt noch nicht den endgültigen Wert dar, da durch die Erwärmung im Leitungssystem in der Regel eine Temperaturdifferenz zwischen Equilibrator und Oberflächenwasser auftritt, die aufgrund der starken Temperaturabhängigkeit des $p\text{CO}_2$ mit einer Erhöhung des $p\text{CO}_2$ verbunden ist. Dieser Effekt kann durch Anwendung einer Temperatur-Korrekturfunktion eliminiert werden. In der Literatur ist eine Reihe von empirischen und theoretischen Korrekturfunktionen beschrieben (GORDON und JONES 1973, WEISS *et al.* 1982, COPIN-MONTEGUT 1988, 1989, GOYET *et al.* 1993, TAKAHASHI *et al.* 1993). Über die Wahl der "richtigen" Formel besteht international kein Konsens. Die hier diskutierten Daten wurden aufgrund der empirischen Beziehung von TAKAHASHI *et al.* (1993) korrigiert. Übereinstimmung herrscht jedoch darüber, daß bei Temperaturdifferenzen von $\leq 1^\circ\text{C}$ die zwischen den verschiedenen Korrekturfunktionen bestehenden Unterschiede zu vernachlässigen sind (DOE 1994, Internationaler $p\text{CO}_2$ -Workshop 1994).

$$p\text{CO}_2 = p\text{CO}_2^* \cdot e^{0.0423 (T_{\text{is}} - T_{\text{EQ}})} \quad (73)$$

- T_{EQ} = Wassertemperatur im Equilibrator [°C]
 T_{is} = *in-situ* Wassertemperatur [°C]
 $p\text{CO}_2^*$ = berechneter Partialdruck bei der Wassertemperatur im Equilibrator

3.2 Bestimmung des Gesamtkarbonatgehaltes (C_T)

3.2.1 Prinzipielle Verfahren zur Bestimmung des Gesamtkarbonatgehaltes

Der Parameter C_T ist operationell als die Menge an CO_2 (in mol) definiert, die nach ausreichend starkem Ansäuern aus einer Meerwasserprobe freigesetzt wird. Die Verfahren zur Bestimmung von C_T beruhen daher im ersten Schritt auf der Ansäuerung eines bestimmten Volumens oder Masse einer Meerwasser-Probe (in der Regel mit H_3PO_4). Im zweiten Schritt wird die freigesetzte Menge an CO_2 bestimmt und zum Probenvolumen/-gewicht in Beziehung gesetzt.

Manometrische Verfahren - Zwei manometrische Verfahren werden angewendet, bei denen unterschiedliche Manometer-Typen zum Einsatz kommen (Quecksilbersäulen-Manometer, Quarzspiralen-Manometer). Die Genauigkeit der beiden Methoden liegt bei 0.05 %. Die Seegängigkeit ist als problematisch zu bewerten (UNESCO 1992).

GC-Verfahren - Dieses Verfahren beruht auf der gaschromatographischen Quantifizierung des freigesetzten CO_2 einer kleinvolumigen Wasserprobe (1-5 mL).

Potentiometrisches Verfahren - Die bei der Standardbestimmung der Titrationsalkalinität (A_T) durchgeführte potentiometrische Bestimmung liefert bei entsprechender Verfolgung des Elektrodenpotentials einer pH-Elektrode während der Titration einer Meerwasser-Probe neben dem Wert für A_T auch einen Wert für C_T (MILLERO et al. 1993b). Die bekannten systematischen Abweichungen von den direkt gemessenen C_T -Werten (ibid.) sprechen gegen dieses Verfahren.

Coulometrisches Verfahren - Das im Rahmen dieser Arbeit angewendete coulometrische Verfahren mit dem SOMMA-System ist international inzwischen die Methode der Wahl (UNESCO 1992, DOE 1994). Eine detaillierte Beschreibung folgt unter 3.2.2.

3.2.2 Funktionsbeschreibung des Analysesystems zur Bestimmung des Gesamtkarbonatgehalts (SOMMA)

3.2.2.1 Der SOMMA-Extraktor

Das Prinzip des SOMMA (JOHNSON *et al.* 1985, 1993; JOHNSON und SIEBURTH 1987) beruht auf der Extraktion des gesamten CO₂ einer Meerwasserprobe und seiner coulometrischen Bestimmung. Das Austreiben des CO₂ erfolgt nach Ansäuern mit 8.5%iger Phosphorsäure mit Hilfe eines CO₂-freien Trägergases. Nach Trocknung und Reinigung des Gasstromes wird dieser zur CO₂-Bestimmung in die Kathodenlösung des Coulometers eingeleitet.

Das SOMMA-System ist ein seegängiges, automatisiertes "dynamic headspace" Analysesystem für C_T. Es beinhaltet unabhängig voneinander regulier- und schaltbare Gasversorgungssysteme, Probenthermostatisierung, automatische Temperaturerfassung und ein eingebautes Gaskalibriersystem. Eine eigene Systemsoftware, die sämtliche Steuervorgänge, Datenaufnahme und alle Berechnungen vornimmt, läuft auf einem IBM-kompatiblen Personal Computer. Das SOMMA-System ist auf einer stabilen Polyethylengrundplatte (PE) montiert, die durch zwei senkrechte Plexiglasplatten in vier gleich große Sektoren unterteilt ist. Über der Grundplatte befinden sich, in den Sektoren einzeln durch abnehmbare PE-Platten verdeckt, die Gasleitungen. In den dazugehörigen Edelstahlfrontplatten sind die Regel- und Schaltventile untergebracht. Das ganze System wird durch eine auf der Grundplatte montierbare Holzhaube im betriebsbereiten Zustand transportfähig.

Der Analyseprozeß des SOMMA-Systemes (vgl. Abb. 12) beginnt mit der Thermostatisierung der Probenflasche im internen Temperierbad. Mit Hilfe des "Headspace"-Gases wird die Probenflasche unter Druck gesetzt und die Probe über die Ventile 2, 3 und 4 in die thermostatisierte Pipette überführt. Das Volumen der Pipette ist durch Kalibrierung sehr genau bekannt. Sobald die Probe über Ventil 5 zwischen den Moneldrahtelektroden des Überlaufgefäßes einen elektrischen Kontakt herstellt, wird sie über Ventil 2, 3 und 4 unter Anwendung des Pneumatikgases (Ventile 1 und 5) aus dem System entfernt (A). Das Befüllen der auf diese Weise gespülten Pipette wird wiederholt. Ist die Pipette zum letzten Mal befüllt, wird über den dort installierten Temperatursensor die Proben temperatur bestimmt. Über Temperatur und Salzgehalt der Probe kann mit Hilfe des Pipettenvolumens die Dichte und damit die Masse der Probe berechnet werden. Dieses erlaubt die Angabe des Gesamtkarbonatgehalts einer Probe in $\mu\text{mol/kg}$.

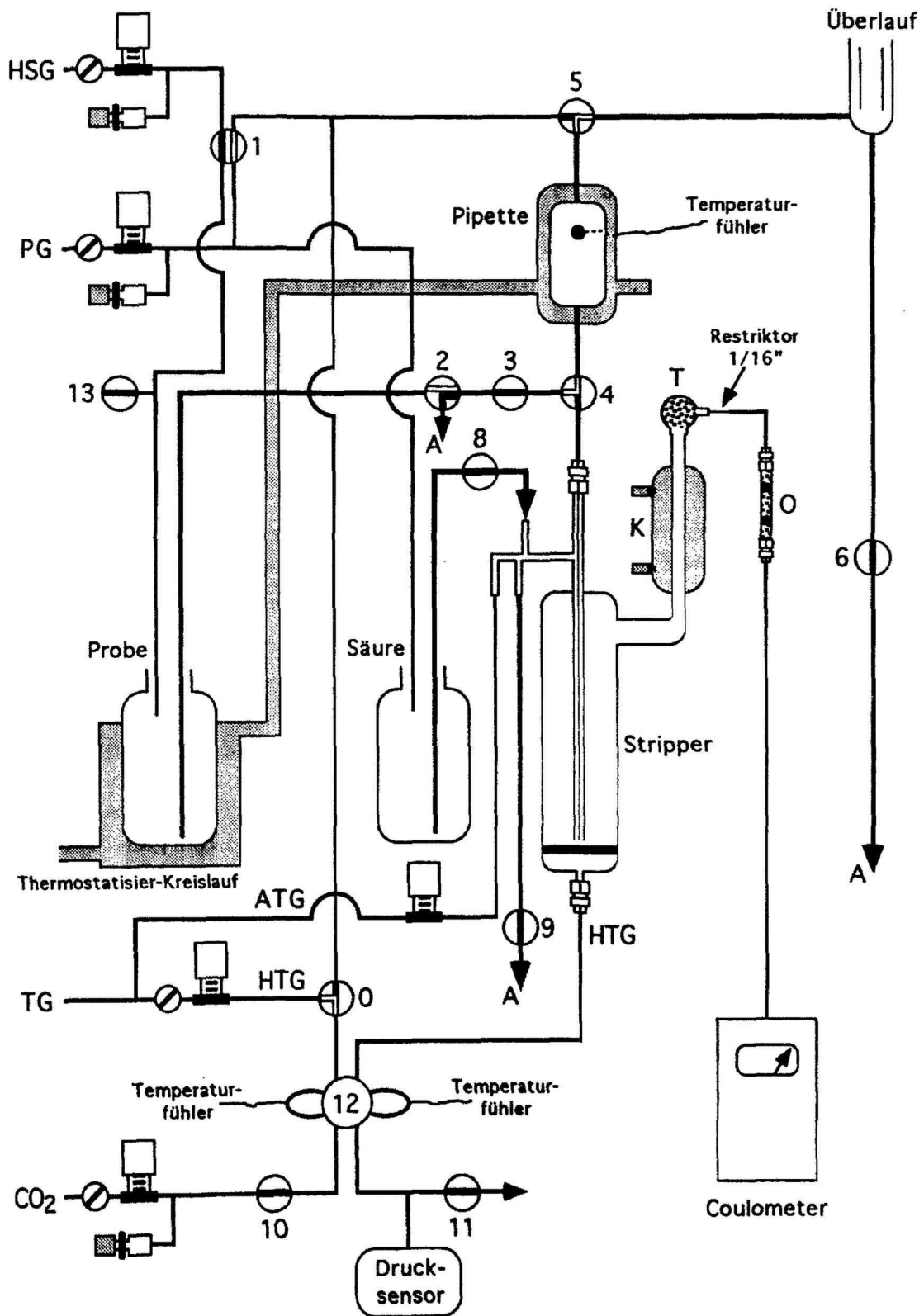


Abb. 12 Funktionsschema des SOMMA "dynamic headspace" Analysesystems (HSG = "Headspace"-Gas, PG = Pneumatikgas, TG = Trägergas, ATG = Trägergas-Nebenstrom, HTG = Trägergas-Hauptstrom, K = Kondensator, T = Trockenrohr, O = ORBO-53-Rohr, A = Auslaß).

Die Probe wird durch den Druck des Pneumatikgases (Ventile 1 und 5) über Ventil 4 und einen Kapillarschlauch in den "Stripper" überführt. Dieses Glasgefäß wird ständig über eine Bodenfritte mit dem Hauptstrom des Trägergases (HTG) durchströmt. Zugleich tritt durch das äußere zentrale Glasrohr kontinuierlich ein Nebenstrom des Trägergases (ATG) in den Stripper ein. Durch kurzzeitige Öffnung des Ventils 8 wird aus der unter dem Druck des Pneumatikgases stehenden Säureflasche eine bestimmte Menge an 8.5%iger Phosphorsäure p.a. in den Stripper injiziert. Aus der stark angesäuerten Probe wird aus den verschiedenen Karbonatspezies CO_2 freigesetzt, welches durch die Trägergasströme ständig aus dem "Stripper" entfernt wird ("dynamic headspace"). Der feuchte, CO_2 -haltige Trägergasstrom durchläuft einen gekühlten Kondensator (K, Temperatur ca. 0°C) und ein mit $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ gefülltes Trockenrohr (T). Nach der Trocknung des Gasstromes werden durch ein Kieselgel-Adsorbensröhrchen (O, gefüllt mit ORBO-53[®]) eventuell mitgeführte anorganische Säuren gebunden. Der aufbereitete Gasstrom erreicht die Coulometer-Zelle, in der der coulometrische Bestimmungsprozeß abläuft (vgl. Kap. 3.2.2.2).

Nach dem Erreichen des Titrationsendpunktes (s.u.) wird die Probe durch den Druck des Pneumatikgases über Ventil 9 entsorgt. Durch einen 1/16"-Restriktor in der Coulometerleitung wird der erforderliche Überdruck im "Stripper" erzeugt.

Die Kalibrierung des SOMMA-Systems erfolgt mit reinem CO_2 -Gas über das Gaskalibrierventil 12 (VALCO-Ventil E 68UWP). Die Funktionsweise soll anhand von Abb. 13 erläutert werden. In der dargestellten Ventilstellung erreicht der Hauptstrom des Trägergases, von Ventil 0 kommend, am Eingang 5 das Ventil 12. Der zum Stripper führende Ausgang 1 liegt mittels der mit einer Gasschleife verbundenen Eingänge 2 und 6 an der Trägergasversorgung. Die CO_2 -Gasversorgung führt in der abgebildeten Stellung, von Ventil 10 kommend, über die zweite Gasschleife auf ein T-Stück, an dem ein Präzisionsdruckaufnehmer, ein Überdruckventil und ein über Ventil 11 verschlossener Gasausgang liegen. Diese Situation entspricht der normalen Meßroutine, in der der Stripper vom Trägergas durchströmt wird.

Zu Beginn einer Gaskalibrierung wird der CO_2 -Zweig über die geöffneten Ventile 10 und 11 mit reinem CO_2 gespült. Nach dem Schließen der Ventile 10 und 11 ist der isolierte Gastrakt mit reinem CO_2 gefüllt, dessen Druck über den angeschlossenen Drucksensor sehr genau gemessen wird ($\pm 0.01\%$). Da zusätzlich sowohl das Volumen der Gasschleife als auch ihre Temperatur bekannt sind, kann durch Anwendung der Virialgleichung für reale Gase die Stoffmenge an gasförmigem CO_2 in der Gasschleife berechnet werden. Nach Betätigung von Ventil 12 liegen die beiden Gasversorgungen (Trägergas und CO_2) an den jeweils anderen Gasschleifen. Die zuvor mit CO_2 gefüllte Schleife wird vom Trägergas durchspült. Die bekannte Menge an CO_2 erreicht so quantitativ über den "Stripper", in dem sich angesäuertes CO_2 -freies Wasser befindet, das Coulometer. Aus der coulometrisch bestimmten und der berechneten Menge an CO_2 wird der Kalibrierfaktor des Systems bestimmt (3.2.2.3). Die Kalibrierung wird jeweils mit den beiden unter-

schiedlich großen Gasschleifen durchgeführt. Stimmen die berechneten Kalibrierfaktoren nicht innerhalb eines Toleranzbereiches überein (Abweichung $\leq 0.15\%$), wird die Kalibrierung wiederholt.

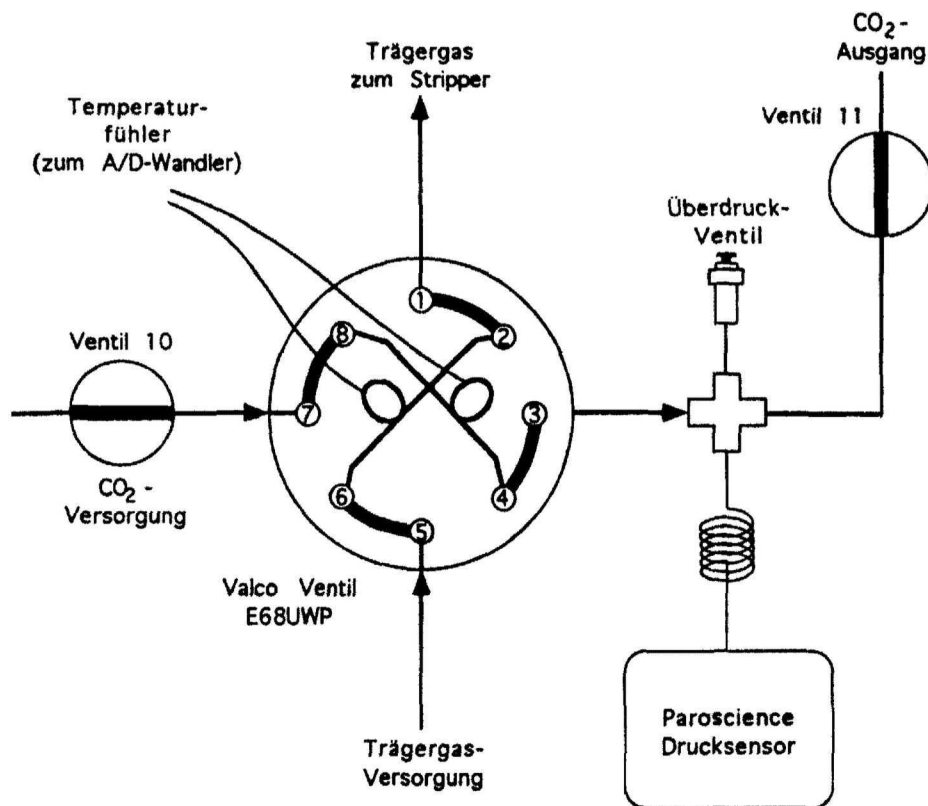


Abb. 13 Schematische Darstellung der Gaskalibrierung des SOMMA-Systems.

Das SOMMA-System benötigt eine Reihe von Gasen, die unterschiedliche Funktionen im Analyseprozeß erfüllen:

1. Trägergas
2. Pneumatikgas
3. "Headspace"-Gas
4. Kohlendioxid

1. Als Trägergas finden drei verschiedene Gase Verwendung. Als Standardwahl wird Stickstoff vom Reinheitsgrad 99.999 % eingesetzt. Helium (99.999 %) und CO₂-freie Luft werden von einigen Arbeitsgruppen wegen des in der Regel etwas niedrigeren Systemblanks bevorzugt. Alle Trägergase werden mit einem CO₂-Bindemittel (Ascarite II®) und einem Trocknungsreagenz (z.B. Mg(ClO₄)₂) behandelt. Das für diese Arbeit verwendete SOMMA-System wurde mit Stickstoff betrieben.

2. Das Pneumatikgas übernimmt die Funktion, die Probe aus der Pipette bzw. die Säure aus der Vorratsflasche in den "Stripper" zu überführen.

Da in beiden Fällen das Gas auch in die Coulometerzelle fließt, muß es CO₂-frei sein. Es wird standardmäßig nachgereinigter Stickstoff (99.999 %) verwendet (siehe Trägergas).

3. Das "Headspace"-Gas setzt die Probenflasche unter Druck, damit die Probe in die Pipette überführt werden kann. Soll aus jeder Probenflasche lediglich eine Bestimmung durchgeführt werden, kann auch hier - wie beim Pneumatikgas- Stickstoff (99.999 %) verwendet werden, ohne durch CO₂-Austausch zwischen Probe und "Headspace" eine Veränderung des C_T-Wertes hervorzurufen. Sollen Mehrfachbestimmungen aus einer Probenflasche durchgeführt werden, ist eine sorgfältige Anpassung des "Headspace"-Gases notwendig. Es wird dann ein Gasgemisch mit 300-1000 ppmv CO₂ in Stickstoff verwendet, um einen der Meerwasserprobe entsprechenden CO₂-Partialdruck zu generieren. Dieses Verfahren bedarf einer Reihe unterschiedlicher Gasgemische, die je nach Proben-pCO₂ ausgewählt werden müssen. Es läßt sich zeigen, daß durch geeignete Auswahl des "Headspace"-Gases unbeeinflusste Mehrfachbestimmungen durchgeführt werden können (SOMMA 1993). Insgesamt wird die Mehrfachmessung aus einer Probenflasche jedoch als problematisch beurteilt und im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt. Als "Headspace"-Gas findet Stickstoff Verwendung (99.999 %).

4. Für die Gaskalibrierung wird Kohlendioxid vom Reinheitsgrad 99.995 % (4.5) eingesetzt.

Sämtliche Schalt- und Meßfunktionen des SOMMA-Systems werden von der Systemsoftware gesteuert. Das Programm beinhaltet alle Berechnungen und eine Reihe von Optionen zur Anpassung, Optimierung und Überprüfung des Systems.

3.2.2.2 Die coulometrische CO₂-Messung

Das coulometrische Verfahren beruht prinzipiell auf der Titration einer in der Kathodenlösung gebildeten organischen Säure mit elektrochemisch generierten Hydroxidionen. Die im einzelnen ablaufenden Reaktionen sind im folgenden aufgeführt.

1. Im ersten Schritt wird das ausgetriebene CO₂ mit dem in der Kathodenlösung vorgelegten Ethanolamin quantitativ zur 2-Hydroxyethylcarbamidsäure umgesetzt (74). Der ebenfalls vorgelegte pH-Indikator (Thymolphthalein) wird aufgrund der pH-Änderung durch die gebildete starke Säure aus der blauen in die farblose Form überführt. Die photometrisch bei einer Wellenlänge von etwa 610 nm verfolgte Transmission der Zelle steigt dadurch von anfänglich 29 % auf über 70 % an:



2. Als Reaktion auf die photometrisch verfolgte Farbänderung der Coulometer-Lösung werden an der Kathode elektrochemisch OH⁻-Ionen gebildet (75), während gleichzeitig an der Silberanode die elektrochemische Reaktion (76) abläuft:



Die freigesetzten Silberionen werden durch die Iodidionen der Anodenlösung (gesättigte KI-Lösung über festem KI) zunächst kurzzeitig als festes, schwerlösliches Silberiodid gefällt ($L_{\text{AgI}} = 8.5 \cdot 10^{-17}$, HOLLEMANN und WIBERG 1985), das jedoch schnell wieder durch Bildung von Iodokomplexen des einwertigen Silbers in Lösung geht. Durch die auf diese Weise definierte Konzentration "freier" (nicht komplex gebundener) Silberionen der Anodenlösung wird ein konstantes chemisches Potential an der Anode gewährleistet.

3. Die Bildung von OH⁻-Ionen wird bis zur Neutralisation der gebildeten Carbamidsäure fortgesetzt (77). Der Endpunkt der Titration wird photometrisch durch Erreichen der ursprünglichen Transmission von 29 % ermittelt.



4. Da alle beteiligten Reaktionen quantitativ ablaufen, kann nach dem 1. Faraday'schen Gesetzes (WEDLER 1985) die verbrauchte Strommenge zur gesuchten Menge an CO₂ in Beziehung gesetzt werden (78, 79):

$$Q = I \cdot t = n \cdot z_e \cdot F \quad (78)$$

Q = Ladungsmenge
 I = Stromstärke [A = Coulomb·s⁻¹]
 t = Zeit [s]
 n = Stoffmenge [mol]
 z_e = Ladungszahl []
 F = Faraday-Konstante [96486 Coulomb·mol⁻¹]

$$n = \frac{\int I(t) dt}{z_e F} \quad \text{mit } z_e = 1 \quad (79)$$

Das verwendete Coulometer vom Typ CM 5011 CO₂ (UIC Inc., Joliet/IL, U.S.A.) ist nominal auf 10000 Zähler·s⁻¹ (counts·s⁻¹) bei einem Strom von 200 mA kalibriert. Daraus ergibt sich folgende Coulometer-Kalibrierung K [counts·mol⁻¹] (80):

$$K = \frac{\text{counts} \cdot F}{0.2 \text{ A}} \quad (80)$$

3.2.2.3 Berechnung und Darstellung des Ergebnisses

Vor der Durchführung von Messungen wird über 10 min ein Systemblank aufgenommen, der in counts·min⁻¹ angegeben wird (81). Der Endpunkt einer Titration gilt als erreicht, wenn die Anzahl der counts·min⁻¹ für mindestens 4 Minuten \leq dem Wert des Systemblanks ist.

$$b = \frac{Z_b}{10} \quad (81)$$

b = Blankwert [Zähler·min⁻¹]
 Z_b = Zähler der 10-minütigen Blankmessung

Bei der Gaskalibrierung wird die eingesetzte Stoffmenge an CO₂ aus bekanntem Volumen, Temperatur und Druck der Gasschleife aufgrund folgender Beziehungen berechnet (82, 83). Der Kalibrierfaktor des Systems ergibt sich damit, wie in (84) angegeben:

$$n(\text{CO}_2) = \frac{V_{\text{Schleife}}}{V(\text{CO}_2)} \quad (82)$$

$n(\text{CO}_2)$ = Stoffmenge an CO₂
 V_{Schleife} = Volumen der Gasschleife
 $V(\text{CO}_2)$ = Molvolumen von CO₂

$$V(\text{CO}_2) = \frac{RT}{p} \left(1 + \frac{B(T)}{V(\text{CO}_2)} \right) \quad (83)$$

p = Druck in Gasschleife
 $B(T)$ = Virialkoeffizient von CO₂

$$c = \frac{Z_c - b \cdot t}{n(\text{CO}_2)} \quad (84)$$

c = Kalibrierfaktor
 Z_c = Zähler der Kalibriermessung
 t = Dauer der Kalibriermessung [min]

Basierend auf den Bestimmungen von Blankwert, Säureblank und Kalibrierfaktor lautet die Formel (85) für die Berechnung des Gesamtkarbo-
 natgehalts der Probe (in mol·kg⁻¹):

$$C_T = \frac{Z_p - b \cdot t - b_s}{c} \cdot \frac{1}{V \cdot \rho} \quad (85)$$

Z_p = Zähler der Probenmessung
 b_s = Säureblank [Zähler]
 V = Probenvolumen
 ρ = Dichte der Probe [g·dm⁻³]

4. Ergebnisse

4.1 Durchgeführte Meßkampagnen

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden mehrere Meßkampagnen durchgeführt, von denen einige überwiegend der Qualitätsbestimmung und -sicherung des neuentwickelten Analysesystems für $p\text{CO}_2$ dienen (1. - 3.). Diese werden in Kapitel 4.2 ausführlich diskutiert. Die umfangreichste Kampagne diente der Gewinnung von Meßdaten auf zahlreichen Horizontal- und Vertikalprofilen im Nordatlantik (4.). Die Ergebnisse dieser Arbeiten werden weiter unten vorgestellt. Die folgenden Kampagnen wurden durchgeführt:

- 1) FS *ALKOR*, Reise Nr. 66-2
Frederikshavn - Kiel (13.05.-20.05.94)
Skagerrak, Nordsee
Bestimmung von $p\text{CO}_2$ und C_T
- 2) Internationaler $p\text{CO}_2$ Workshop (06.06.-10.06.94)
Scripps Institution of Oceanography, La Jolla, U.S.A.
Interkalibrierung von $p\text{CO}_2$ -Systemen
- 3) FS *VALDIVIA*, Reise Nr. 148-2
Kiel - Kiel (11.09.-14.09.94)
Kattegatt, Skagerrak, Nordsee
Interkalibrierung von $p\text{CO}_2$ -Systemen
- 4) FS *METEOR*, Reise Nr. 30-2
Hamburg - St. John's (12.10.-13.11.94)
Nordsee, Nordatlantik
Bestimmung von $p\text{CO}_2$, C_T und Nährstoffen/ O_2

4.2 Experimente zur Qualitätssicherung der Analyseverfahren

4.2.1 CO_2 -Partialdruckmessung

4.2.1.1 *ALKOR*-Reise 66-2

Unmittelbar nach Fertigstellung wurde das Analysesystem während der *ALKOR*-Reise 66-2 ersten eingehenden Tests auf allgemeine Funktionsfähigkeit und Seegängigkeit unterzogen. Dabei bewährte sich das System funktional gut, so daß praktisch bereits über die gesamte Fahrtstrecke auf zwei langen Transects durch die Nordsee $p\text{CO}_2$ -Daten aufgenommen werden konn-

Ergebnisse

ten. Das $p\text{CO}_2$ -System wurde zu diesem Zweck am schiffseigenen Reinseewasser-Pumpsystem betrieben, dessen Eingang im Bugstaurohr liegt (Tiefe ca. 3 m). Aus dem Thermosalinographen des Schiffes lagen Daten für die *in-situ*-Temperatur des Meerwassers vor. Eine Gasleitung zum Peildeck stellte die Versorgung des Systems mit unkontaminierter Außenluft (Ausnahme: achterlicher Wind) sicher.

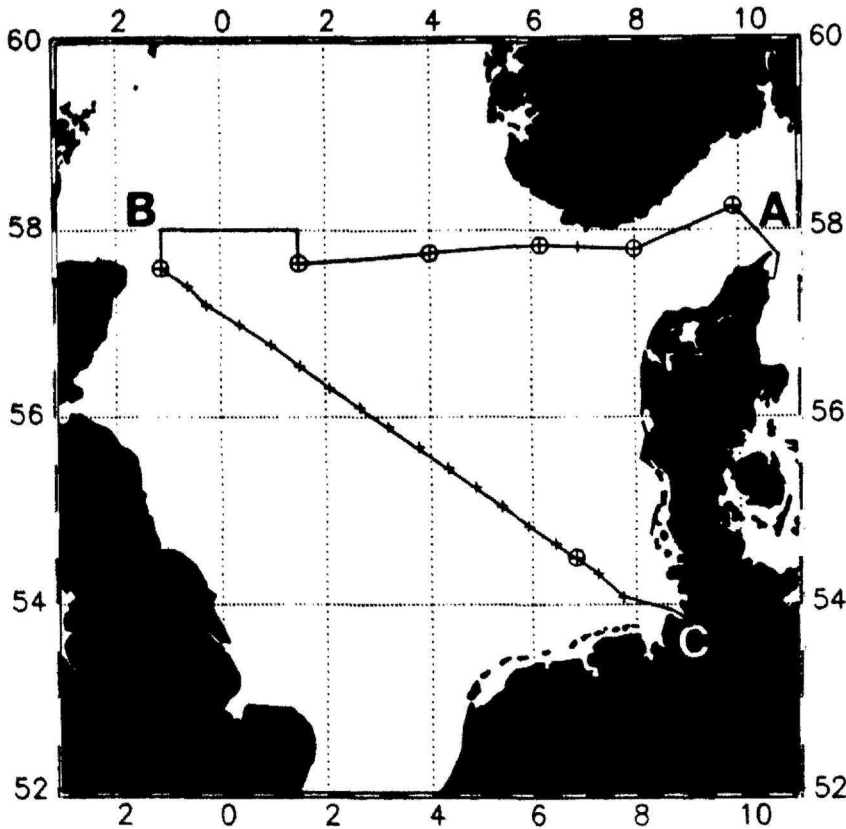


Abb. 14 Fahrtroute der ALKOR-Reise 66-2 von Frederikshavn/DK nach Kiel mit der Lage der Oberflächenschnitte A-B und B-C (Mai 1994).

Die Fahrtroute der ALKOR-Reise 66-2 ist in Abb. 14 wiedergegeben. Die auf den beiden Transects A-B und B-C gewonnenen $p\text{CO}_2$ -Profile sind in Abb. 15 und 16 dargestellt. Auffälliges Merkmal der Daten ist die erhebliche Variabilität des CO_2 -Partialdrucks, die eindeutig nicht auf das Rauschen des NDIR-Gerätes zurückzuführen ist. Es konnte nachgewiesen werden, daß die unruhigen Meßergebnisse eine reale Eigenschaft des Meßgases waren. Da jedoch der gleichzeitig (allerdings mit geringer Genauigkeit) gemessene pH-Wert nicht - wie aus thermodynamischen Gründen zu erwarten - eine spiegelbildliche Unruhe aufwies, mußte von der Existenz eines systeminternen Effekts ausgegangen werden. Wie durch spätere Experimente gezeigt werden konnte, sind die Profile qualitativ als durchaus korrekt zu betrachten. Quantitativ weisen die Daten u.U. einen schwer abschätzbaren systematischen Fehler auf. Die Konsistenzprüfung des $p\text{CO}_2$ -Datensatzes mit den in regelmäßigen Zeitabständen aus dem Reinseewasser-Pumpsystem entnommenen Oberflächen-

Ergebnisse

proben für C_T und A_T deutet auf eine mittlere Abweichung des $p\text{CO}_2$ um ca. $20 \mu\text{atm}$ hin. Die berechneten $p\text{CO}_2$ -Werte sind in Abb. 16 als Meßpunkte wiedergegeben. Die Abweichung zwischen gemessenen und berechneten $p\text{CO}_2$ -Werten liegt zwischen 5 und $30 \mu\text{atm}$, wobei die gemessenen Werte stets höher sind. Die bereits hier auftauchende Vermutung, daß kontinuierlich Außenluft in nennenswertem Umfang in das System eintritt, konnte zunächst am laufenden System nicht verifiziert werden.

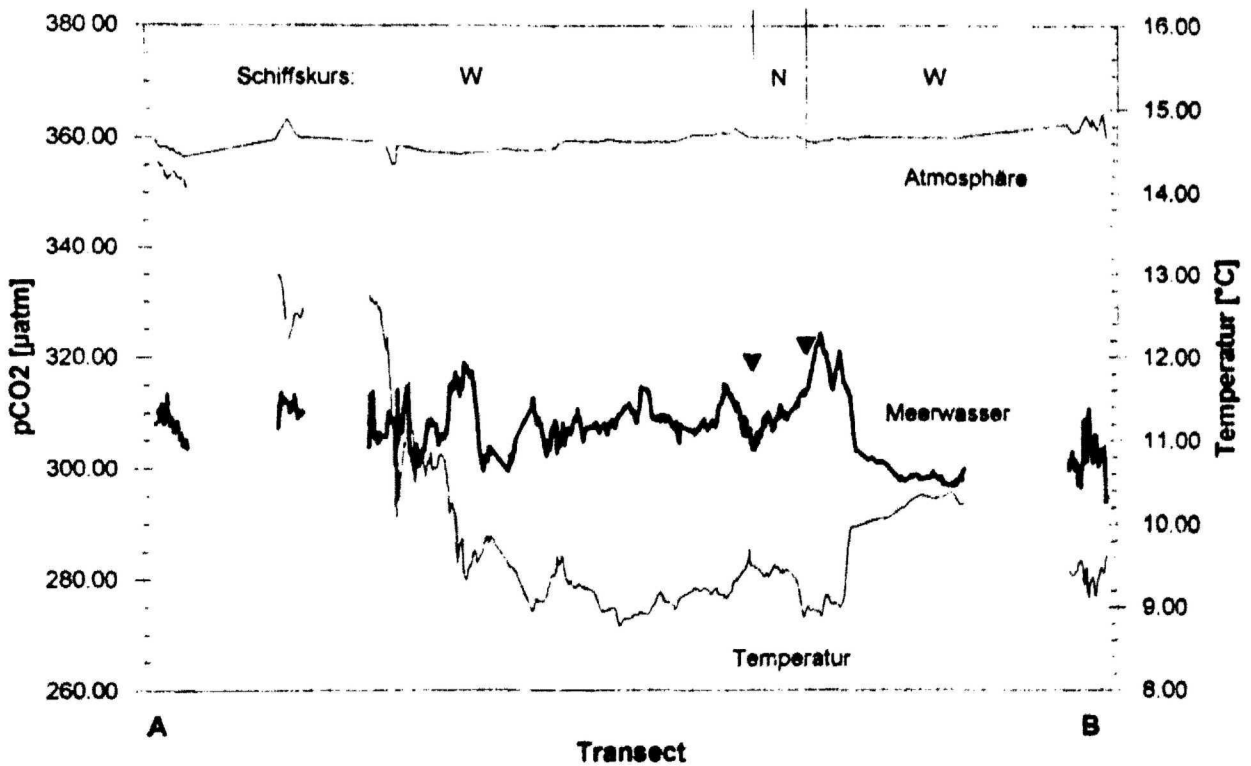


Abb. 15 Oberflächenprofile des $p\text{CO}_2$ entlang Transect A-B durch die Nordsee. Die Lage des Transects ergibt sich aus Abb. 14 (ALKOR-Reise 66-2, Mai 1994).

Ergebnisse

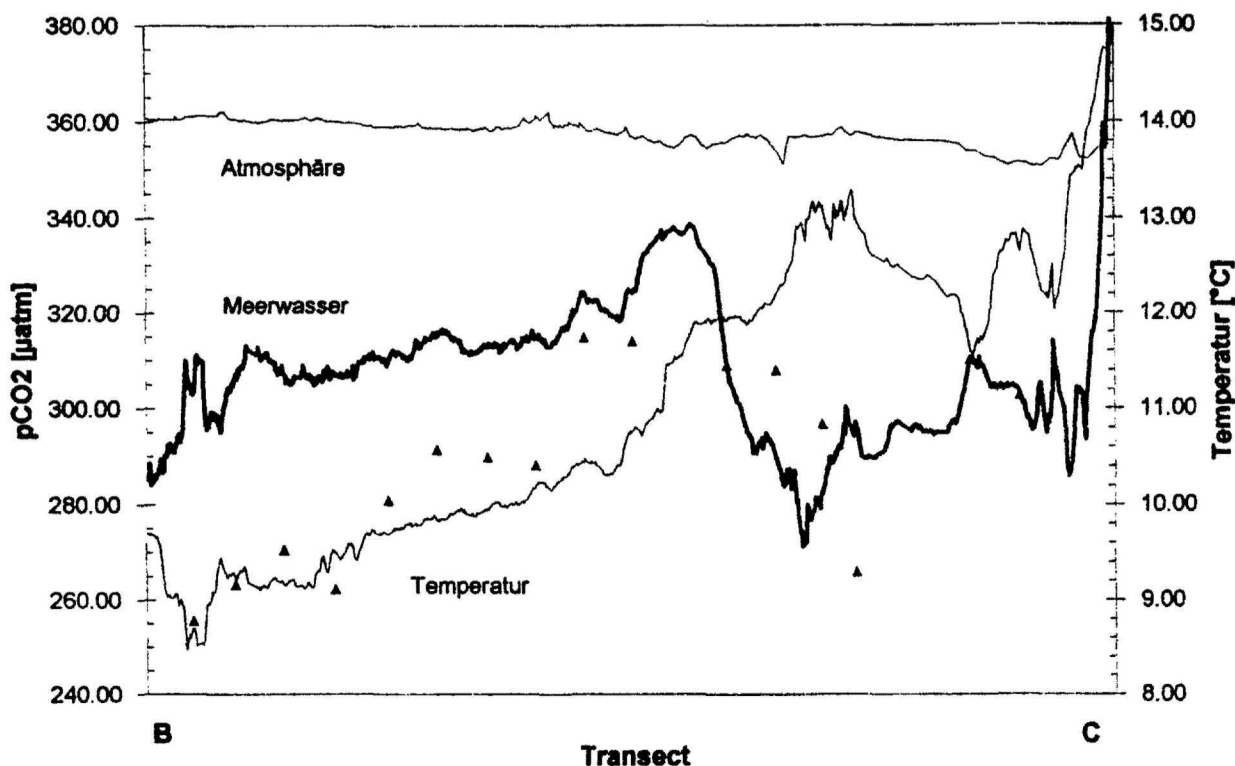


Abb. 16 Oberflächenprofile des $p\text{CO}_2$ entlang Transect B-C durch die Nordsee. Die Lage des Transects ergibt sich aus Abb. 14. Die aus C_T und A_T berechneten $p\text{CO}_2$ -Werte sind als Referenz (▲) eingetragen (ALKOR-Reise 66-2, Mai 1994).

Ein ebenfalls während dieser Seereise durchgeführtes Experiment bestand in der Aufnahme eines $p\text{CO}_2$ -Tiefenprofils der oberen ca. 9 m der Wassersäule auf einer Station in der inneren Deutschen Bucht. Das CTD-Profil wies an dieser Station eine starke Temperatur- und Salzgehaltsschichtung mit markanten Gradienten in einer Tiefe von 5-7 m aus. Das Meerwasser wurde während des Experimentes mit Hilfe einer Membranpumpe aus Tiefen zwischen 0.3 und 8.5 m gefördert. Abb. 17 zeigt die 1-Min-Mittelwerte des gemessenen $p\text{CO}_2$ sowie der Wassertemperatur. Zwischen 5.5 und 6.5 m Tiefe ist ein ausgeprägter Sprung von ca. $35 \mu\text{atm}$ zu beobachten, der sich in ähnlicher Weise auch in der Temperatur abzeichnet. Durch dieses Experiment konnte belegt werden, daß die Tiefe der Probennahme im Bereich von Küstengewässern bei stark ausgeprägter, flacher Schichtung u.U. erheblichen Einfluß auf das Meßergebnis besitzt. Es ist in solchen Situationen daher sorgfältig zu verifizieren, daß die beprobte Wassertiefe im Bereich der Durchmischung bis zur Oberfläche liegt, wenn der für den Austausch relevante $p\text{CO}_2$ im Oberflächenwasser bestimmt werden soll.

Ergebnisse

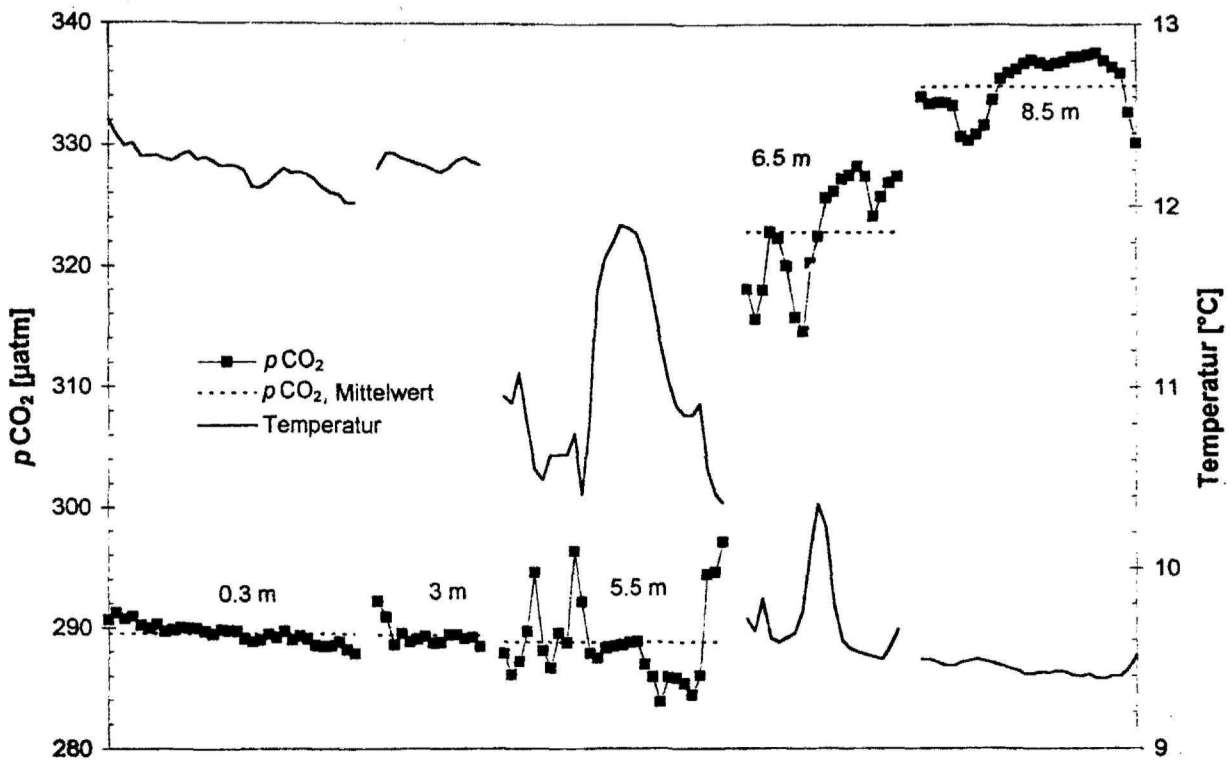


Abb. 17 Auftragung der 1-Min-Mittelwerte von Meerwasser- $p\text{CO}_2$ und Wassertemperatur für die jeweilige Probennahmetiefe während eines Stationsexperiments in der inneren Deutschen Bucht (ALKOR-Reise 66-2, Mai 1994).

4.2.1.2 Internationaler $p\text{CO}_2$ -Workshop

Unmittelbar nach Beendigung der ALKOR-Reise 66-2 wurde das System für die Teilnahme am "Internationalen $p\text{CO}_2$ -Workshop" zur Scripps Institution of Oceanography, La Jolla, Kalifornien/U.S.A. transportiert. Die teilnehmenden Gruppen sollten innerhalb einer Woche eine Reihe von Experimenten durchführen, um die Übereinstimmung und Qualität der Messungen zu vergleichen und den internationalen Status quo der $p\text{CO}_2$ -Messung zu ermitteln. Es wurden folgende Einzelexperimente durchgeführt:

1. Kalibrierung der CO_2 -Analytik mit CMDL-Standardgasen und Messung von bis zu 5 trockenen CMDL-Standardgasen sowie einem Keeling-Standardgas (Arbeitsgruppe von C.D. Keeling, Scripps Institution of Oceanography, La Jolla) jeweils den Teilnehmern unbekannter CO_2 -Konzentration (CMDL - Climate Monitoring and Diagnostics Laboratory, Boulder, Colorado/U.S.A.).

Ergebnisse

2. Kalibrierung der CO₂-Analytik mit CMDL-Standardgasen und Messung von 1-2 feuchten Keeling-Standardgasen den Teilnehmern unbekannter CO₂-Konzentration.
3. Paralleler Betrieb von bis zu 6 pCO₂-Systemen an einer gemeinsamen Meerwasserversorgung aus offenen Tanks (Wasser im Atmosphärenkontakt) bzw. geschlossenen Wassersäcken (Wasser ohne Headspace).
4. Paralleler Betrieb von bis zu 6 pCO₂-Systemen an einer gemeinsamen Meerwasserversorgung aus zwei geschlossenen Wassersäcken mit unterschiedlichem pCO₂ (Wasser ohne Headspace) mit abruptem Wechsel zwischen den Reservoirs.

Zur Interkalibrierung der CO₂-Analytik wurden CO₂-Standardgase (in natürlicher Luft) des CMDL Boulder, Colorado sowie der Arbeitsgruppe von C.D. Keeling, Scripps Institution of Oceanography, La Jolla, Kalifornien bereitgestellt. Den beteiligten Arbeitsgruppen wurde jeweils die benötigte Anzahl an Standardgasen unter Bekanntgabe der CO₂-Konzentrationen zur Kalibrierung der Systeme zur Verfügung gestellt. Das im Rahmen dieser Arbeit entwickelte pCO₂-System benötigte zur Bestimmung der Steigung (neben einem "Nullgas") lediglich ein Standardgas. Es konnten die folgenden CMDL- und Keeling-Standardgase gemessen werden (Tab. 7):

Standard	CO ₂ -Gehalt
CMDL 1170	265.05 ± 1.0 ppmv
CMDL 1218	302.29 ± 0.1 ppmv
CMDL 1342	351.17 ± 0.1 ppmv
CMDL 1180	404.89 ± 0.1 ppmv
CMDL 1167	452.22 ± 1.0 ppmv
CMDL 1154	500.82 ± 1.0 ppmv
Keeling 76911	363.07 ± 0.3 ppmv

Tab. 7 CO₂-Gehalte der im Rahmen der internationalen Interkalibrierung von pCO₂-Systemen gemessenen CMDL- und Keeling-Standardgase.

Experiment 1: In Abb. 18 ist die Abweichung der gemessenen von den "wahren" Gehalten gegen die CO₂-Gehalte der Standardgase für zwei unterschiedliche Kalibrierungen (mit CMDL 1167 bzw. 1342) aufgetragen. Die Reproduzierbarkeit der gemessenen Werte ist sehr hoch. Die Standardabweichung liegt bei den einzelnen Analysen zwischen 0.05 und 0.17 ppmv bei einer Anzahl von $n = 10-37$ 1-Min-Mittelwerten. Die dargestellten Fehlerbalken ergeben sich aus der Summe der Standardabweichung der Messung und des absoluten Fehlers des jeweiligen Standardgases. Die Abweichungen von den "wahren" Werten zeigen einen linearen Verlauf und nehmen mit zunehmender Differenz zwischen CO₂-Gehalt des Meß- und des Kalibriergases zu. Trotz der Vorkalibrierung des NDIR-Gerätes mit einem individuellen

Ergebnisse

Polynom 5. Grades zeigte sich, daß bei der standardmäßigen Kalibrierung mit einem einzigen Standardgas (plus Nullgas) keine vollkommene Anpassung von Steigung und Kurvenverlauf der Detektorresponse erreicht wird. Dieses und später durchgeführte analoge Experimente zeigen jedoch, daß die Abweichung bei hoher Reproduzierbarkeit im betrachteten Bereich systematisch ist. So läßt sich aus diesem Experiment aus der linearen Regression der Datenpunkte (Abweichung vs. CO₂-Gehalt) mit guter Korrelation ($R^2 = 0.965-0.997$) aus der mittleren Steigung (-0.0205) eine Korrekturfunktion, beruhend auf dem jeweiligen CO₂-Gehalt des Kalibriergases, berechnen (vgl. Abb. 18), durch die der systematische Fehler gut kompensiert wird.

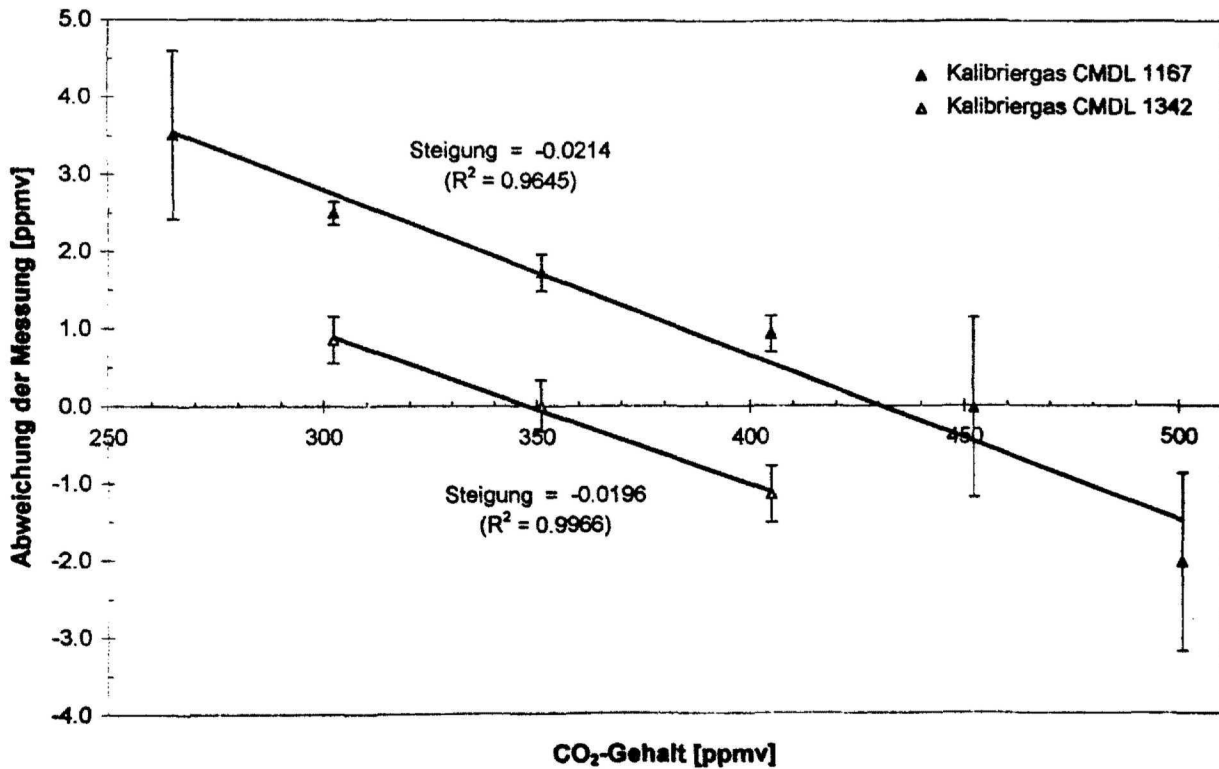


Abb. 18 Ergebnisse der Meßreihe von CMDL-Standardgasen. Aufgetragen ist die Abweichung der gemessenen von den "wahren" Werten in Abhängigkeit der CO₂-Gehalte der Standardgase. Die beiden Regressionsgeraden sind mit Steigung und Bestimmtheitsmaß eingezeichnet.

Für die Systemkalibrierung während der Meßkampagnen wurde aus diesen Ergebnissen die Konsequenz gezogen, zur Kalibrierung ein Standardgas mit einem CO₂-Gehalt zu verwenden, der etwa im oberen Drittel des typischerweise zu erwartenden Meßwertebereichs liegt (hier etwa 330-340 ppmv). Zudem wurde die mittlere Steigung der Abweichungsgeraden als Korrekturfunktion, basierend auf dem jeweiligen Kalibriergas, in die Berechnung aller pCO₂-Daten einbezogen (ab METEOR-Reise 30-2).

Ergebnisse

Experiment 2: Dieses Experiment wurde mit dem Keeling-Standard 76911 durchgeführt (Kalibriergas CMDL 1180 = 404.89 ppmv). Das Gas wurde zu diesem Zweck durch einen in die Zuleitung zum NDIR-System zwischengeschalteten LI-COR LI-610 Taupunktgenerator geführt, um einen definierten Taupunkt einzustellen. Abb. 19 zeigt neben der zu erwartenden positiven Abweichung für die Messung des trockenen Standardgases (+0.43 ppmv) eine variable Abweichung bei der Feuchtmessung. Für den untersuchten Taupunktbereich von 15 bis 21 °C ergaben sich Abweichungen zwischen gemessenen und realen Werten von -0.47 bis +0.46 ppmv. Die Meßwerte wurden nicht nach der aus Experiment 1 gewonnenen Korrekturfunktion korrigiert. Der beobachtete "offset" bei der Trockenmessung beruht auf der zuvor diskutierten unvollständigen Anpassung des Polynoms der Urkalibrierung an die Detektorresponse.

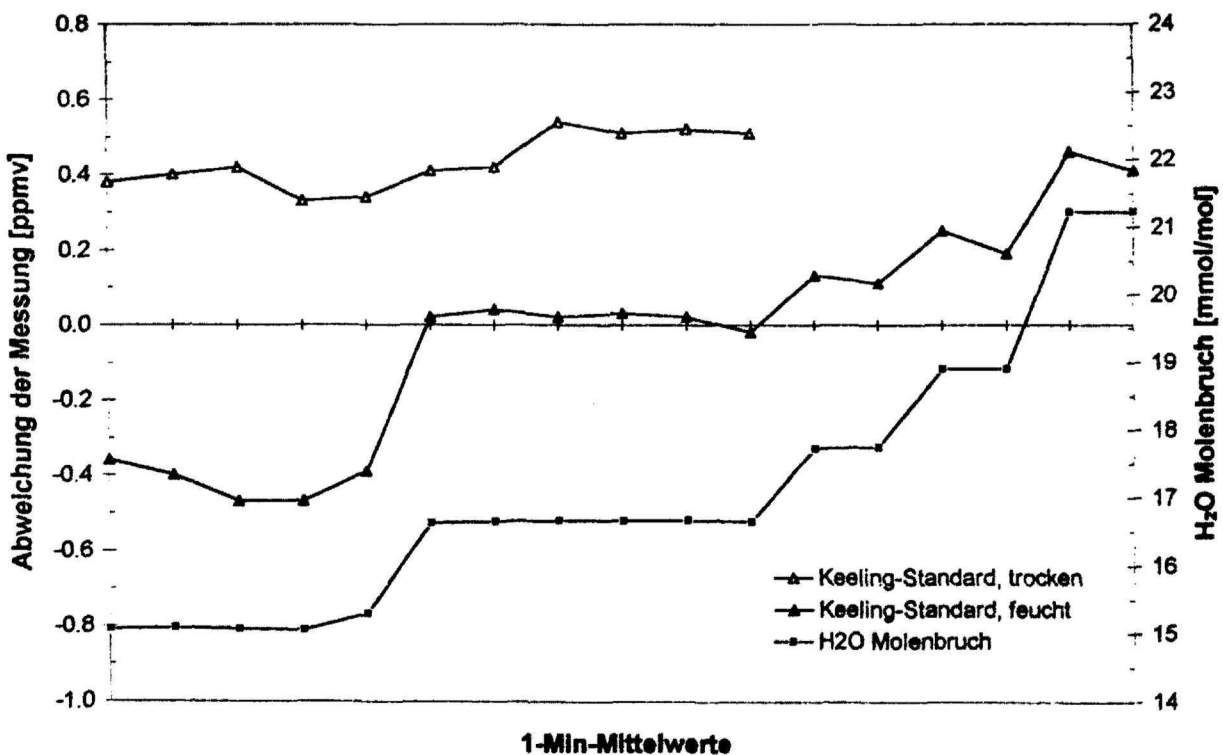


Abb. 19 Ergebnisse der Meßreihe mit trockenem und feuchtem Keeling-Standardgas. Aufgetragen ist die Abweichung der gemessenen 1-Minuten-Mittelwerte vom "wahren" Wert. Zusätzlich ist der gemessene H₂O-Molenbruch eingezeichnet.

Experimente 3+4: Alle beprobten Wasserreservoirs wurden durch eine kräftige Zirkulation gut durchmischt, um einen konstanten, einheitlichen pCO₂ zu gewährleisten. Die zur Atmosphäre geöffneten Reservoirs zeigten eine Veränderung des pCO₂ durch den stattfindenden Netto-Gasaustausch mit der Atmosphäre sowie Temperaturveränderungen während des Experiments. Bei den Wassersäcken konnte durch die Unterbindung des Gasaustausches (kein Headspace) die Drift des pCO₂ auf den Temperatureffekt beschränkt

Ergebnisse

werden. Die für die Temperaturkorrektur der Meßwerte verwendeten Temperaturfühler sowie die Außendruckfühler aller teilnehmenden Systeme wurden zuvor gegen Referenzsysteme kalibriert, um den Fehlerbeitrag durch diese Messungen zu minimieren. Die Meßwerte wurden zur direkten Vergleichbarkeit auf eine vereinbarte Bezugstemperatur korrigiert. Die Ergebnisse aus Experiment 4 sind stellvertretend für die durchgeführten Experimente in Abb. 20 dargestellt.

Die Equilibratortemperatur spiegelt gut den Verlauf des Experiments 4 wider. Nach einer kurzen Startphase mit Meerwasser aus dem offenen Tank (ca. 19.5 °C) wird auf den Wassersack 1 (ca. 21.7 °C) umgeschaltet, dem nach etwa 1 Stunde der nur leicht kältere Wassersack 2 folgt. Beendet wird das Experiment wiederum mit dem inzwischen leicht aufgewärmten offenen Tank (ca. 20.2 °C). In den einzelnen Phasen des Experiments stellt sich eine recht stabile Temperatur ein, die aufgrund fehlenden Gasaustausches und eines homogenen Wasserreservoirs einen einheitlichen Wert des $p\text{CO}_2$ bedingt. Der gemessene $p\text{CO}_2$ hingegen zeigt einen sehr unruhigen Verlauf. Auffällig sind die auch in den anderen Experimenten regelmäßig auftretenden $p\text{CO}_2$ -Sprünge von 5-10 μatm . Der Wechsel zwischen den beiden unterschiedlichen Wasserreservoirs von Wassersack 1 und 2 ist zwar scharf und deutlich markiert (vgl. Regressionsgeraden in Abb. 20), dennoch kann das überlagerte Rauschen nur als Artefakt interpretiert werden, da bei den Parallelmessungen anderer Gruppen kein in diesem Umfang verrauschtes Signal festgestellt wurde und zudem der pH-Wert während des gesamten Experiments einen ruhigen Verlauf zeigte. Es mußte daher von einem systematischen Fehler des Systems ausgegangen werden. Das bereits unmittelbar zuvor während der ALKOR-Reise 60-2 beobachtete unruhige Signal konnte durch dieses Experiment im direkten Vergleich mit parallel betriebenen anderen Systemen bestätigt werden.

Die Absolutwerte der Messungen lagen ca. 15 μatm unter dem Mittelwert der Messungen der anderen Arbeitsgruppen und damit weit außerhalb der Standardabweichung dieses Mittelwertes aller Systeme von < 5 μatm (ein offizieller Datenbericht des Workshops liegt noch nicht vor). Da der Meerwasser- $p\text{CO}_2$ während des Experiments beständig höher war als der $p\text{CO}_2$ der Umgebungsluft, mußte von einer kontinuierlichen Kontamination des Meßgases durch Außenluft ausgegangen werden. Diese Beobachtung steht mit den systematischen Abweichungen während der ALKOR-Reise 66-2 im Einklang. Dort wurden bei einem unter dem $p\text{CO}_2$ der Umgebungsluft liegenden Meerwasser- $p\text{CO}_2$ durchweg zu hohe Meßwerte gefunden. Die Zeitkonstante des Equilibrators konnte auch nach diesen Experimenten auf < 2 min geschätzt werden.

Ergebnisse

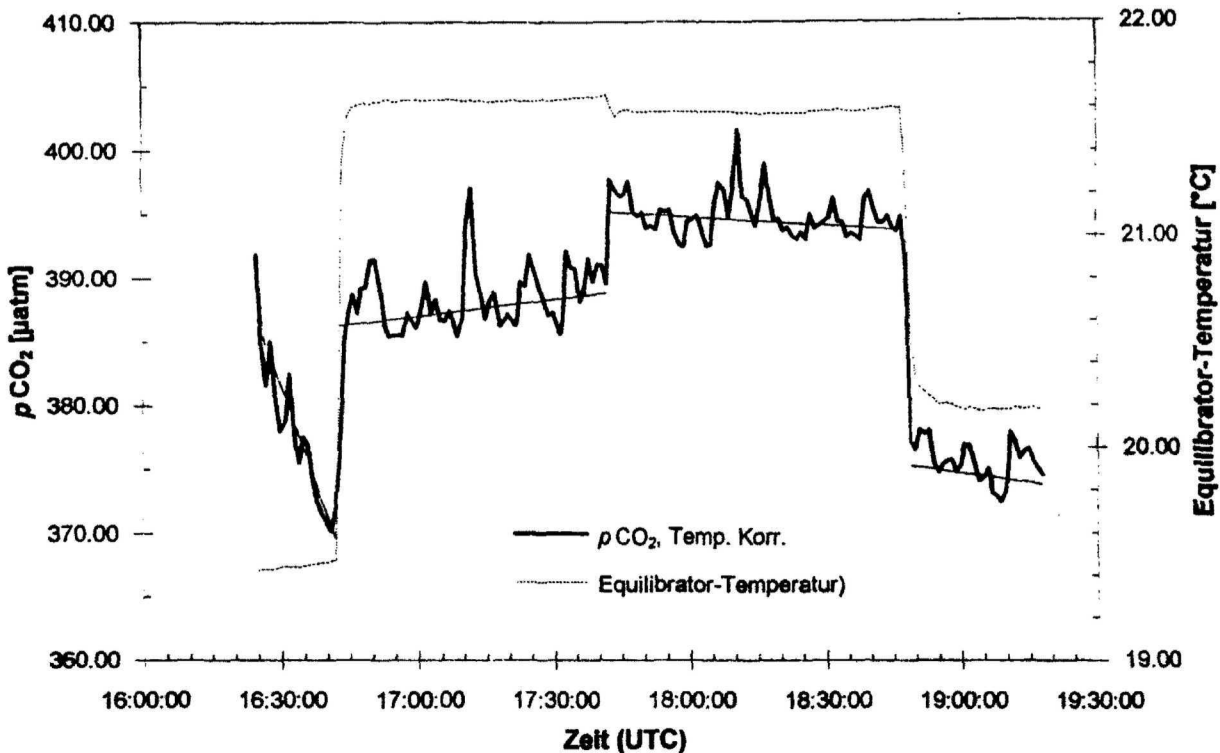


Abb. 20 Ergebnisse des $p\text{CO}_2$ -Workshops (Experiment 4): neben dem Verlauf des $p\text{CO}_2$ und der Equilibratortemperatur ist die lineare Regression der $p\text{CO}_2$ -Messungen für die jeweiligen Reservoirs dargestellt.

4.2.1.3 VALDIVIA-Reise 148-2 (Interkalibrierung auf See)

Als Konsequenz aus dem während der ALKOR-Reise 66-2 sowie der internationalen Interkalibrierung von $p\text{CO}_2$ -Systemen beobachteten systematischen Fehler wurde eine intensive Fehlersuche am System durchgeführt, bei der ein Gasleck im Unterdruckbereich des Meßkreises gefunden wurde, das zu einem kontinuierlichen Einstrom von Raumluft in das System führte. Da das System während der ALKOR-Reise 66-2 in einem Labor betrieben wurde, in dem ein deutlich höherer $p\text{CO}_2$ herrschte, ist die beobachtete positive Abweichung der Meßwerte von den aus C_T und A_T berechneten Werten durch die Kontamination mit Raumluft gut zu erklären. Der zunächst überraschende gegenläufige Trend während der Interkalibrierung in Kalifornien, der sich in zu kleinen $p\text{CO}_2$ -Werten äußerte, wird angesichts der Betriebsbedingungen ebenso verständlich, da das System im Freien betrieben wurde und der Meerwasser- $p\text{CO}_2$ (ca. 410 μatm) deutlich über dem atmosphärischen $p\text{CO}_2$ (ca. 355 μatm) lag. Das Meerwassersignal wurde demzufolge mehr oder minder stark durch Außenluft verdünnt.

Nach der Fehlerbehebung sollte durch eine kleine Interkalibrierung auf See die Vergleichbarkeit des Systems beurteilt werden. Das System wurde

Ergebnisse

zu diesem Zweck während des letzten Fahrtabschnitts der VALDIVIA-Reise 148-2 parallel zu einem ähnlichen $p\text{CO}_2$ -System des Instituts für Ostseeforschung Warnemünde (IOW, H. THOMAS, B. SCHNEIDER) betrieben (KÖRTZINGER *et al.* 1995).

Die Versorgung der Systeme mit einem kontinuierlichen Strom von Oberflächenwasser wurde durch eine Tauchpumpe im hydrographischen Schacht des Forschungsschiffes gewährleistet. Unmittelbar am Ort der Probenahme in ca. 4 m Tiefe war eine T/S -Sonde zur Messung von Temperatur und Salzgehalt installiert. Die Seewasserleitung in die Laborräume wurde zur Minimierung von Temperaturänderungen thermisch isoliert. Die Trennung der Seewasserzuleitungen erfolgte erst unmittelbar vor dem Eintritt in die beiden $p\text{CO}_2$ -Systeme, um unterschiedliche Leitungseffekte auszuschließen. Zur Kalibrierung der Systeme wurden CO_2 /Luft-Standards verwendet, deren CO_2 -Gehalte unmittelbar zuvor am Institut für Umweltphysik der Universität Heidelberg mit hoher Genauigkeit bestimmt worden waren (± 0.3 ppmv).

Das Konzept der beiden Systeme ist weitgehend vergleichbar (Durchflußequilibrator vom Fritten-Typ unter Atmosphärendruck, rezirkulierender Gasstrom, NDIR-Messung ohne Gastrocknung mit LI-6262 Gas Analyzer). Die Aufbereitung der Rohdaten wurde nach einem identischen Verfahren durchgeführt, das folgende Komponenten enthielt: Korrektur der Meßwerte bezüglich Temperatur- und Druckänderung, Verdünnung der Gasphase durch Wasserdampf sowie Druckverbreiterung durch Wasserdampf. Zur Berechnung des $p\text{CO}_2$ wurden einheitlich die Luftdruckdaten des schiffseigenen meteorologischen Sensors verwendet. Die Korrektur der gewonnenen $p\text{CO}_2$ -Daten wurden, basierend auf den Equilibrator- und *in situ*-Temperaturen, nach einer einfachen empirischen Beziehung von TAKAHASHI *et al.* (1993) durchgeführt. Ziel dieser identischen mathematischen Behandlung der Daten war es, etwaige Einflüsse verschiedener Korrekturbeziehungen zu eliminieren.

Während des 21-stündigen Experiments wurde ein Oberflächenchnitt durch die Nordsee von Nordjütland bis in die Elbe gewonnen (vgl. Lage des Transects A-B in Abb. 21).

Die beiden $p\text{CO}_2$ -Datensätze für den Transect A-B sind in Abb. 22 gegen die Zeitachse dargestellt. Diese Auftragung wurde der üblichen Auftragung gegen die geographische Position vorgezogen, um die 1-Min-Mittelwerte äquidistant darstellen zu können. Trotz der zu beobachtenden starken, kleinräumigen Variabilität des $p\text{CO}_2$ zwischen 230 und über 400 μatm (bis über 700 μatm im Elbeästuar) zeigen die beiden $p\text{CO}_2$ -Kurven einen qualitativ und quantitativ nahezu identischen Verlauf. Die zu beobachtenden Abweichungen betragen im Mittel 0.15 μatm (IFM: 310.32 ± 29.59 μatm ; IOW: 310.16 ± 29.79 μatm), was klar dafür spricht, daß zwischen beiden Systemen keine systematische Abweichung besteht. Die Standardabweichung der Differenzen der 1-Min-Mittelwerte liegt bei 1.2 μatm . Neben dem $p\text{CO}_2$ des Oberflächenwassers ist der von beiden Systemen gemessene $p\text{CO}_2$ in der Atmosphäre (Luftleitung vom Peildeck in ca. 10 m Höhe) aufgetragen. Die mittlere

Ergebnisse

Abweichung während der gemeinsamen Meßperiode beträgt $0.40 \mu\text{atm}$ (IFM: $342.24 \pm 0.11 \mu\text{atm}$; IOW: $341.84 \pm 0.35 \mu\text{atm}$).

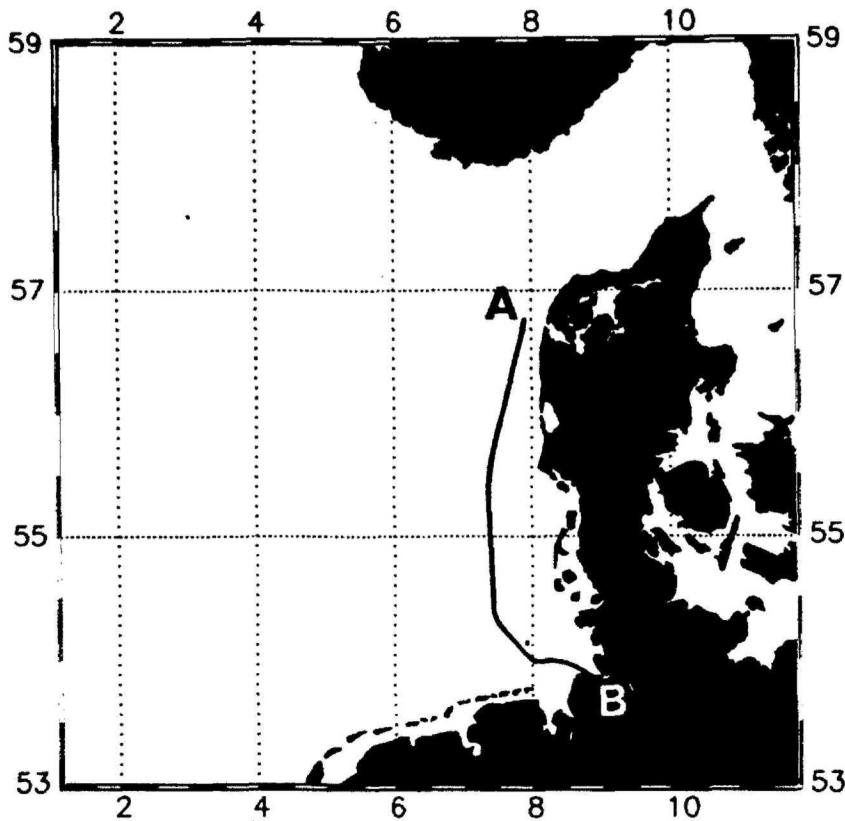


Abb. 21 Lage des Transects A-B des $p\text{CO}_2$ im Oberflächenwasser in der östlichen Nordsee (VALDIVIA-Reise 148-2, September 1994).

Die ausgezeichnete Übereinstimmung bis in die "Feinstruktur" der $p\text{CO}_2$ -Profile ist in Abb. 23 gut zu erkennen. Dargestellt ist ein Ausschnitt von 165 min aus dem über 21 h aufgenommenen Gesamtprofil (vgl. Lage der Vergrößerung in Abb. 22). Die beiden $p\text{CO}_2$ -Kurven weisen in diesem Ausschnitt eine maximale Abweichung von ca. $3 \mu\text{atm}$ auf. Eine genauere Betrachtung der Kurvenverläufe deutet auf ein leicht unterschiedliches Ansprechverhalten der Systeme und damit auf eine unterschiedliche Zeitkonstante der beiden Equilibratortypen hin. So erreicht die Kurve des IFM-Systems durchweg geringfügig größere Maxima und kleinere Minima. Zudem ist die Kurvensteigung während des $p\text{CO}_2$ -Anstiegs (-Abfalls) größer (kleiner). Das IOW-System neigt hingegen dazu, die "Peaks" nicht in gleicher Höhe zu erfassen und das Signal leicht zu nivellieren. Dieser beobachtete Effekt spricht für eine kleinere Zeitkonstante des IFM-Systems und damit für eine sehr effektive Equilibration des Gaststroms.

Ergebnisse

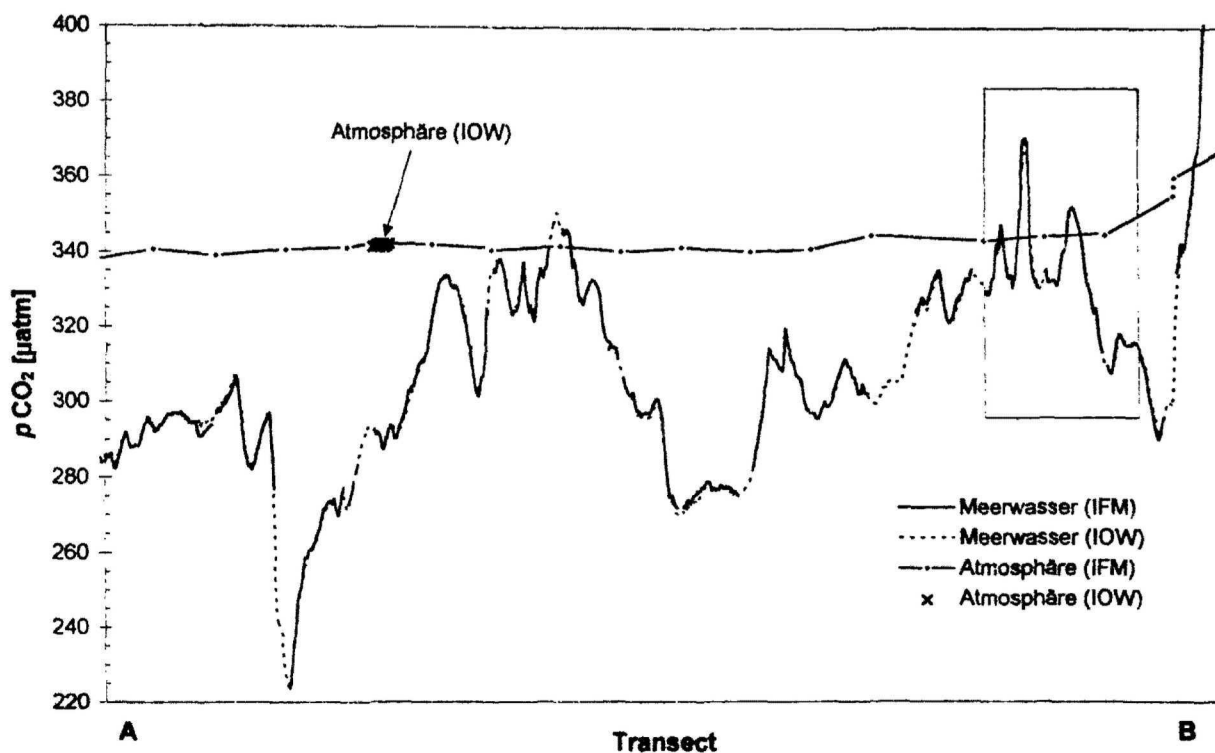


Abb. 22 Superposition der mit dem IFM- und IOW-System auf dem Transect A-B gewonnenen $p\text{CO}_2$ -Profile in Atmosphäre und Meerwasser (VALDIVIA-Reise 148-2). Alle dargestellten Meßwerte sind 1-Min-Mittelwerte.

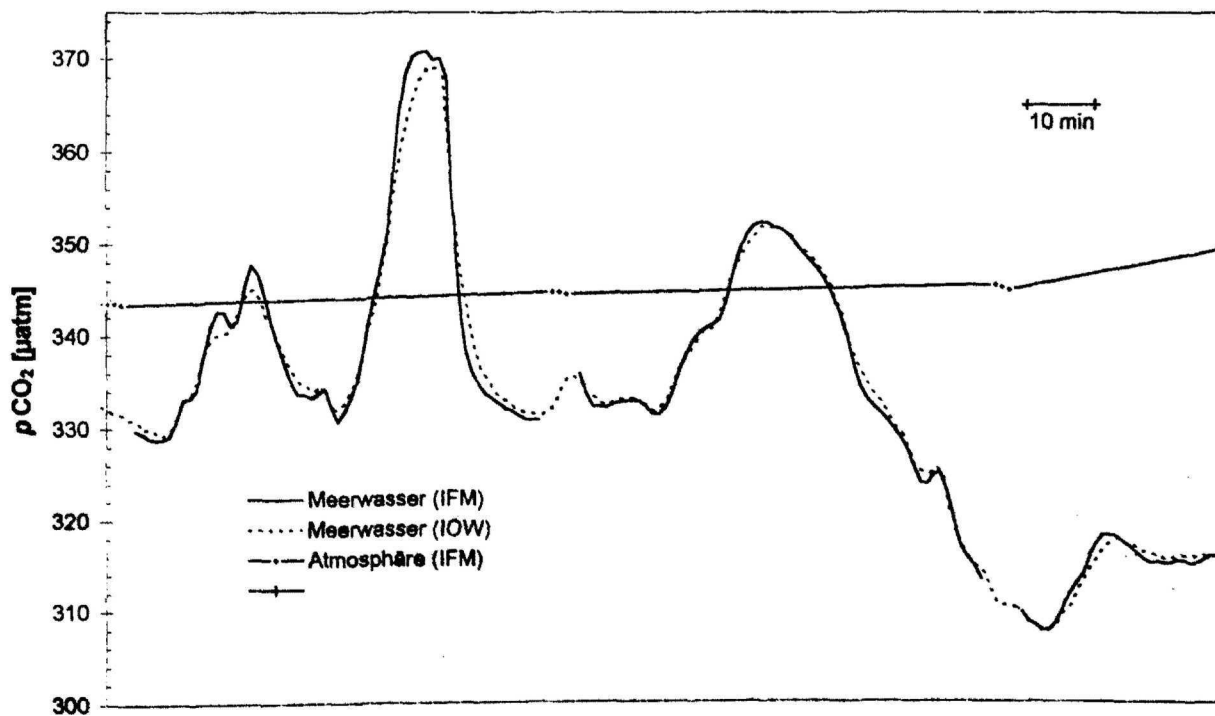


Abb. 23 Ausschnitt von 165 min Dauer mit der "Feinstruktur" der $p\text{CO}_2$ -Kurven (Lage der Vergrößerung entsprechend Kasten in Abb. 22).

Ergebnisse

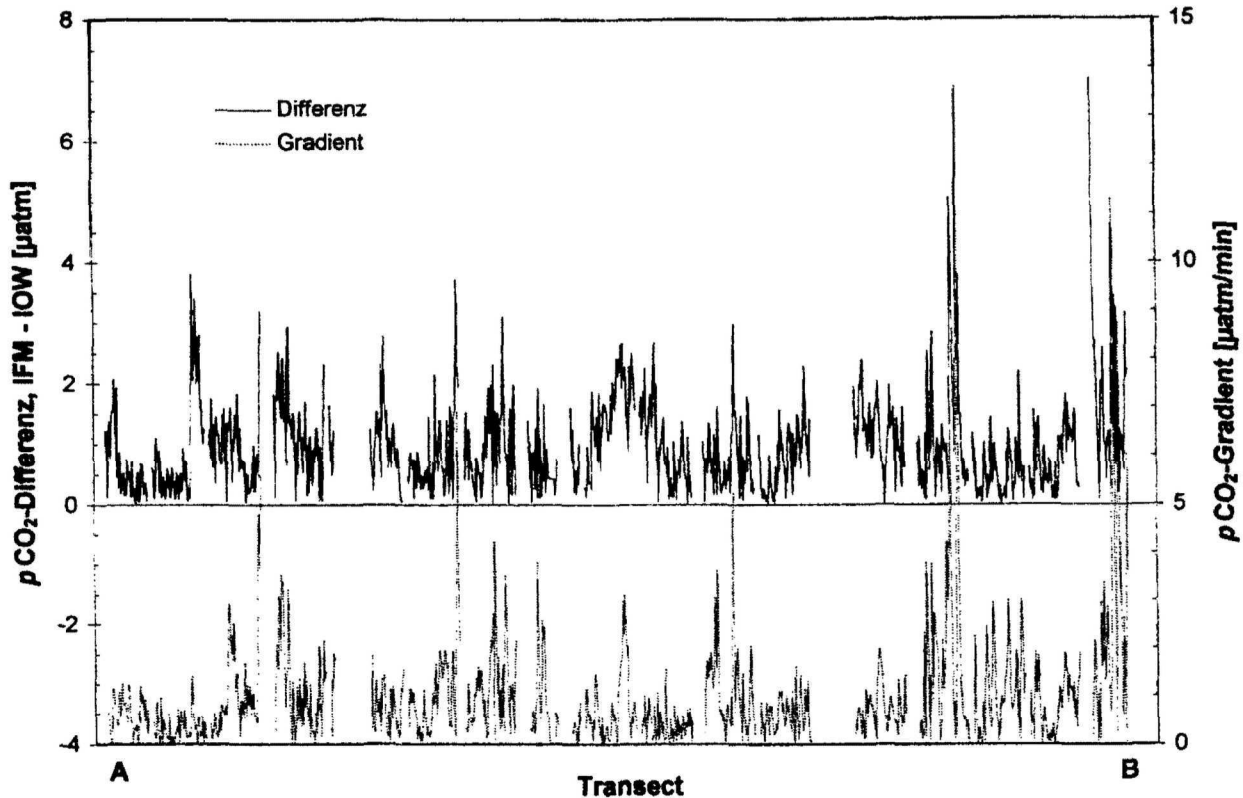


Abb. 24 Überlagerung von absoluter Differenz der 1-Min-Mittelwerte beider $p\text{CO}_2$ -Profile und absolutem $p\text{CO}_2$ -Gradient (berechnet auf IFM-Profil).

Die absolute Differenz der 1-Min-Mittelwerte [$p\text{CO}_2(\text{IFM}) - p\text{CO}_2(\text{IOW})$] in Abb. 24 (obere Kurve) zeigt neben den typischen Abweichungen von 0 bis $\pm 2 \mu\text{atm}$ kurzzeitig Differenzen von bis zu $7 \mu\text{atm}$. Ein Blick auf den ebenfalls dargestellten Gradienten der $p\text{CO}_2$ -Kurve (untere Kurve, in $\mu\text{atm}/\text{min}$, berechnet aus IFM-Datensatz) belegt, daß die kurzzeitig erhöhten Abweichungen meist genau parallel zu sprunghaften Änderungen des $p\text{CO}_2$ auftreten (Gradient bis zu $14 \mu\text{atm}/\text{min}$). Diese Beobachtung stützt die obige Interpretation des unterschiedlichen Ansprechverhaltens der beiden Systeme, da sich leichte Unterschiede in der Zeitkonstante der Equilibratoren am stärksten im Bereich größter $p\text{CO}_2$ -Gradienten bemerkbar machen sollten, während sie bei gleichbleibendem $p\text{CO}_2$ nicht zu identifizieren sind. Ein weiteres Indiz für die Richtigkeit dieser Interpretation kann aus einer Auftragung des nach dem IOW-Profil berechneten gegen den auf der Basis des IFM-Profiles gewonnenen $p\text{CO}_2$ -Gradienten. Es wird eine lineare Beziehung ($R^2=0.74$) mit einer Steigung von 0.80 gefunden. Dieses belegt zum einen die Tatsache einer guten Synchronisation der $p\text{CO}_2$ -Profile und deutet zugleich darauf hin, daß in der Tat die Minima und Maxima des IOW-Profiles weniger stark ausgeprägt sind (80 %). Die beobachtete Standardabweichung der Differenzen der beiden Profile (1-Min-Mittelwerte) von $1.2 \mu\text{atm}$ ist zu einem guten Teil auf dieses unterschiedliche Ansprechverhalten bei gleichzeitig hoher Variabilität des vorgefundenen Meerwasser- $p\text{CO}_2$ zurückzuführen.

Ergebnisse

Später bei beiden Systemen durchgeführte Experimente zur Bestimmung der Systemzeitkonstanten konnten entgegen den beobachteten Unterschieden zwischen den Profilen sogar eine etwas kleinere Zeitkonstante des IOW-Systems belegen. Es besteht dabei jedoch die Vermutung, daß die tatsächliche Zeitkonstante des IOW-Systems während der Interkalibrierung auf See aufgrund möglicherweise nicht identischer Betriebsbedingungen nicht mit der später experimentell bestimmten übereinstimmt.

Es soll an dieser Stelle betont werden, daß die beobachteten geringfügigen Unterschiede vor dem Hintergrund globaler CO₂-Austauschabschätzungen irrelevant sind und erst bei Prozeßstudien mit hoher zeitlicher bzw. räumlicher Auflösung zum Tragen kommen. Das dargestellte Experiment ist eine klarer Beleg für die mögliche hohe Vergleichbarkeit von pCO₂-Daten unterschiedlicher Systeme (vgl. KÖRTZINGER et al. 1995). Zu diesem Zweck ist es jedoch von großer Wichtigkeit, die Fehler bei der Messung der Hilfsparameter (*in-situ*-Temperatur, Luftdruck, CO₂-Gehalt der Standardgase) zu minimieren.

4.2.1.4 Laborexperimente

Zwei größere Laborexperimente wurden mit dem pCO₂-System durchgeführt, um 1.) die Zeitkonstante des Systems zu bestimmen und 2.) die Wirksamkeit der Wasserdampfkorrektur (Stoßverbreiterung) zu kontrollieren. Im folgenden sollen die jeweiligen Versuchsaufbauten und die gewonnenen Ergebnisse kurz dargestellt werden.

Experiment 1: Zur Bestimmung der Zeitkonstante des pCO₂-Systems eignet sich ein Stufenexperiment. Hierbei wird während der Messung eines Wasservolumens mit konstantem pCO₂-Wert p_a^0 und Wassertemperatur T_1 direkt auf ein zweites Wasservolumen mit dem pCO₂-Wert p_w und Temperatur T_2 umgeschaltet. Das System war zuvor mit dem ersten Wasservolumen equilibriert, die Gasphase hatte demzufolge ebenfalls den pCO₂-Wert p_a^0 . Der zeitliche Verlauf der Änderung des aktuellen Meßwerts p_a von p_a^0 bis zum Erreichen des neuen Equilibriums mit dem pCO₂-Wert p_w der Gasphase liefert die Information für die Bestimmung der Zeitkonstante. Unter der Annahme, daß es sich beim Austausch von CO₂ zwischen Gas- und Wasserphase um einen Vorgang 1. Ordnung handelt, läßt sich formulieren (86):

$$\frac{dp_a}{dt} = k(p_w - p_a) \quad (86)$$

- p_a = aktueller pCO₂ der ersten Probe und des equilibrierten Meßgases
- p_w = pCO₂ der zweiten Probe
- $1/k$ = Zeitkonstante der Reaktion

Ergebnisse

Der gemessene p_a läßt sich durch Integration von Gleichung (86) in folgender Weise mit der Konstanten k des Zeitgesetzes 1. Ordnung in Beziehung setzen (87):

$$p_a = p_w + (p_{a^0} - p_w) \cdot e^{-k \cdot t} \quad (87)$$

p_{a^0} = p_{CO_2} der ersten Probe sowie des Meßgases zum Zeitpunkt $t=0$

Durch logarithmische Auftragung der Meßwerte gegen die Zeit (88) kann aus der Steigung ein Wert für k ermittelt werden:

$$-\ln \left(\frac{p_a - p_w}{p_{a^0} - p_w} \right) = k \cdot t \quad (88)$$

Die auf diese Weise ermittelte Zeitkonstante ($1/k$) ist keine reine Equilibratorzeitkonstante, sondern repräsentiert die Trägheit des gesamten p_{CO_2} -Systems. Die beiden Proben wurden jeweils ohne "headspace" in Wassersäcken à 20 L Volumen bereitgestellt. Es konnte auf diese Weise jeglicher CO_2 -Austausch mit der Atmosphäre während der langsamen Entleerung der Behälter verhindert und damit Proben mit konstantem p_{CO_2} ($1\sigma = 0.13-0.30 \mu\text{mol/mol}$) vorgelegt werden. Die gut durchmischten Probenvolumina wurden mit unterschiedlichen Werten von p_{CO_2} ($\Delta p_{CO_2} = 62-171 \mu\text{mol/mol}$) und Wassertemperatur ($\Delta T = 0.35-0.98 \text{ }^\circ\text{C}$, Absolutwerte nahe bei Raumtemperatur) angesetzt. Die Meßwerte wurden während des Experiments in 6s-Abständen abgefragt und als 12s-Mittelwerte (aus je 2 Messungen) gespeichert. Die Wasserflußrate lag in den 3 durchgeführten Versuchsläufen zwischen 1.6 und 2.1 L/min (jeweils ± 0.1), was den normalen Betriebsbedingungen entspricht. Die Zeitachse (in s) der Abb. 25 und 26 ist so gewählt, daß der Nullpunkt am Zeitpunkt der Umschaltung (minus Totzeit des Versuchsaufbaus) liegt, also etwa dem Eintreffen der zweiten Probe am Kolonnenkopf entspricht.

Ergebnisse

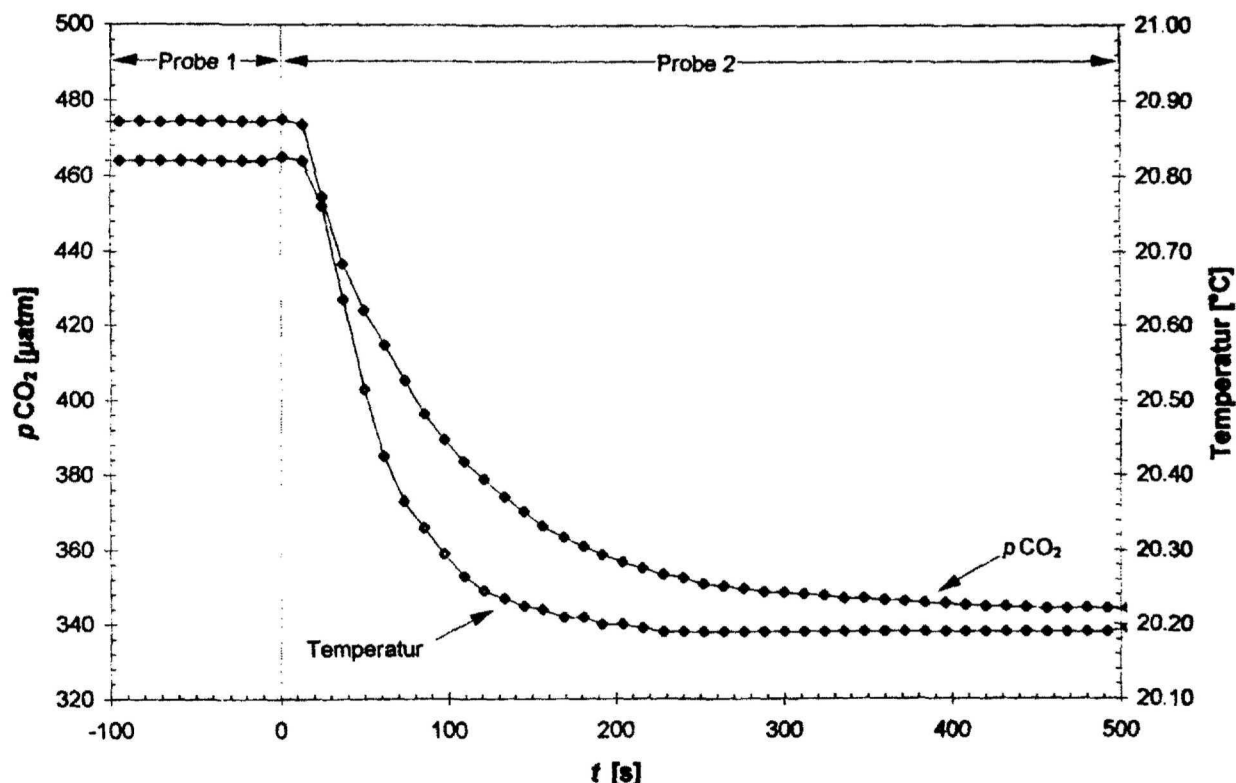


Abb. 25 Auftragung der 12s-Mittelwerte von CO₂-Molenbruch und Wassertemperatur während des Stufenexperiments. Der Nullpunkt der Zeitachse entspricht dem Eintreffen der zweiten Probe am Kolonnenkopf des Equilibrators.

In Abb. 25 sind $p\text{CO}_2$ und T gegen die Experimentzeitachse für einen $p\text{CO}_2$ -Sprung von $130.7 \mu\text{mol/mol}$ und einen Temperatursprung von $0.62 \text{ }^\circ\text{C}$ aufgetragen. Die Temperatur erlaubt unter der Annahme konservativen Verhaltens über die Verfolgung der zeitlichen Änderung eine Aussage über den Austausch der beiden Proben im Equilibrator. Erwartungsgemäß erreicht die Temperatur rascher den stabilen Endwert der zweiten Probe als der $p\text{CO}_2$. Die unterschiedliche Folgegeschwindigkeit ergibt sich aus der Dauer der Meßgasequilibrierung. Abb. 26 stellt die logarithmische Auftragung der Meßwerte entsprechend Gleichung (88) gegen die Zeitachse sowie die Regressionsgeraden für die Temperatur- und $p\text{CO}_2$ -Änderung dar. Die Zeitkonstante ($1/k$) beträgt aufgrund der Berechnungen aus drei Versuchsdurchgängen $75 \text{ s} (\pm 6)$ für $p\text{CO}_2$ und $42 \text{ s} (\pm 4)$ für T . Auf den ersten Blick ungewöhnlich ist die Beobachtung, daß die Temperaturänderung um etwa 10 s gegenüber der $p\text{CO}_2$ -Änderung verzögert eintritt (vgl. Schnittpunkte der Regressionsgeraden mit der Abszisse). Dieser Effekt beruht vermutlich darauf, daß die Temperaturmessung in der Kammer im unteren Teil des Equilibrators erfolgt, während das Meßgas am Kolonnenkopf abgeführt wird und damit bereits früher mit dem Stufensignal in Berührung kommt. Entsprechend der unterschiedlichen Zeitkonstanten für $p\text{CO}_2$ und T ist diese Verzögerung bereits nach ca. 5 s kompensiert (Schnittpunkt der beiden Regressionsgeraden).

Ergebnisse

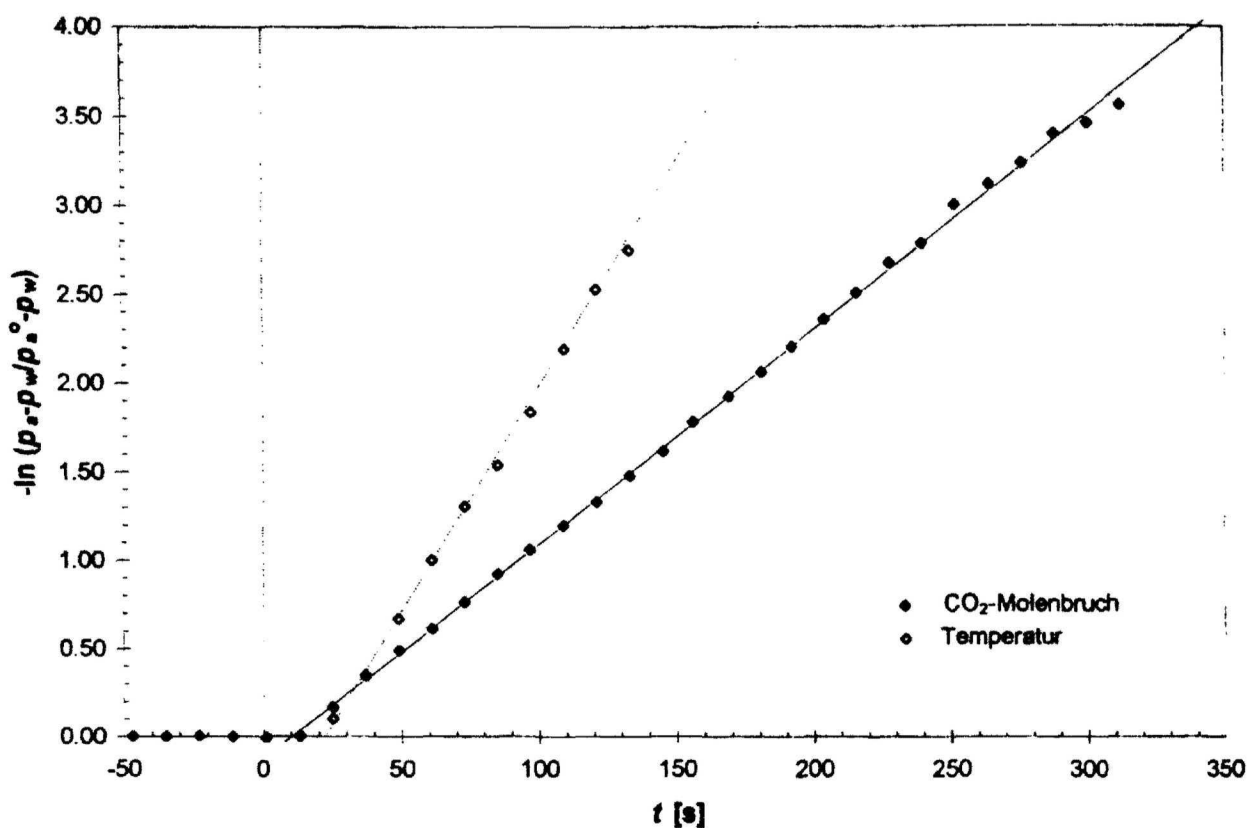


Abb. 26 Auftragung von $-\ln(p_a - p_w / p_a^0 - p_w)$ gegen die Experimentzeitachse (analog für T). Dargestellt sind auch die Regressionsgeraden für die beiden Parameter.

Insgesamt läßt sich feststellen, daß die a-priori Annahme eines Zeitgesetzes 1. Ordnung gerechtfertigt war und das Zeitverhalten des Equibrators bezüglich $p\text{CO}_2$ (und T) sehr gut durch einen exponentiellen Verlauf beschrieben werden kann. Die für typische Betriebsbedingungen und bei unterschiedlich großen Sprüngen bestimmte Zeitkonstante ließ sich durch das Experiment recht genau ermitteln. Das System ist den Experimenten zufolge in der Lage, selbst einem steilen $p\text{CO}_2$ -Gradient rasch zu folgen. Die Differenz zwischen zwei 12s-Mittelwerten lag dabei maximal bei $24 \mu\text{mol/mol}$ ($= 2 \mu\text{mol/mol} \cdot \text{s}$).

Die in der Literatur beschriebenen Systeme weisen Zeitkonstanten zwischen etwa 3 min (COPIN-MONTEGUT 1985, SCHNEIDER *et al.* 1992, WANNINKHOF und THONING 1993) und ≤ 10 min (POISSON *et al.* 1993) auf. Das im Rahmen dieser Arbeit entwickelte $p\text{CO}_2$ -System zeichnet sich demzufolge mit 75 ± 6 s durch eine sehr kleine Zeitkonstante aus und erlaubt damit die Auflösung selbst feinerer $p\text{CO}_2$ -Strukturen im Ozean. Es eignet sich damit auch für die hochauflösende Registrierung des $p\text{CO}_2$ im Rahmen von kleinräumigen Prozeßstudien.

Ergebnisse

Experiment 2: Zur Kontrolle der Korrektur der CO₂-Messung bezüglich des Einflusses von Wasserdampf wurde ein Standardgas sowohl trocken als auch mit unterschiedlichen Wasserdampfpartialdrücken gemessen. Das Standardgas wurde zu diesem Zweck zunächst über eine trockene, später über die mit entionisiertem Wasser gefüllte Gaswaschflasche (mit Fritte) in den Meßkreis des pCO₂-Systems eingeleitet. Das NDIR-Gerät wurde mit Hilfe des trockenen Standardgases zu Beginn des Experiments kalibriert. Die Gaswaschflasche wurde mit Hilfe eines Wasserbades stufenweise auf ca. 11, 14 und 17 °C thermostatisiert.

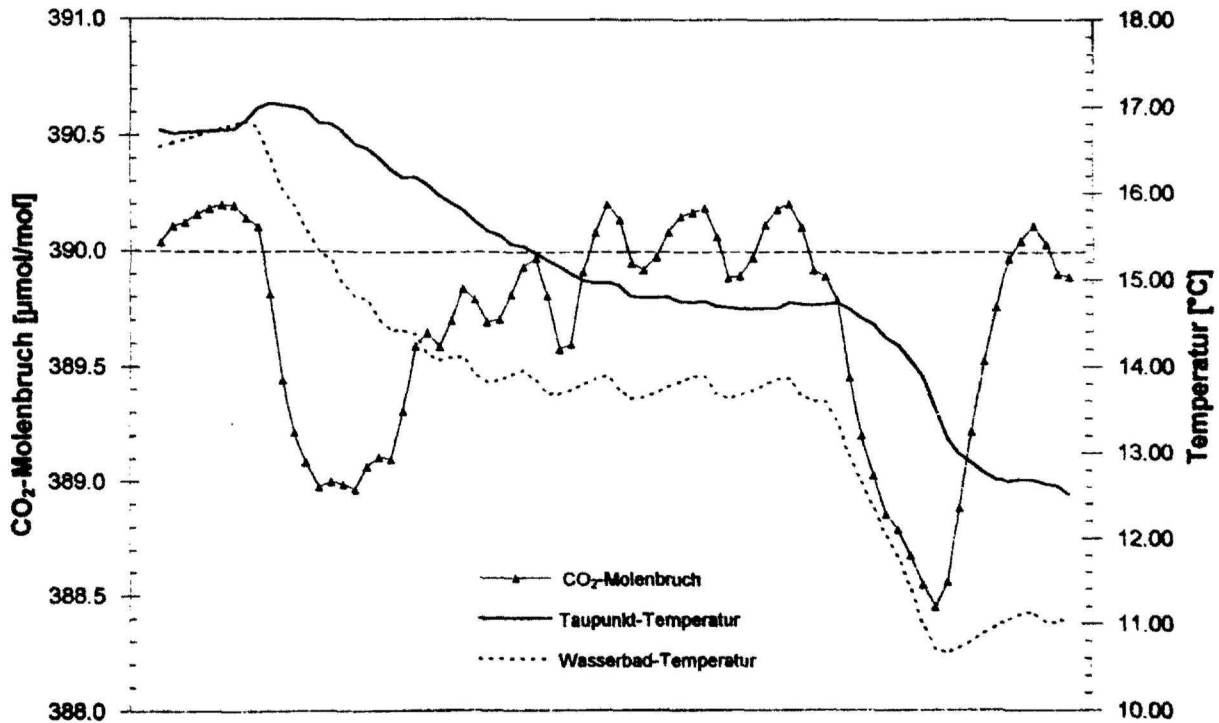


Abb. 27 CO₂-Molenbruch, Taupunkttemperatur und Wasserbadtemperatur (jeweils 1-Min-Mittelwerte) während der Feuchtmessung eines Standardgases, aufgetragen gegen die Zeit. Die gestrichelte Linie entspricht dem CO₂-Molenbruch des Kalibriergases.

Die gemessenen CO₂-Gehalte (1-Min-Mittelwerte) sind in Abb. 27 zusammen mit der Wasserbadtemperatur und der gemessenen Taupunkttemperatur des Meßgases gegen die Zeitachse aufgetragen. Die gestrichelte Linie markiert die Konzentration des Standardgases, mit dem das System unmittelbar zuvor (trocken) kalibriert worden war. Nach dem Abfallen der Wasserbadtemperatur wird ein deutlich zu kleiner CO₂-Gehalt von ca. 389 $\mu\text{mol/mol}$ gemessen, der nach Erreichen einer nahezu stabilen neuen Temperatur von 14 °C wieder den korrekten Meßwert von etwa 390 $\mu\text{mol/mol}$ erreicht. In diesem trägen Verhalten äußert sich eine Unzulänglichkeit des Experiments, die darin besteht, daß das erhebliche Wasservolumen in der Gaswaschflasche (ca. 500 mL) bei Temperaturänderungen ständig neu equilibriert

Ergebnisse

werden muß. So werden bei Temperaturerniedrigung aufgrund der hohen Wasserlöslichkeit merkliche Mengen an CO_2 gelöst, die dem Standardgas entnommen werden. Erst wenn die Temperatur stabil und das Gleichgewicht erreicht ist, verändert das Standardgas nicht mehr seinen CO_2 -Gehalt. Selbst die leichten Temperaturoszillationen bei ca. 14°C bilden sich im gemessenen CO_2 -Gehalt in der erwarteten Richtung ab. Die oszillierenden Meßwerte sind daher auf den unperfekten Versuchsaufbau zurückzuführen. Die Abweichung der Messung vom wahren Wert lag in diesem Experiment bei wenigen Zehntel $\mu\text{mol/mol}$, wie ein Ausschnitt der stabilen Meßphasen in Abb. 28 zeigt.

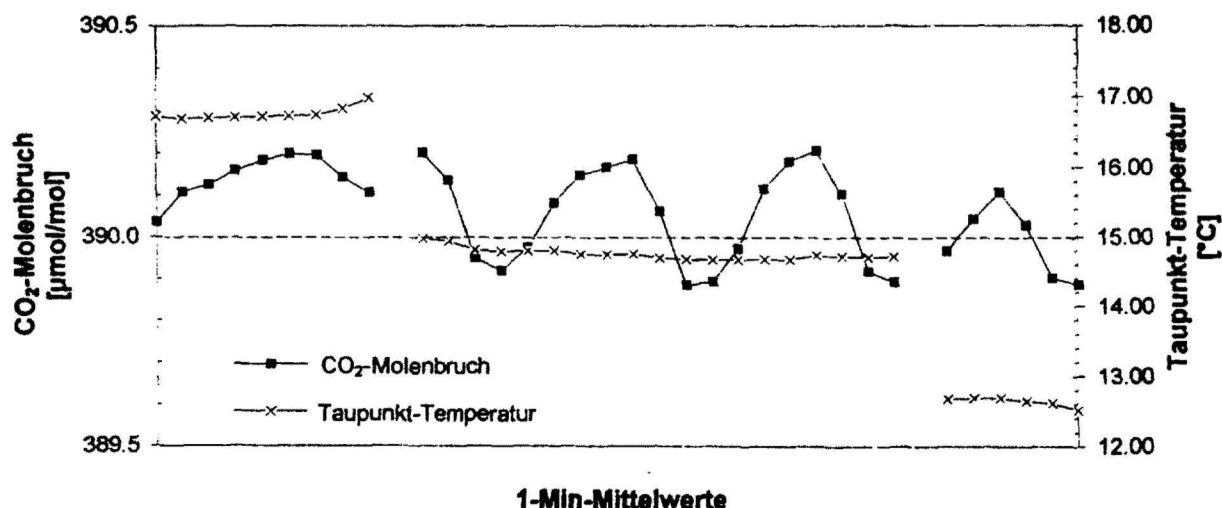


Abb. 28 Meßphasen des Experiments zur Feuchtmessung eines Standardgases bei drei hinreichend stabilen Wasserbadtemperaturen. Die Oszillation des CO_2 -Molenbruchs ist auf die oszillierende Wasserbadtemperatur (Regelkreis) zurückzuführen.

Die Ergebnisse des Experiments belegen, daß die beschriebenen Korrekturfunktionen des NDIR-Gerätes greifen und eine genaue CO_2 -Messung auch in feuchter Luft erlauben. Die vom Hersteller angegebene Genauigkeit von $\leq \pm 1$ ppmv wird (unter Zuhilfenahme der auf der Basis von Standardmessungen aufgestellten Korrekturfunktion, vgl. Abb. 18) auch bei Feuchtmessung erreicht. Die Genauigkeit liegt nach den durchgeführten Experimenten und bei Anwendung des eigenen Korrekturfaktors für einen Bereich von etwa ± 50 ppmv um den CO_2 -Gehalt des verwendeten Kalibriergases bei ± 0.5 ppmv.

4.2.2 C_T -Bestimmung (SOMMA-System)

Eine Reihe von Laborexperimenten wurde durchgeführt, um die für eine hochwertige Analytik kritischen Parameter und Betriebsarten zu identifizieren. Die Standardbedingungen und -routinen für den Betrieb des SOMMA-Systems wurden nach Maßgabe dieser experimentellen Ergebnisse bestimmt. Sie sollen im folgenden kurz skizziert werden.

4.2.2.1 Wahl des Trägergases

International kommen drei verschiedene Trägergase zum Einsatz. Neben dem als Standardträgergas empfohlenen hochreinen Stickstoff stehen Helium und CO_2 -freie Luft zur Diskussion. Letzteres Trägergas ist vor allem im Zusammenhang mit einem Trägergasgenerator interessant, der es aus Umgebungsluft durch Entfernung von CO_2 , H_2O und flüchtigen Verunreinigungen generiert und damit das System von einer Versorgung mittels Gasflaschen unabhängig macht. Da ein solches Gerät nicht zur Verfügung stand, wurden lediglich zwischen N_2 und He Vergleichsmessungen durchgeführt. Die gelegentlich berichteten geringeren Blankwerte bei der Verwendung von He (SOMMA 1993) konnten nur in begrenztem Umfang nachvollzogen werden. Die trotz der gründlichen Nachreinigung der Gase mit CO_2 -Adsorbens und Trockenmittel zu beobachtenden unterschiedlichen Blankwerte sind vermutlich nicht dem CO_2 zuzuschreiben, sondern auf Spuren von Verunreinigungen zurückzuführen, die einen sauren Charakter haben und beim coulometrischen Verfahren analog CO_2 titriert werden. Die Ergebnisse geben keinerlei Anlaß, von dem Standardbetrieb mit Stickstoff als Trägergas abzuweichen.

4.2.2.2 Wahl des "Headspace"-Gases

Die Wahl des "Headspace"-Gases erhält erst vor dem Hintergrund von Mehrfachmessungen aus einer Probenflasche Relevanz. In diesem Fall ist es - wie bereits dargestellt - unumgänglich, das "Headspace"-Gas dem $p\text{CO}_2$ der Probe in etwa anzupassen, da während der Verweilzeit der teilentleerten Probenflasche unter dem Druck des "Headspace"-Gases andernfalls ein meßbarer Netto-Austausch von CO_2 und somit eine Veränderung des C_T -Werts erfolgt. Der Aufwand für derartige Messungen (mindestens drei verschiedene "Headspace"-Gase für volle Tiefenprofile) steht meines Erachtens in keinem vernünftigen Verhältnis zum Nutzen der gewonnenen Informationen, da die Vergleichbarkeit der Messungen aus einer Probenflasche von der Anpassung des "Headspace"-Gases abhängt und für jede Mehrfachprobe verifiziert werden muß. Die durchgeführten Experimente belegen deutlich den Einfluß des "Headspace"-Gases. Sie zeigen ebenso, daß die erste C_T -Bestimmung aus einer Probenflasche - offenbar aufgrund des sehr kurzen Kontaktes zum "Head-

Ergebnisse

space"-Gas bei gleichzeitig kleiner Kontaktfläche - durch das "Headspace"-Gas (auch N₂) nicht beeinflusst wird.

Aus den dargelegten Gründen wurden prinzipiell keine Mehrfachmessungen aus einer Probenflasche durchgeführt. Die Qualitätskontrolle erfolgte statt dessen durch die Messung von parallel genommenen Doppelproben, bei der zudem über den analytischen Prozeß hinaus auch die Reproduzierbarkeit der Probennahme einbezogen wird. Die Reproduzierbarkeit zwischen Mehrfachproben lag während der *METEOR*-Reise 30-2 auf See bei etwa 0.5 µmol/kg. Es kam hochreines N₂ (99.999 %) als "Headspace"-Gas zum Einsatz.

4.2.2.3 Zellkonditionierung und -lebensdauer

Die "Lebensgeschichte" einer coulometrischen Zelllösung kann aufgrund der Experimente und Erfahrungen wie folgt umrissen werden: Bis zu einer Gesamtmenge an titriertem Kohlenstoff von ca. 2 mg C (TCT - "total carbon titrated") wird in der Regel ein unruhiger und relativ hoher Blank ($\geq 0.1 \mu\text{g C/min}$) beobachtet. Während dieser Phase wird die Zelle daher mit 2-3 Meerwasserproben ("junk samples") vorkonditioniert, bis ein ruhiger Blankwert erreicht wird. Das Ende des "Zellebens" kündigt sich spätestens durch eine leichte Trübung und/oder Verfärbung der Lösung ins Grünliche bzw. durch deutlich zunehmende Blankwerte an. Um unter Normalbedingungen diesen kritischen Bereich einer Zelle zu meiden, wurde grundsätzlich nach ca. 24 h bzw. 40 mg TCT eine neue Zelllösung angesetzt (vgl. Kap. 4.2.2.7).

4.2.2.4 Einfluß von Fremdlicht auf die Coulometrie

Durch unterschiedliche Fremdlichtbedingungen sollte der Einfluß von Fremdlicht auf die Coulometrie ermittelt werden. Hierzu wurden Messungen von Mehrfachproben bei a) Verdunkelung der Zelle, b) normalem, diffusem Raumlicht und c) direkter Beleuchtung (Schreibtischlampe) durchgeführt.

Eine meßbare Störwirkung konnte lediglich bei direkter Einstrahlung in die Zelle beobachtet werden. Zwischen abgedunkelter Zelle und diffusem Raumlicht bestand kein signifikanter Unterschied. Diesen Ergebnissen wurde dadurch Rechnung getragen, daß das System stets weder durch Leuchtquellen noch durch Sonneneinstrahlung direkt einflußbar aufgestellt wurde.

4.2.2.5 Referenzmaterialien

An der Scripps Institution of Oceanography wurde von A. Dickson im Auftrag des U.S. Department of Energy (DOE) ein Verfahren zur Gewinnung eines zertifizierten Referenzmaterials (CRM - "Dickson water") entwickelt. Es beruht auf Mehrfachfiltration, UV-Sterilisierung und Vergiftung mit Quecksilberchlorid (HgCl_2) von küstennahem Oberflächenwasser aus dem Pazifik. Dieses wird mit definiertem "Headspace" gasdicht in DURAN®-Glasflaschen abgefüllt. Der C_T -Gehalt eines jeden "batch" wird nach Messung mit einem hochgenauen, manometrischen Referenzverfahren im Labor von C.D. Keeling zertifiziert und zusammen mit dem Salzgehalt und Nährstoffkonzentrationen für jede Flasche angegeben (vgl. DICKSON 1990). Das Referenzmaterial steht international im Rahmen von JGOFS- und WOCE-Aktivitäten zur Verfügung.

Während der *METEOR*-Reise 30-2 wurden etwa 70 CRM-Flaschen des batches Nr. 22 gemessen. Die Standardabweichung aller Messungen liegt bei $1.51 \mu\text{mol/kg}$. Dieser Wert ist etwa doppelt so groß wie die für den zertifizierten Wert dieses batches angegebene Standardabweichung ($1995.19 \pm 0.71 \mu\text{mol/kg}$, $n = 13$). Die Standardabweichung wurde stark durch einige CRM-Läufe geprägt, bei denen offenkundig eine gewisse Instabilität des Systems zu beobachten war. Wird dieser etwa 14 CRM-Flaschen umfassende Zeitraum nicht berücksichtigt, so liegt die Standardabweichung mit $0.98 \mu\text{mol/kg}$ deutlich niedriger und nur geringfügig über der Standardabweichung des zertifizierten C_T -Werts. Da in der zweiten Hälfte der Reise Probleme mit der Gaskalibrierung des Systems auftraten, wurde die Kalibrierung mit Hilfe des Referenzmaterials ohne Einbußen in der erzielten Genauigkeit durchgeführt.

4.2.2.6 Optimale Meßroutine

Aus den dargestellten Ergebnissen wurde in Übereinstimmung mit den Empfehlungen des SOMMA-Workshops (SOMMA 1993) die folgende Meßroutine festgelegt (Abb. 29). Die Beurteilung der Güte des Blanks ($\leq 0.05 \mu\text{g C/min}$) sowie der Übereinstimmung der beiden Gasschleifen einer Kalibrierung (Abweichung $\leq 0.15 \%$) ist ein fester Bestandteil der Steuer-Software des SOMMA-Systems. Bei Nichteinhaltung der Toleranzen wird die betreffende Bestimmung automatisch wiederholt.

Ergebnisse

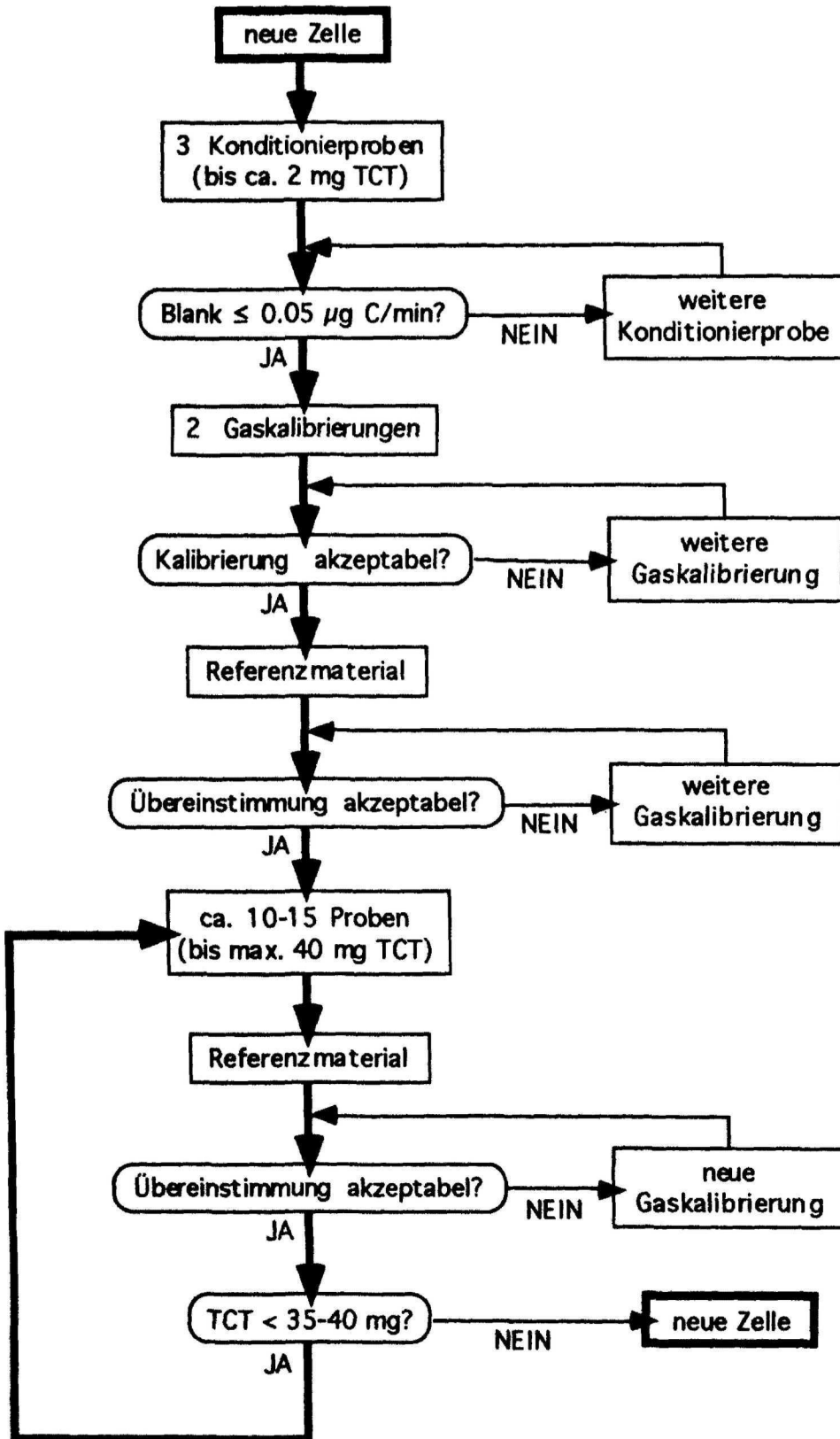


Abb. 29 Fließschema der Meßroutine mit dem SOMMA-System zur Bestimmung des Gesamtkarbonatgehalts.

4.3 Ergebnisse der $p\text{CO}_2$ -Messungen

Entlang des Schiffsurses der *METEOR*-Reise 30-2 im Nordatlantik (Abb. 29) wurden von der Deutschen Bucht bis vor St. John's/Neufundland Messungen des $p\text{CO}_2$ in Oberflächenwasser und Atmosphäre durchgeführt. Die in Form von 1-Min- bzw. 2-Min-Mittelwerten aufgezeichneten Messungen ergeben einen Datensatz mit ca. 7000 Datenpunkten für den Meerwasserpartialdruck über eine Distanz von etwa 2300 sm. Die damit erreichte mittlere räumliche Auflösung liegt in der Größenordnung von 600 m. Für die über den gesamten Zeitraum regelmäßig durchgeführten Messungen des atmosphärischen $p\text{CO}_2$ liegen etwa 700 Einzelwerte vor.

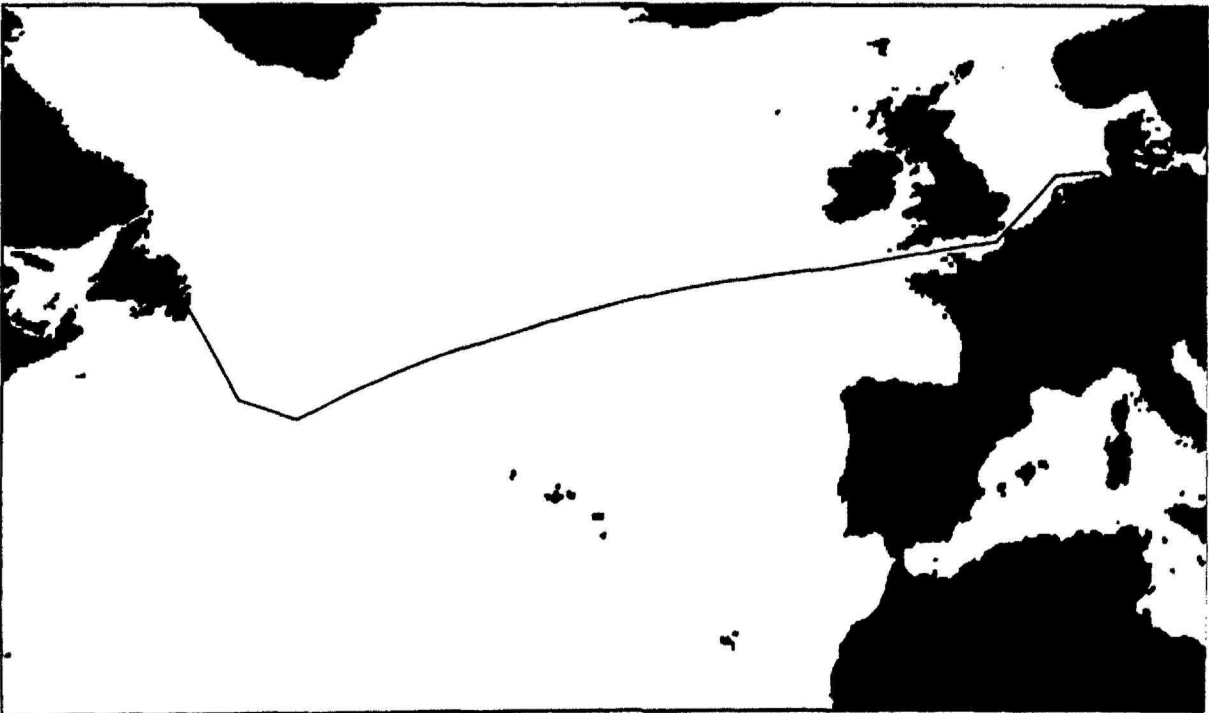


Abb. 30 Fahrtroute der *METEOR*-Reise 30-2 von Hamburg nach St. John's, Neufundland/Kanada (Oktober/November 1994).

Um der Datenfülle gerecht zu werden, wurde der Datensatz in 2 Teilprofile über jeweils ca. 30 Längengrade zwischen 8°O und 20°W bzw. 20°W und 52°W aufgeteilt. Die entsprechenden Darstellungen (Abb. 31 und 32) enthalten jeweils die $p\text{CO}_2$ -Daten für Oberflächenwasser und Atmosphäre (jeweils auf 100 % Luftfeuchtigkeit bei der betreffenden Temperatur korrigiert) sowie die Thermosalinographendaten für *in-situ* Wassertemperatur (SST) und Salzgehalt. Um den Einfluß der Temperatur auf den $p\text{CO}_2$ zu eliminieren und auf diese Weise den Einfluß anderer steuernder Faktoren hervorzuheben, wurde der gemessene Meerwasser- $p\text{CO}_2$ zusätzlich auf eine Temperatur von 20°C

Ergebnisse

normiert. Diese Temperatur wurde willkürlich gewählt, da die normierten $p\text{CO}_2$ -Werte nur relativ zueinander diskutiert werden. Sie liegt im oberen Bereich der beobachteten Temperaturspanne.

Im Bereich des gesamten Nordatlantiks wurde zwischen den Schelfen des europäischen (Ausgang Ärmelkanal) und nordamerikanischen Kontinents (Grand Banks vor Neufundland) eine vergleichsweise geringe Variabilität des Meerwasser- $p\text{CO}_2$ beobachtet. Dieser lag durchweg etwa zwischen 310 und 335 μatm mit einem Mittelwert von etwa 320.7 μatm . Unmittelbar an den Schelfkanten kam es zu einem rapiden Anstieg des $p\text{CO}_2$ im Meerwasser, der auf beiden Seiten des Atlantiks zu Maximalwerten von 410-430 μatm führte. Der Übergang von dem ozeanisch geprägten ruhigen $p\text{CO}_2$ -Niveau um 320 μatm zu den sehr viel variableren Verhältnissen auf den Schelfen erfolgte abrupt und kann recht genau an den Schelfrändern lokalisiert werden.

Insbesondere im Ärmelkanal zeigte der $p\text{CO}_2$ deutlich erhöhte und recht variable Werte (360-430 μatm). Die Nordsee war demgegenüber durch ein $p\text{CO}_2$ -Niveau (ca. 340 μatm) gekennzeichnet, das der vorgefundenen Situation im offenen Ozean stärker entsprach. Unmittelbar vor dem Erreichen der Grand Banks vor Neufundland zeigte der $p\text{CO}_2$ im Meerwasser einen deutlichen Abfall auf Werte von 300 μatm , der mit dem Auftreten des Labradorstroms mit deutlich reduzierter Oberflächentemperatur (9-10°C) und einem niedrigen Salzgehalt von 32 zusammenfällt. Auf dem Schelf wird in einer eingeschobenen wärmeren Wassermasse (ca. 18°C) ein markanter Peak des $p\text{CO}_2$ beobachtet.

Verfolgt man die Westwärtsbewegung des Wassers im Nordatlantischen Strom zwischen 46° und 10°W, so ergibt sich neben einer Abnahme der Oberflächentemperatur (von 22°C auf 15°C) und des Salzgehalts eine Zunahme des auf 20°C normierten $p\text{CO}_2$ um etwa 100 μatm . Die durch die Abkühlung (und den fallenden Salzgehalt) hervorgerufene Abnahme des $p\text{CO}_2$ (Zunahme der Löslichkeit von CO_2) wird somit mehr als kompensiert durch den Eintrag von CO_2 aus der Luft. Diese Beobachtung deutet darauf hin, daß die Austauschbedingungen einen nicht unerheblichen Eintrag von CO_2 ermöglichen (s.u.).

Auf eine Besonderheit, die sich sowohl im Oberflächenwasser als auch in den Tiefenprofilen in den oberen 500 m der Wassersäule zeigt, sei bereits hier hingewiesen. Etwa bei 42°W (Station 483) kann eine von Norden her an der Oberfläche eingeschobene Wassermasse (SAW) an Temperatur und Salzgehalt identifiziert werden. Interessanterweise spiegelt sich dieses praktisch nicht im $p\text{CO}_2$ wider, der in diesem Bereich unverändert bei Werten von knapp unter 320 μatm liegt. Der auf 20°C normierte $p\text{CO}_2$ ist folgerichtig durch eine Erhöhung um etwa 80 μatm gekennzeichnet, was die unterschiedliche Bildungsgeschichte dieses Oberflächenwassers belegt.

Ergebnisse

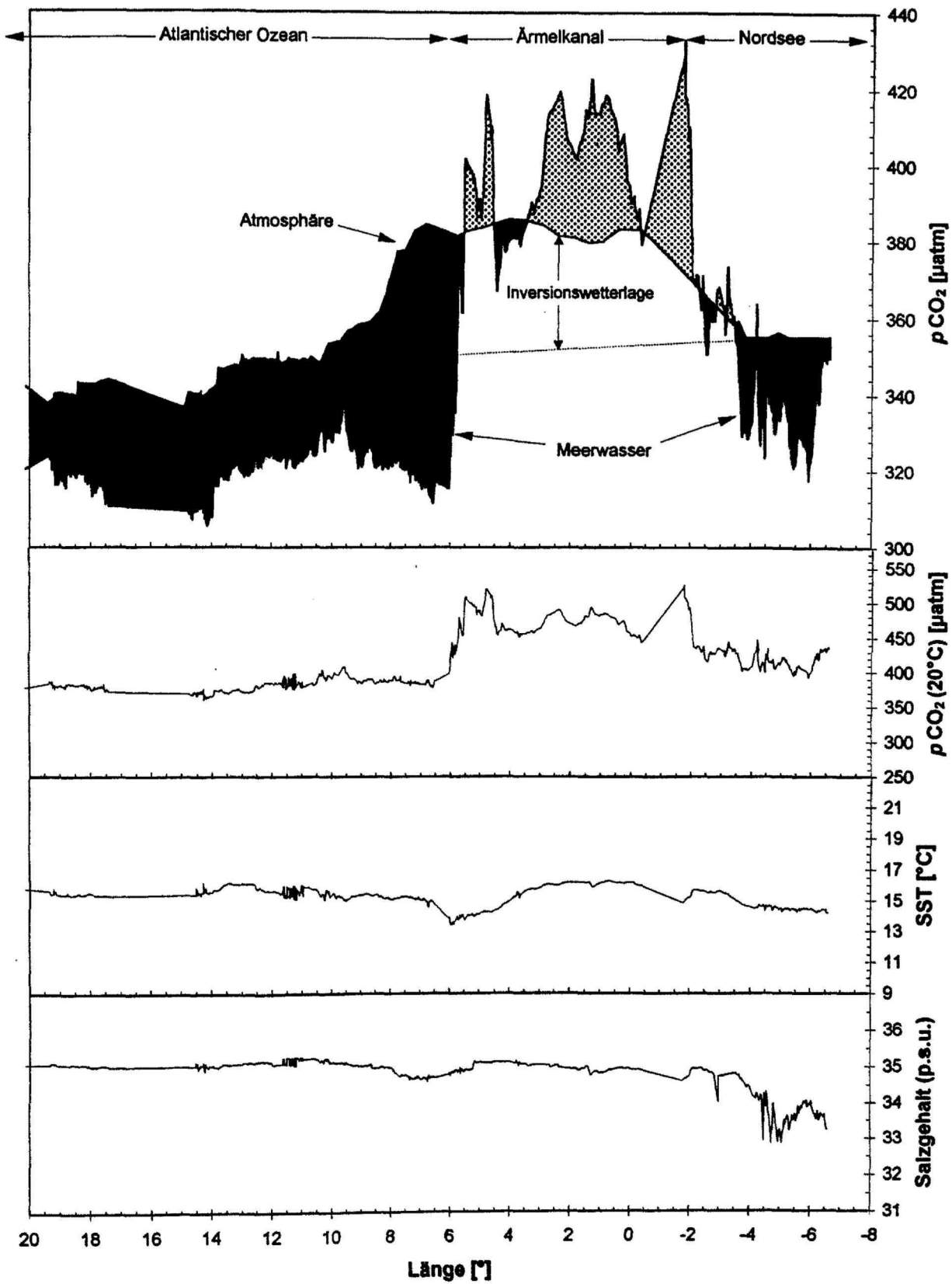


Abb. 31 Horizontalprofile von $p\text{CO}_2$ in Oberflächenwasser und Atmosphäre, auf 20°C normiertem $p\text{CO}_2$ im Oberflächenwasser, Oberflächenwassertemperatur (SST) sowie Salzgehalt zwischen 8°O und 20°W (METEOR-Reise 30-2).

Ergebnisse

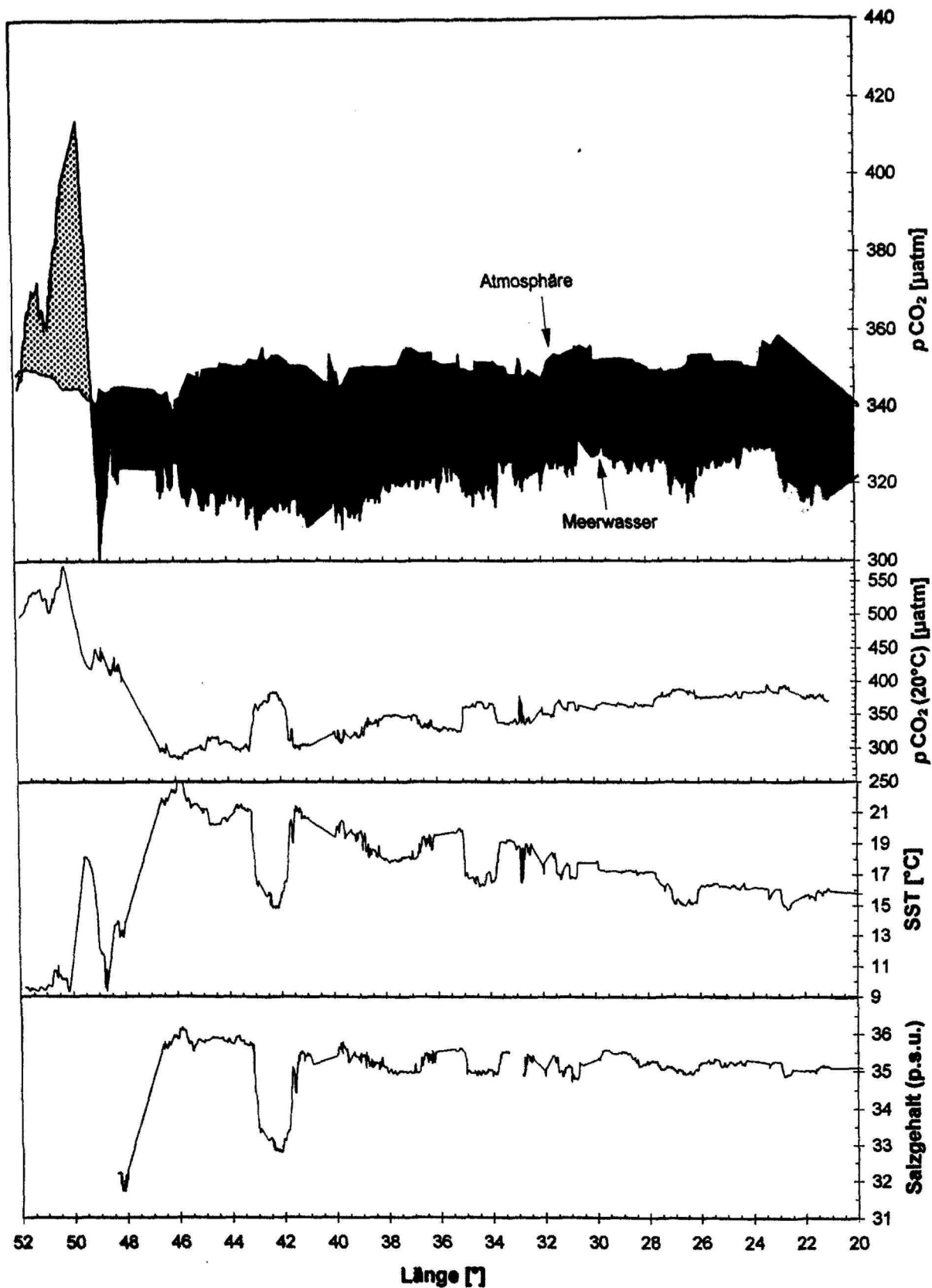


Abb. 32 Horizontalprofil des $p\text{CO}_2$ in Oberflächenwasser und Atmosphäre, auf 20°C normiertem $p\text{CO}_2$ im Oberflächenwasser, Oberflächenwassertemperatur (SST) sowie Salzgehalt zwischen 20°W und 52°W (METEOR-Reise 30-2).

Ergebnisse

Bei den atmosphärischen CO₂-Gehalten ist im Verlauf der Reise eine Zunahme von 354 ppmv am 15. Oktober auf 358 ppmv am 10. November festzustellen. Diese Erhöhung von 0.16 ppmv/d steht in Einklang mit einem jahreszeitgleichen Anstieg von im Mittel 0.13 ppmv/d auf Sable Island im westlichen Nordatlantik (40°N, 60°W südlich von Nova Scotia, HIGUCHI *et al.* 1995). Auch die beobachtete Variabilität von bis zu 8 ppmv entspricht den für Sable Island beschriebenen Werten. Kurzzeitige, sprunghafte Änderungen des CO₂-Gehaltes traten insbesondere beim Durchzug von atmosphärischen Frontensystemen auf.

Die Anomalie des atmosphärischen CO₂-Gehalts im Ausgang des Ärmelkanals (Abb. 31) kann durch eine sehr ausgeprägte Inversionswetterlage mit extremen Hochdruckbedingungen (bis 1035 mbar maximal) über Nord-europa erklärt werden. Der außergewöhnlich hohe CO₂-Gehalt spiegelt die durch die Temperaturinversion entstandene "Käseglockensituation" wider. Dabei reichern sich durch die reduzierte Höhendurchmischung vermutlich vorwiegend aus Nordwesteuropa stammende CO₂-Emissionen in einem vergleichsweise geringen Luftvolumen an. Die gefundenen CO₂-Gehalte liegen um mehr als 30 ppmv über den zu dieser Jahreszeit in unkontaminierter Luft vor dem Ärmelkanal gemessenen Werten. Mit dem Durchgang eines Frontensystems und dem parallelen Fall des Luftdrucks wurde das für die Jahreszeit und geographische Breite typische CO₂-Niveau von etwa 354 ppmv wieder etabliert.

In Abb. 31 und 32 wurde versucht, Größe und Vorzeichen der sich ergebenden Partialdruckdifferenz zwischen Meerwasser und Atmosphäre - der treibenden Kraft für den Nettoaustausch von CO₂ - aus Gründen der Anschaulichkeit hervorzuheben. So sind negative $\Delta p\text{CO}_2$ -Werte ($p\text{CO}_2(\text{Meerwasser}) - p\text{CO}_2(\text{Atmosphäre})$) schwarz unterlegt, während Bereiche mit positivem $\Delta p\text{CO}_2$ punktiert dargestellt sind. Die schwarzen Flächen sind dementsprechend Bereiche, in denen ein Nettoeintrag von CO₂ in das Oberflächenwasser stattfindet (ozeanische CO₂-Senke), während es in den punktierten Bereichen zu einer Ausgasung von CO₂ kommt (ozeanische CO₂-Quelle). Die räumliche Verteilung der Quellen- und Senkenbereiche folgt einem klaren Muster, das überwiegend durch die Variabilität des Meerwasser- $p\text{CO}_2$ geprägt ist. Für den gesamten Nordatlantik ergibt sich zwischen den Schelfen entlang des Horizontalprofils eine mittlere Partialdruckdifferenz von $-28.5 \mu\text{atm}$ (Standardabweichung $\pm 3.6 \mu\text{atm}$). Die Situation auf den Schelfen ist erheblich variabler. Im allgemeinen liegen (trotz Inversionswetterlage) Bedingungen vor, die zum Ausgasen von CO₂ aus dem Meerwasser führen. Die Partialdruckdifferenz beträgt dabei bis zu $80 \mu\text{atm}$.

Um die Einflußgrößen des $p\text{CO}_2$ zu separieren, wurde der $p\text{CO}_2$ u.a. gegen die Oberflächentemperatur (SST) aufgetragen (Abb. 33). Für Daten aus dem offenen Ozean wird praktisch keine Korrelation mit der Temperatur gefunden. Der $p\text{CO}_2$ zeigt sich vielmehr über einen Bereich von mehr als 10°C praktisch unabhängig von der Temperatur. Lediglich zwischen 21 und 24°C deutet sich eine schwache Korrelation an, die bei etwa 1.8 %/°C und somit erheblich unter dem theoretischen Wert von etwa 4 %/°C liegt. Eine in Abb. 34

Ergebnisse

hervorgehobene sprunghafte Änderung des $p\text{CO}_2$ im Bereich der Front zwischen Nordatlantischem Strom und Labradorstrom zeigt eine starke Abhängigkeit von der Wassertemperatur, die in der Größenordnung der thermodynamischen Abhängigkeit liegt und im Verlauf dieser Reise sonst nicht beobachtet wurde.

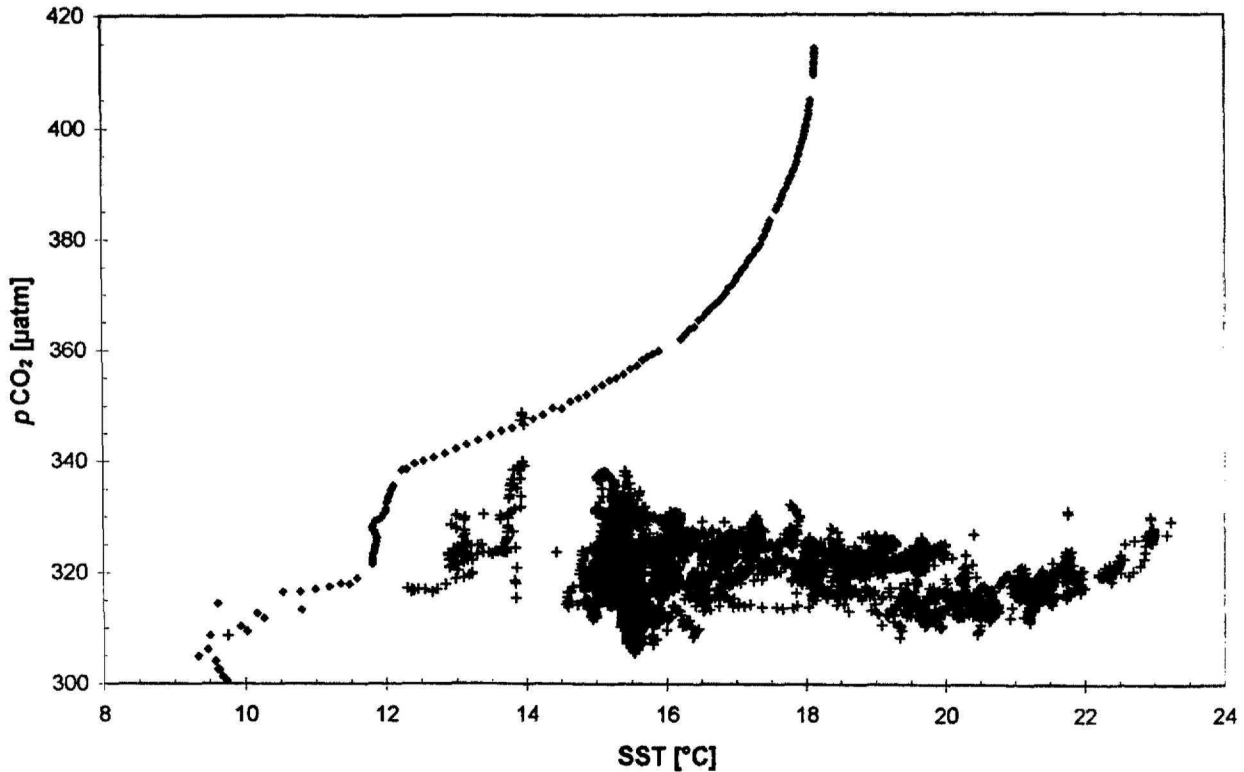


Abb. 33 Auftragung des Meerwasser- $p\text{CO}_2$ gegen die Oberflächenwassertemperatur (SST). Die Kreuze kennzeichnen Daten aus dem offenen Ozean. Die Rauten stehen für Daten aus dem Bereich der Front zwischen NACW und SAW.

Während der Reise wurde aus den oberen 200 m der Wassersäule auf etwa 25 Stationen Wasser für die Bestimmung des Gehalts an Chlorophyll *a* filtriert. Die Chlorophyllgehalte sind in Abb. 34 für den gesamten WOCE-Schnitt A2 dargestellt. In Abb. 35 ist der $p\text{CO}_2$ gegen die gemessenen Chlorophyllgehalte in den "mixed layer"-Proben (10-50 m Tiefe) aufgetragen. Es zeigt sich auch hier keine Korrelation. Der Chlorophyllgehalt liegt mit Werten von 0.15 bis 0.55 $\mu\text{g}/\text{kg}$ vergleichsweise niedrig, was als das Vorliegen einer spätsommerlichen Situation mit einem kleinen "standing stock" von Phytoplankton mit geringer Primärproduktivität (Nährstoffe praktisch aufgebraucht) interpretiert werden kann. Eine starke Abhängigkeit des $p\text{CO}_2$ vom Chlorophyll-Gehalt ist daher nicht zu erwarten. SCHNEIDER und MORLANG (1995) fanden während einer Frühjahrssituation im Nordatlantik in Breiten $> 40^{\circ}\text{N}$ eine Korrelation von $-13 \mu\text{atm}/(\mu\text{g}/\text{L})$. Auch WATSON *et al.* 1991 konnten während des "North Atlantic Bloom Experiment" auf 47°N , 20°W eine deutliche Abhängigkeit mit einer Steigung von $-6.6 \mu\text{atm}/(\mu\text{g}/\text{L})$ zwischen

Ergebnisse

$p\text{CO}_2$ und Chlorophyll-Gehalt feststellen. Die starke Beeinflussung des Oberflächen- $p\text{CO}_2$ ist offenbar nur charakteristisch für Blütensituationen mit einer entsprechend hohen Primärproduktivität.

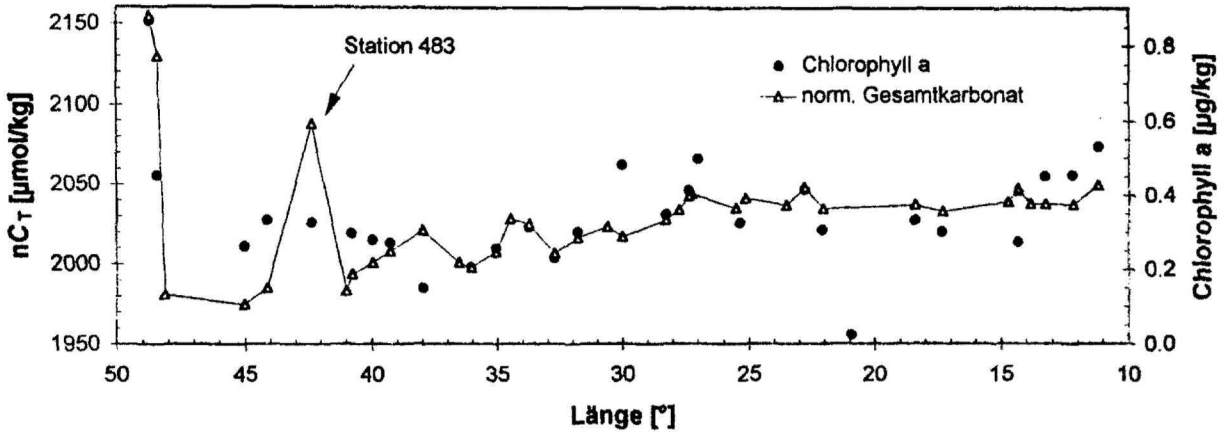


Abb. 34 Normiertes Gesamtkarbonat und Chlorophyll a-Gehalte im Oberflächenwasser des Nordatlantiks entlang WOCE-Transect A2 (METEOR-Reise 30-2).

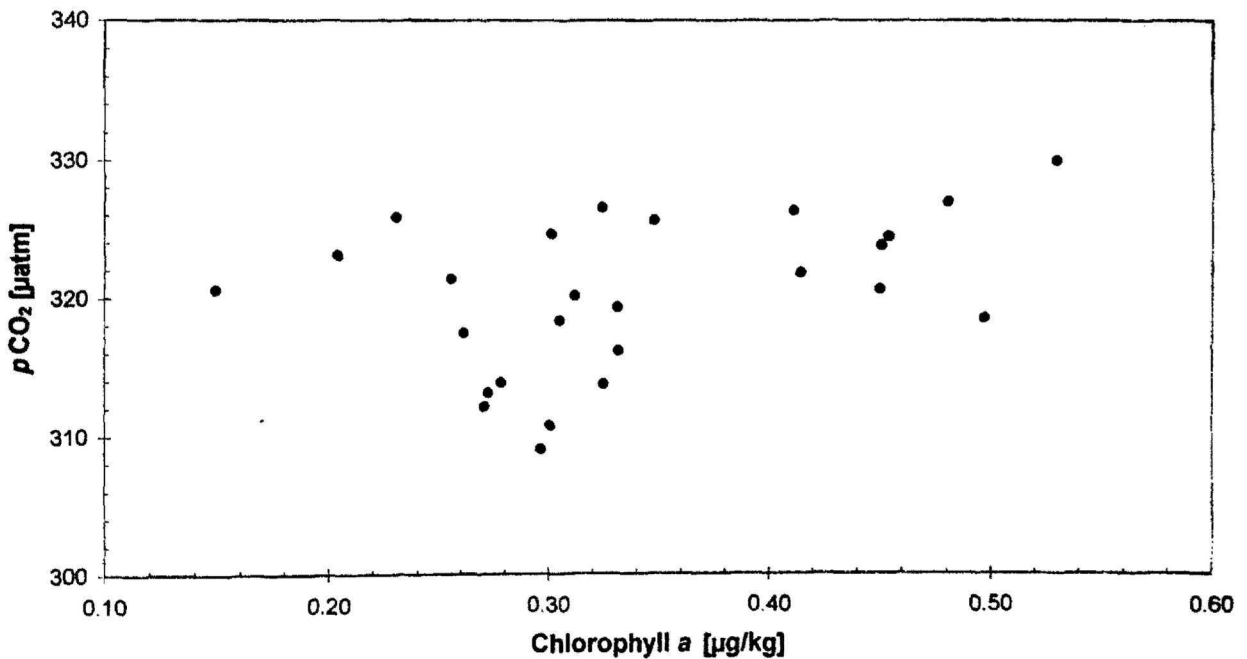


Abb. 35 Auftragung des Meerwasser- $p\text{CO}_2$ gegen den Gehalt von Chlorophyll a im Oberflächenwasser.

Angesichts der Beobachtung, daß weder die Wassertemperatur noch die CO_2 -Entnahme durch Primärproduktion den Verlauf des Meerwasser- $p\text{CO}_2$ hinreichend erklären können, ergibt sich der erhebliche Einfluß des Gasaustausches zwischen Ozean und Atmosphäre. Der bei 42°W bei einer Wassertemperatur von 21°C vorgefundene $p\text{CO}_2$ von etwa $315 \mu\text{atm}$ erfährt auf-

grund der Temperaturabhängigkeit der CO_2 -Löslichkeit im Meerwasser eine theoretische Erniedrigung auf etwa $245 \mu\text{atm}$ bei den auf 10°W erreichten Wassertemperaturen von 15°C . Der parallel fallende Salzgehalt sowie eine gewisse Photosyntheseleistung im Hintergrund tragen zu einer weiteren potentiellen Erniedrigung des $p\text{CO}_2$ bei. Der bei 10°W vorgefundene $p\text{CO}_2$ zeigt demgegenüber sogar eine leichte Erhöhung gegenüber 42°W auf nahezu $330 \mu\text{atm}$, die durch Gasaustausch von CO_2 zu erklären ist. Diese Interpretation wird durch die Zunahme der $n\text{C}_\text{T}$ -Werte im Oberflächenwasser von West ($1975 \mu\text{mol/kg}$) nach Ost ($2050 \mu\text{mol/kg}$) belegt (Abb. 35). Der Beitrag durch die Einmischung von tieferliegendem Wasser mit einem höheren $p\text{CO}_2$ wird als weniger wichtig eingeschätzt.

Die Verteilung von $p\text{CO}_2$ - und C_T -Werten im Oberflächenwasser muß prinzipiell als komplexes Wechselspiel verschiedener Einflußfaktoren wie Temperatur, Salzgehalt, Air-Sea Exchange und biologischer Produktion betrachtet werden, deren relative Einflüsse - wie zuvor dargestellt - gegeneinander abgeschätzt werden können. Eine Überprüfung der thermodynamischen Konsistenz der gewonnenen Daten kann über die Berechnung des Revelle- oder Pufferfaktors R durchgeführt werden. Wie bereits dargestellt (Gleichung 38) gibt der Revellefaktor das Verhältnis der relativen Änderungen von $p\text{CO}_2$ und C_T bei konstanten Werten von Temperatur, Salzgehalt und Alkalinität an (vgl. SUNDQUIST *et al.* 1979). Die Variabilität von T , S und A_T in den Feldmessungen muß daher eliminiert werden. Während der $p\text{CO}_2$ sowohl von T als auch von S abhängt, ist das Gesamtkarbonat nur eine Funktion des Salzgehalts.

Aus den *in-situ*-Meßwerten von $p\text{CO}_2$ und C_T wird zunächst unter Anwendung der dimensionsbehafteten Henry-Konstante K_H nach WEISS (1974) sowie der Konstanten K_1 und K_2 nach GOYET und POISSON (1989) die Alkalinität berechnet. Aus den auf einen Salzgehalt von 35 normierten Meßwerten von C_T bzw. berechneten Werten von A_T wird anschließend der $p\text{CO}_2$ bei 17.35°C (mittlere Wassertemperatur) und einem Salzgehalt von 35 zurückgerechnet. Aus der Auftragung von $\ln p\text{CO}_2(S=35, 17.35^\circ\text{C})$ gegen $\ln n\text{C}_\text{T}(S=35)$ kann aus der Steigung der sich ergebenden Geraden ($R^2=0.94$) recht genau der Revellefaktor bestimmt werden (Abb. 36). Es ergibt sich ein Wert für R von $8.8 (\pm 0.4)$. SCHNEIDER und MORLANG (1995) fanden zwischen 40°N und 40°S im Atlantik einen Revellefaktor von 8.9, der typisch ist für warmes Oberflächenwasser (BROECKER und PENG 1982). Nach den auf GEOSECS-Daten im Nordatlantik basierenden Berechnungen von SUNDQUIST (1979) ergibt sich ein Revellefaktor von ca. 9.5 für eine Temperatur von 17.35. Die beobachtete Differenz ist u.U. auch durch einen gewissen systematischen Fehler der potentiometrischen C_T -Werte der GEOSECS-Expeditionen zu erklären (vgl. MILLERO *et al.* 1993b). Der in der vorliegenden Berechnung gemittelte Bereich der Wassertemperatur ist mit $15\text{-}21^\circ\text{C}$ zudem relativ weit und entsprechend nicht durch einen einheitlichen Revellefaktor charakterisiert. Der hier berechnete Wert ist daher lediglich als Mittelwert zu betrachten.

Ergebnisse

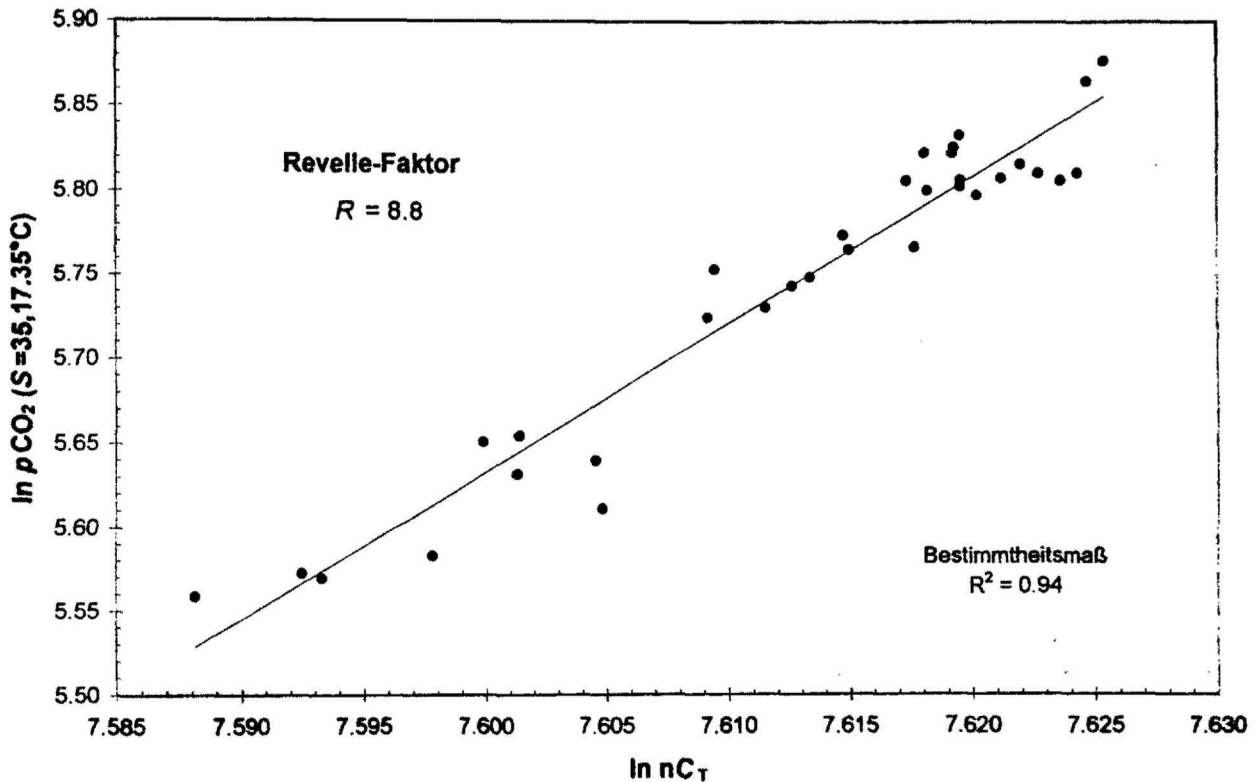


Abb. 36 Auftragung von $\ln p\text{CO}_2 (S=35, 17.35^\circ\text{C})$ gegen $\ln nC_T$. Die Geradensteigung entspricht dem Revellefaktor R .

4.4 Berechnung des CO_2 -Flusses zwischen Ozean und Atmosphäre

Um die Berechnung des CO_2 -Flusses zwischen Ozean und Atmosphäre zu vereinfachen und übersichtlicher zu gestalten, wurden sämtliche für die Berechnung herangezogenen Daten ($p\text{CO}_2$ (Meerwasser), $p\text{CO}_2$ (Luft), Luftdruck, aktuelle Windgeschwindigkeit, Oberflächenwassertemperatur und Oberflächensalzgehalt) über 41 Intervalle von jeweils 1 Längengrad gemittelt. Zudem wurde die Flußberechnung auf den Bereich des offenen Ozeans zwischen 8°W und 49°W begrenzt, um die sehr variablen Randeffekte auf den Schelfen zu eliminieren. Es sei jedoch angemerkt, daß trotz des vergleichsweise geringen Flächenanteils der Schelfregionen am Weltozean u.U. ein nicht unerheblicher Beitrag zu den globalen Flüssen in diesen Regionen zu erwarten ist. Eine Abschätzung ist jedoch erheblich durch die gegenüber ozeanischen Verhältnissen weiter gesteigerte räumliche und zeitliche Variabilität erschwert. Zudem sind in Schelfgebieten mit Flußwassereintrag, Sedimentinteraktionen, atmosphärischen Kontaminationserscheinungen etc. eine Reihe von zusätzlichen Steuerfaktoren zu berücksichtigen, die das System ausgespro-

chen komplex gestalten. Die Beschränkung auf den offenen Ozean entspricht der Zielsetzung dieser Arbeit und beinhaltet daher keine Bewertung der Relevanz von Schelfprozessen.

Wie bereits eingangs (Kapitel 2.2.4) dargelegt, sollen verschiedene Parametrisierungen der Transfergeschwindigkeit verwendet werden. Ein wichtiges Unterscheidungskriterium ist dabei die Art der eingesetzten Daten der Windgeschwindigkeit. Dabei ist zwischen kurzfristigen Mittelwerten etwa auf der Basis von 24 h (bzw. 1 Längengrad, was in der Regel einer Zeitskala von 12-24 h entspricht) und klimatologischen Mittelwerten, die typischerweise als Monatsmittel vorliegen, zu unterscheiden. Drei Ansätze wurden ausgewählt, von denen der Ansatz nach LISS und MERLIVAT (1986) mit aktuellen Windgeschwindigkeiten berechnet wurde. Die beiden quadratischen Abhängigkeiten nach WANNINKHOF (1992) sind durch die Anpassung der Koeffizienten für aktuelle bzw. klimatologische Windgeschwindigkeiten verwendbar (vgl. Kap. 2.4.4).

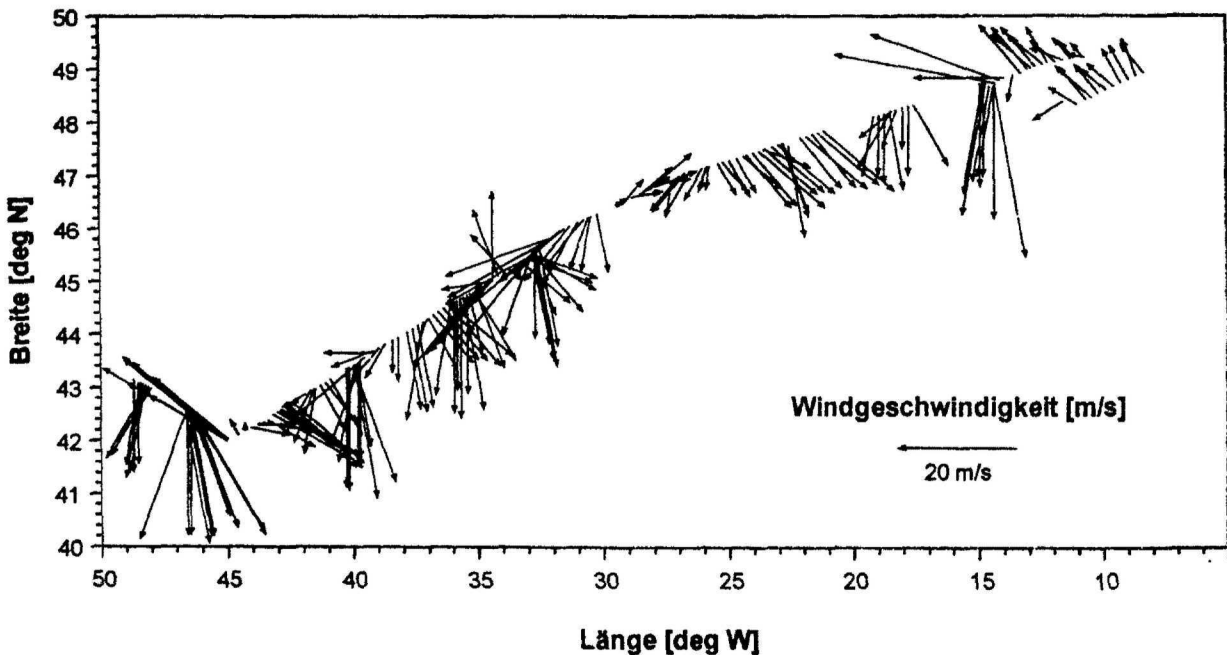


Abb. 37 Vektordarstellung der Windgeschwindigkeit und Richtung auf der Basis von 1-h-Mittelwerten entlang der Fahrtroute der *METEOR*-Reise 30-2 (Okt./Nov. 1994).

Aktuelle Windgeschwindigkeiten wurden auf FS *METEOR* in einer Höhe von 38 m über der Wasseroberfläche als Stundenmittelwerte gewonnen, aus denen die 1°-Mittelwerte berechnet wurden. Abb. 37 zeigt die verwendete Winddatenbasis der *METEOR*-Reise 30-2. Die Zeitskala (12-24 h) der durchgeführten Mittelung wurde auch deshalb so gewählt, damit sich Sturm- und Flautenereignisse gut in den 1°-Mittelwerten abbilden (vgl. Abb. 35). Da die Parametrisierungen des Transferkoeffizienten nur für Windgeschwindigkeiten

Ergebnisse

in 10 m Höhe gültig sind, wurde unter der Annahme eines mittleren Reibungskoeffizienten C_D von $1.5 \cdot 10^{-3}$ eine Umrechnung auf diese Höhe durchgeführt ($u_{10} = 0.885 u_{38}$). Die klimatologischen Windgeschwindigkeiten wurden durch graphische Interpolation aus monatlichen Isoliniendarstellungen von ISEMER und HASSE (1985) entlang der Schiffsroute entnommen.

In Abb. 38 sind neben den pCO_2 -Werten die aktuellen und klimatologischen Windgeschwindigkeiten, die nach den drei genannten Ansätzen berechneten Transfargeschwindigkeiten sowie die sich ergebenden CO_2 -Flüsse als 1° -Mittelwerte aufgetragen. Die ΔpCO_2 -Werte entsprechen wiederum den schwarzen Flächen. Sie betragen im Mittel $28.5 \mu atm$ mit einer mittleren Standardabweichung von $3.6 \mu atm/1^\circ$ -Intervall. Allgemein zeigen sich ganz im Westen mit $18-20 \mu atm$ die kleinsten ΔpCO_2 -Werte, während im Osten eine auffallende Kovarianz des pCO_2 in Meerwasser und Atmosphäre mit einer stabilen Differenz von $28-30 \mu atm$ zu beobachten ist. Insgesamt kann die Verteilung des ΔpCO_2 als recht homogen bezeichnet werden, mit einer geringen meridionalen Abhängigkeit.

Die aktuelle Windgeschwindigkeit belegt den Durchgang einer Reihe von Starkwindereignissen. Sehr kurzzeitig auftretende Spitzenwindgeschwindigkeiten von bis zu $35 m/s$ in Böen sind in den Mittelwerten nivelliert. Die über den gesamten Transect gemittelte Windgeschwindigkeit liegt bei $10.3 m/s$ und damit etwa 10% über dem korrespondierenden klimatologischen Mittel von $9.4 m/s$. Ein geschätzter Fehler von bis zu 5% liegt in dem graphischen Ermittlungsverfahren der klimatologischen Windgeschwindigkeiten aus den Isoliniendarstellungen. Es ist daher statistisch nicht einwandfrei belegt, ob der beprobte Zeitraum tatsächlich durch eine leicht überdurchschnittliche Windgeschwindigkeit geprägt ist.

Die berechneten Transfargeschwindigkeiten spiegeln die stärkere Abhängigkeit nach WANNINKHOF (1992) gegenüber dem Ansatz von LISS und MERLIVAT (1986) wider. Diese hier im Mittel um den Faktor 1.8 höheren Werte bilden sich entsprechend in den berechneten CO_2 -Flüssen ab. Nach LISS und MERLIVAT (1986) wurde ein mittlerer Fluß von $4.8 mmol/m^2 \cdot d$ berechnet. Bei den Parametrisierungen nach WANNINKHOF (1992) liegt der mittlere CO_2 -Fluß nach aktuellen Windgeschwindigkeiten mit $8.7 mmol/m^2 \cdot d$ etwa 10% über dem CO_2 -Fluß nach klimatologischem Wind ($8.0 mmol/m^2 \cdot d$). Da der unterschiedliche Faktor der beiden Ansätze eine Rayleigh-Verteilung der Windgeschwindigkeiten für ein klimatologisches Mittel beinhaltet, sollten die beiden Ergebnisse zusammenfallen, wenn der aktuelle Wind dem klimatologischen Mittel entspricht. Die Differenz von 10% entspricht genau der zuvor diskutierten, um 10% über dem klimatologischen Mittel liegenden mittleren gemessenen Windgeschwindigkeit. Dieses Ergebnis kann als zusätzliches Indiz dafür gewertet werden, daß der Beprobungszeitraum durch leicht überdurchschnittlich hohe Windgeschwindigkeiten geprägt war.

Ergebnisse

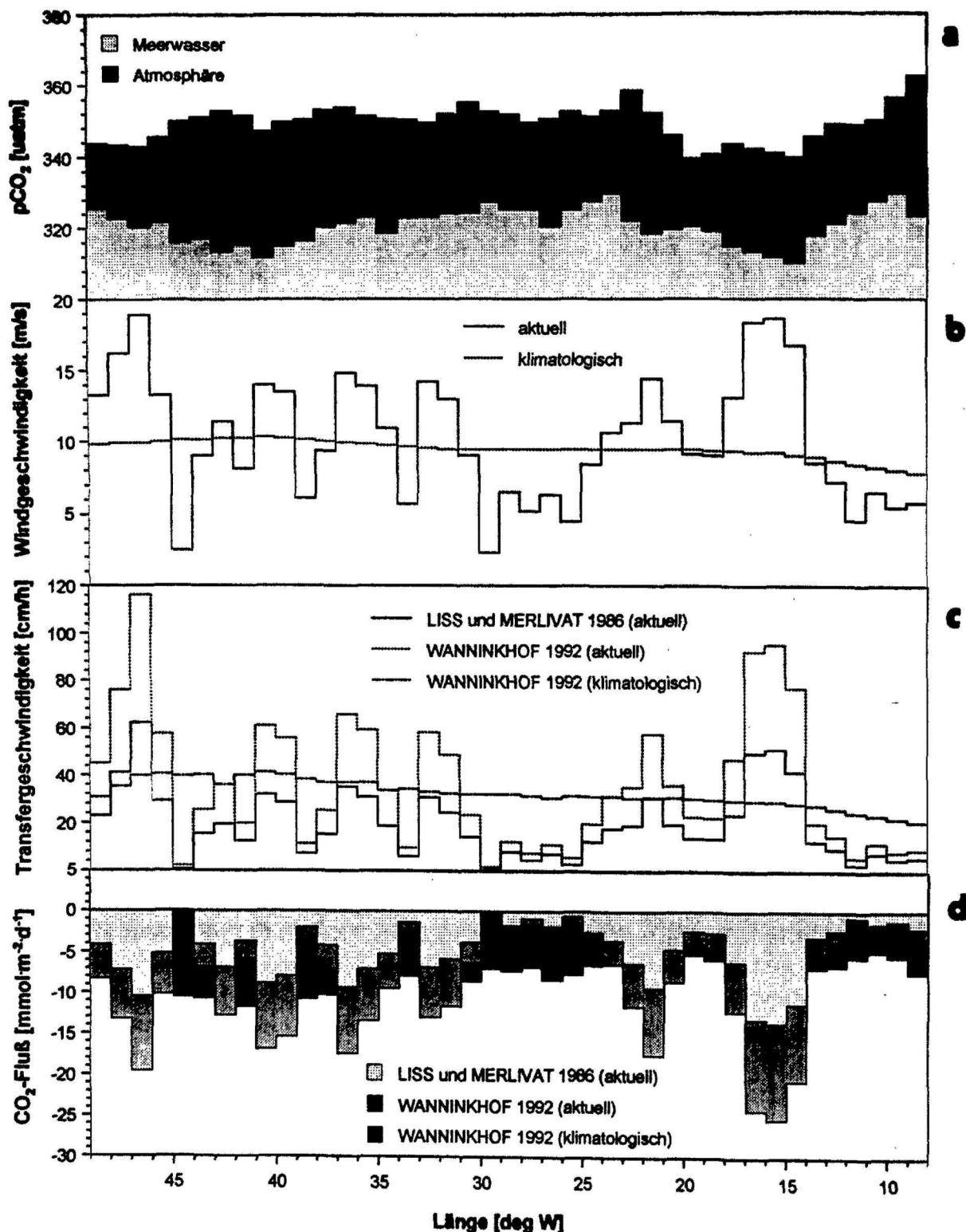


Abb. 38 Auftragung der 1° -Mittelwerte von a) $p\text{CO}_2$ (Meerwasser), $p\text{CO}_2$ (Atmosphäre), b) aktueller und klimatologischer Windgeschwindigkeit, c) CO_2 -Transfergeschwindigkeit und d) CO_2 -Fluß entlang des Oberflächenschnittes über den Nordatlantik zwischen 8°W und 49°W (METEOR-Reise 30-2).

Die pro 1°-Intervall berechneten CO₂-Flüsse schwanken nach LISS und MERLIVAT (1986) zwischen 0.1 und 13.6 mmol/m²·d. Die nach WANNINKHOF (1992) gewonnenen Flußdaten liegen im Vergleich dazu bei aktuellen Windgeschwindigkeiten zwischen 0.5 und 25.3 mmol/m²·d. Da der $\Delta p\text{CO}_2$ über den gesamten Schnitt nur wenig variiert, wird der ausschlaggebende Einfluß der Windgeschwindigkeit für den Gasaustausch in der weiten Spanne berechneter Flüsse deutlich. Der Einfluß der Temperatur auf den Austausch ist relativ gering, da sich die Temperaturabhängigkeit des Löslichkeitskoeffizienten K_H (= dimensionsbehaftete Henry-Konstante, vgl. Gleichung (5)) und der Transfargeschwindigkeit k (über die Schmidtzahl, vgl. Gleichung (30)) in erster Näherung kompensieren.

Es sei hier nur am Rande angemerkt, daß die von TANS *et al.* (1990) in ihrer vieldiskutierten Arbeit verwendete, sehr einfache Parametrisierung der Transfargeschwindigkeit ($k = 0$, für $u_{10} \leq 3$ m/s; $k = 0.016 \cdot u_{10}$, für $u_{10} > 3$ m/s, keine Berücksichtigung der Wassertemperatur) mit den klimatologischen Windgeschwindigkeiten CO₂-Flüsse liefert, die mit denen des Ansatzes von WANNINKHOF sehr gut übereinstimmen. Der mittlere CO₂-Fluß liegt nach beiden Ansätzen bei 8.0 mmol/m²·d.

4.5 Übersicht der Ergebnisse der Nährstoff- und Sauerstoffmessungen (METEOR 30-2)

Während der METEOR-Reise 30-2 wurden 52 Stationen entlang des hydrographischen Schnitts A2 (WOCE - World Ocean Circulation Experiment, Abb. 30, Stationsliste im Anhang II) mit insgesamt ca. 1700 Wasserproben über die gesamte Wassersäule beprobt. Der Profilschnitt ergibt eine praktisch lückenlose und in der Horizontalen wie in der Vertikalen hochaufgelöste, näherungsweise zonale Beprobung des Nordatlantiks von Schelfrand zu Schelfrand.

In der vorliegenden Arbeit werden die Nährstoff- und Sauerstoffdaten aller 52 Stationen lediglich knapp in Form ausgewählter Grafiken dargestellt und diskutiert, da sie nicht Hauptgegenstand der Betrachtung sind. Isoliniendarstellungen von potentieller Temperatur, Salzgehalt, Nährstoffen, Sauerstoff und AOU erscheinen im Anhang III. Die Berechnung des Redfield-Verhältnisses (Kap. 4.6) basiert auf diesem Datensatz. Für eine detaillierte Betrachtung der Einzeldaten sei auf den Datenreport der METEOR-Reise 30-2 (KOLTERMANN 1995) verwiesen.

Bei der Betrachtung der Nährstoff- und O₂-Daten fällt als charakteristisches Merkmal eine Dreiteilung der Stationen auf. Diese Unterscheidung in drei Gruppen wird im folgenden ebenso in den Parametern des Karbonat-

systems nachzuvollziehen sein und beruht auf den hydrographischen Bedingungen. Die wichtigste und markanteste Trennung liegt in Form des mittelatlantischen Rückens zwischen den Stationen des westlichen und des östlichen Beckens vor. Während im westlichen Becken im Falle des gelösten O_2 unterhalb von 1500 m kaum weiterer O_2 -Verbrauch stattfindet (Abb. 39, O_2 -Sättigung 80-85 %), nimmt die O_2 -Sättigung im östlichen Becken bis auf Tiefen von ca. 4000 m stetig ab und erreicht Werte von nahezu 70 %.

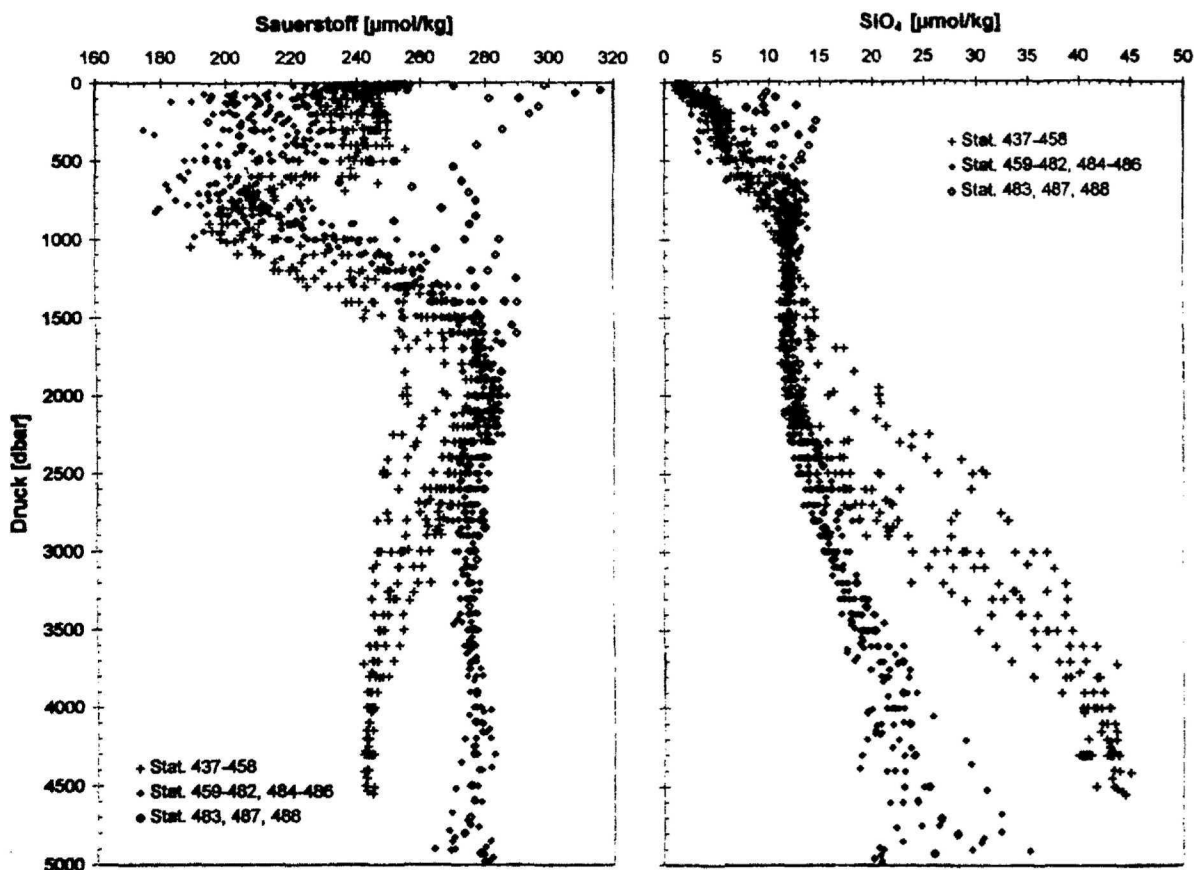


Abb. 39 Auftragung der Sauerstoff- (links) und Silikatkonzentrationen (rechts) gegen den Druck. Die unterschiedlichen Symbole entsprechen der Aufteilung der Stationen in westliches (Stat. 437-458) und östliches Becken (Stat. 459-482, 484-486). Drei Stationen (483, 487, 488) bilden die dritte Gruppe einer flachen, subarktischen Wassermasse (SAW) aus der Labradorsee.

In den Nährstoffkonzentrationen bilden sich diese Unterschiede erwartungsgemäß spiegelbildlich ab. So erreichen die Nährstoffe PO_4 und NO_x ($= NO_3 + NO_2$) in der westlichen Gruppe von Stationen bereits zwischen 1000 und 1500 m Tiefe stabile Tiefenwasserwerte (Abb. 40), während sie im östlichen Becken einen weiteren Anstieg der Konzentrationen im Tiefenwasser zeigen. Im Falle der SiO_4 -Konzentrationen (Abb. 39) ist dieser Effekt am stärksten ausgeprägt und führt zu einem markanten Unterschied in der Tiefenwasserverteilung zwischen den beiden Becken.

Ergebnisse

Als dritte Gruppe wurden drei Stationen (Stat. 483, 487, 488) identifiziert, bei denen sich oberhalb von etwa 1000 m der Einfluß von subarktischem Wasser (SAW) bemerkbar macht. Dieses Wasser ist bei niedrigen Temperaturen durch einen geringen Salzgehalt (bis 32.5 an der Oberfläche) und relativ hohe Nährstoff- und O₂-Konzentrationen (und hohe O₂-Sättigung) gekennzeichnet.

Die beobachtete Dreiteilung der Stationen ist ein Charakteristikum praktisch aller diskutierten chemischen Größen und wird daher im folgenden in allen Abbildungen durch unterschiedliche Symbole dokumentiert.

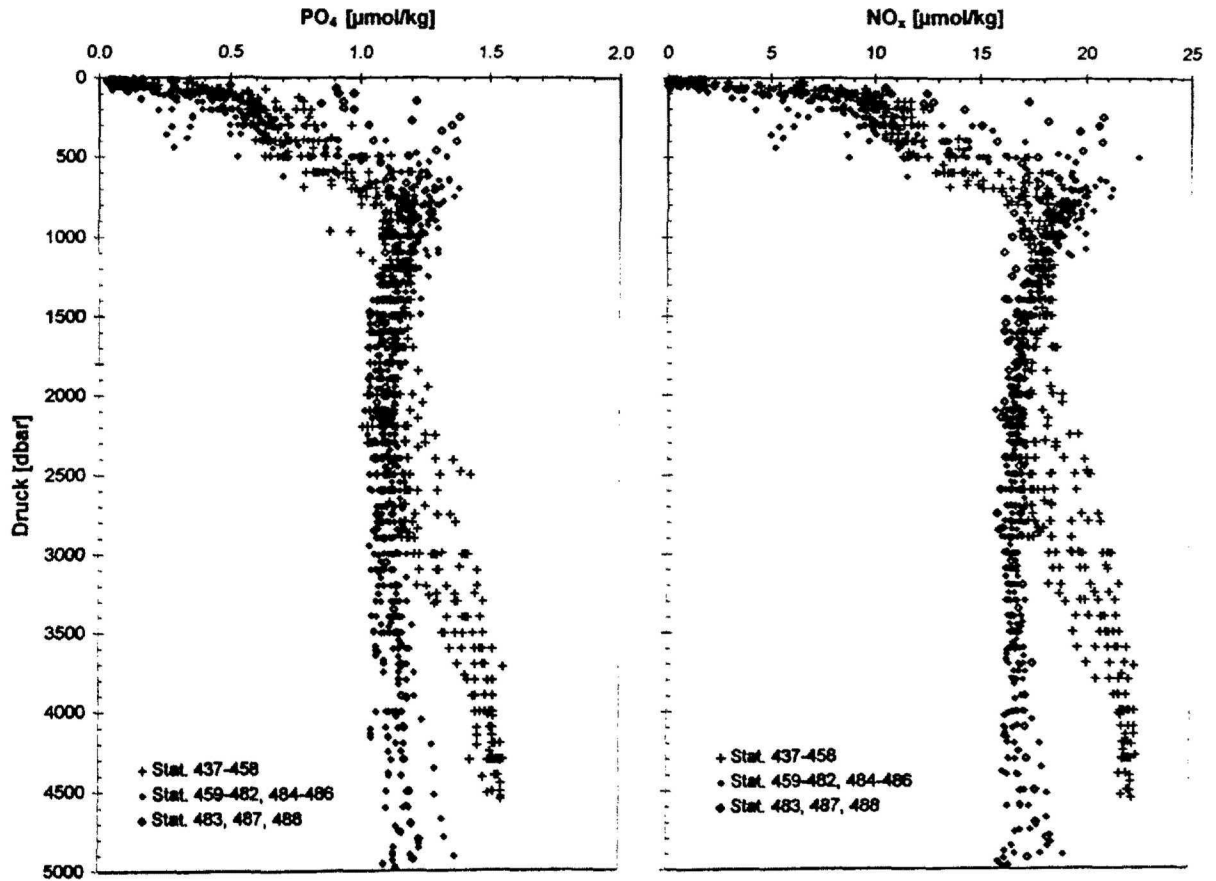


Abb. 40 Auftragung von Phosphat- (links) und Nitratkonzentrationen (rechts) gegen den Druck. Die unterschiedlichen Symbole entsprechen der Dreiteilung der Stationen.

Für alle Nährsalze gilt, daß die Konzentrationen in der "mixed layer" (bis max. 80 m) nahezu auf Null reduziert sind ($\text{PO}_4 < 0.2 \mu\text{mol/L}$, $\text{NO}_x < 2 \mu\text{mol/L}$, SiO_4 ca. $1-3 \mu\text{mol/L}$). Hierin und in der durchweg recht flachen "mixed layer"-Tiefe von 30-80 m zeigt sich die noch vorherrschende spätsommerliche Situation, bei der tiefe winterliche Durchmischung mit Eintrag von Nährstoffen nicht oder nur in sehr geringem Maße durch erste herbstliche Starkwindereignisse stattgefunden haben kann. Auch das bereits diskutierte Vorhandensein eines zwar geringen, aber relativ einheitlichen Chlorophyllgehalts von im Mittel $0.4 \mu\text{g/kg}$ unterstreicht dieses.

Ergebnisse

BROECKER (1974) sowie BROECKER *et al.* (1985b) haben, fußend auf der Gültigkeit einheitlicher Redfield-Verhältnisse im Ozean, die Variablen "NO" und "PO" (bzw. "preformed" Phosphat, PO_4^0) als konservative Wassermassentracer definiert, die sich aus den Nährstoffkonzentrationen ableiten lassen. Abweichend von der ursprünglichen Definition lassen sich die Variablen vorteilhafter durch folgende Beziehungen ausdrücken (89, 90):

$$\text{"NO"} = 9 [\text{NO}_3^-] - \text{AOU} \quad (89)$$

$$\text{"PO"} = [\text{PO}_4^{3-}] - \frac{\text{AOU}}{175} \quad (90)$$

Durch Verwendung der AOU anstelle der O_2 -Konzentration wird die Nichtlinearität der O_2 -Löslichkeit eliminiert, die sich andernfalls über größere Temperaturbereiche bemerkbar macht (vgl. MINSTER und BOULAHIDID 1987). Die Revision des Koeffizienten der Berechnung von "PO" von 135 auf 175 beruht auf einer ausführlichen Betrachtung von BROECKER *et al.* (1985b) in verschiedensten Regionen des Weltozeans. Die Abb. 41 und 42 zeigen die Größen "NO" und "PO" in Abhängigkeit des Salzgehalts für alle Proben unterhalb der euphotischen Schicht (ca. 100 m).

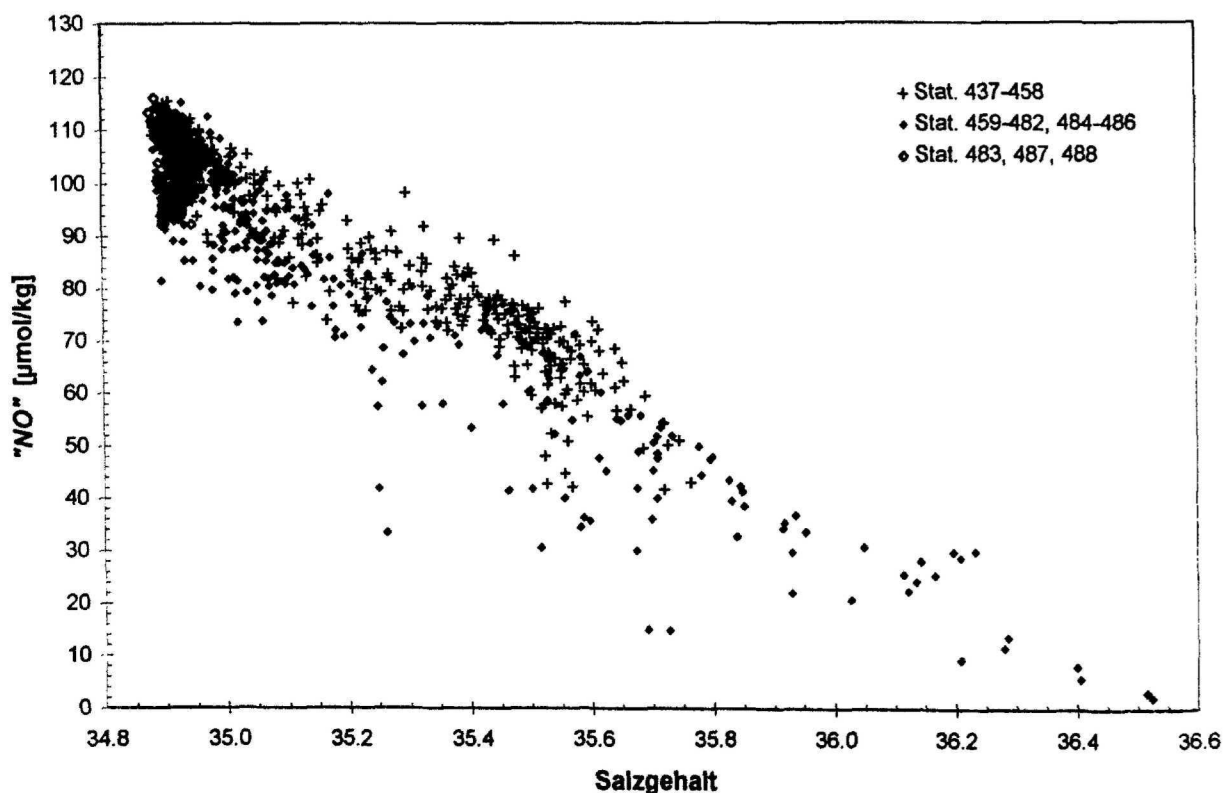


Abb. 41 Die Variable "NO" in Abhängigkeit des Salzgehalts für alle Proben unterhalb der euphotischen Schicht (ca. 100 m).

Ergebnisse

Der qualitativ sehr ähnliche Verlauf ist über den gesamten Salzgehaltsbereich in erster Näherung linear. Im Detail zeigen sich jedoch Abweichungen, die z.B. dem Mittelmeerwasser zugeordnet werden können (Abb. 42, Stationen 437-458 (+) bei Salzgehalt 35.4-35.6 und PO_4^0 ca. $0.7 \mu\text{mol/kg}$).

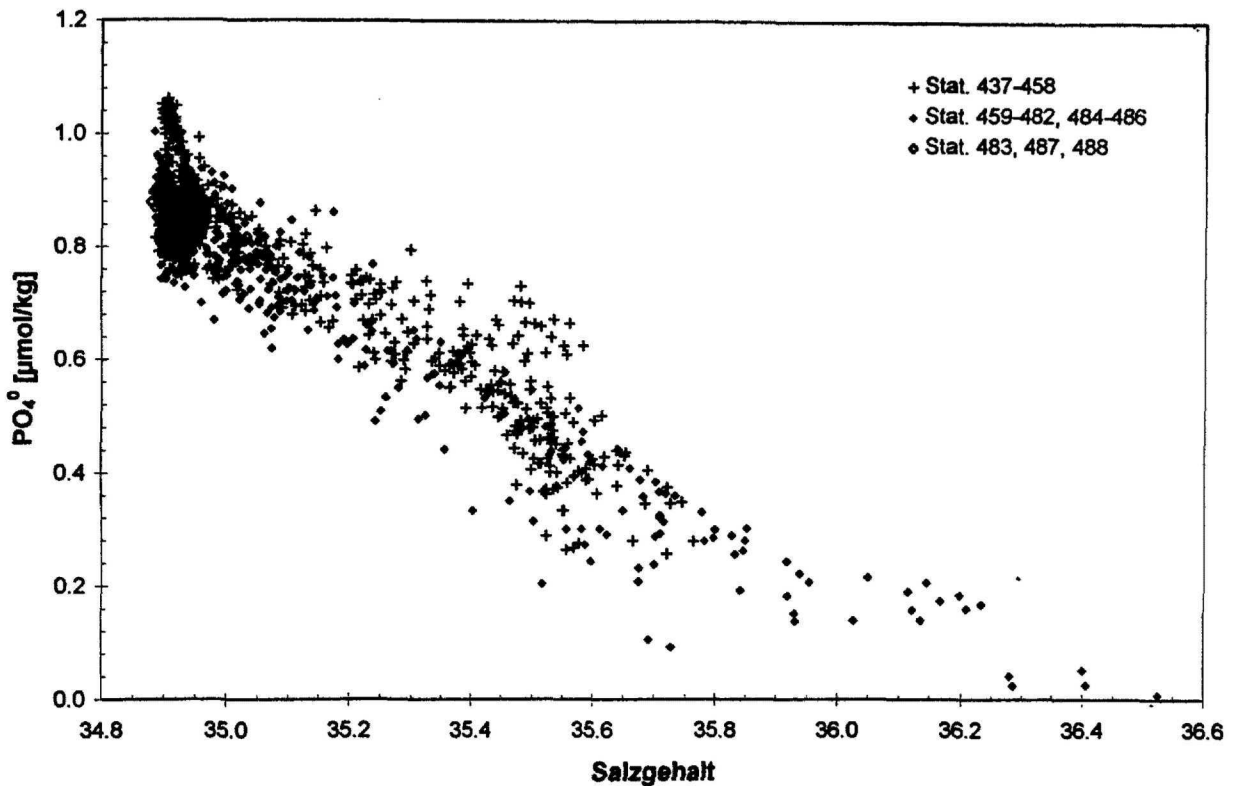


Abb. 42 Die Variable PO_4^0 in Abhängigkeit des Salzgehalts für alle Proben unterhalb der euphotischen Schicht (ca. 100 m).

4.6 Ergebnisse der C_T -Messungen (METEOR 30-2)

Auf 28 Stationen (ca. 700 Proben) entlang des WOCE-Schnittes A2 wurden zusätzlich zu Nährstoffen und O_2 auch C_T und A_T (Daten für A_T von Dr. L. Mintrop) bestimmt. Die Stationen, auf denen die Parameter des Karbonatsystems gemessen wurden, sind im Anhang II dieser Arbeit gekennzeichnet. Im Anhang IV finden sich zusätzlich sämtliche 28 Profile der gemessenen sowie der normierten C_T -Werte.

Die bei den Nährsalzen/ O_2 (Kap. 4.5) beobachtete Dreiteilung der Stationen bildet sich ähnlich deutlich in den C_T -Profilen ab. In Abb. 43 (rechts) sind die auf einen Salzgehalt von 35 normierten C_T -Werte aller 28

Ergebnisse

Stationen dargestellt. Die Trennung der beiden Profiläste erfolgt in einer Tiefe von 2000-2500 m und führt zu einer Differenz der nC_T -Werte im Tiefenwasser von ca. $40 \mu\text{mol/kg}$. Interessanterweise zeigen die Stationen der dritten Gruppe bis nahe an die Oberfläche fast unveränderte nC_T -Werte um $2160 \mu\text{mol/kg}$. Der Einfluß des Mittelmeerausstromwassers (MOW) macht sich erwartungsgemäß am stärksten im östlichen Becken bemerkbar. Er ist in den nicht normierten C_T -Werten (Abb. 43, links) klar als "Nase" von etwa $25 \mu\text{mol/kg}$ mit einem Maximum bei ca. 1000 m Tiefe zu erkennen. Das Verschwinden der "Nase" in den normierten Werten (Abb. 43, rechts) zeigt, daß es sich näherungsweise um einen salzgehaltsproportionalen Effekt handelt.

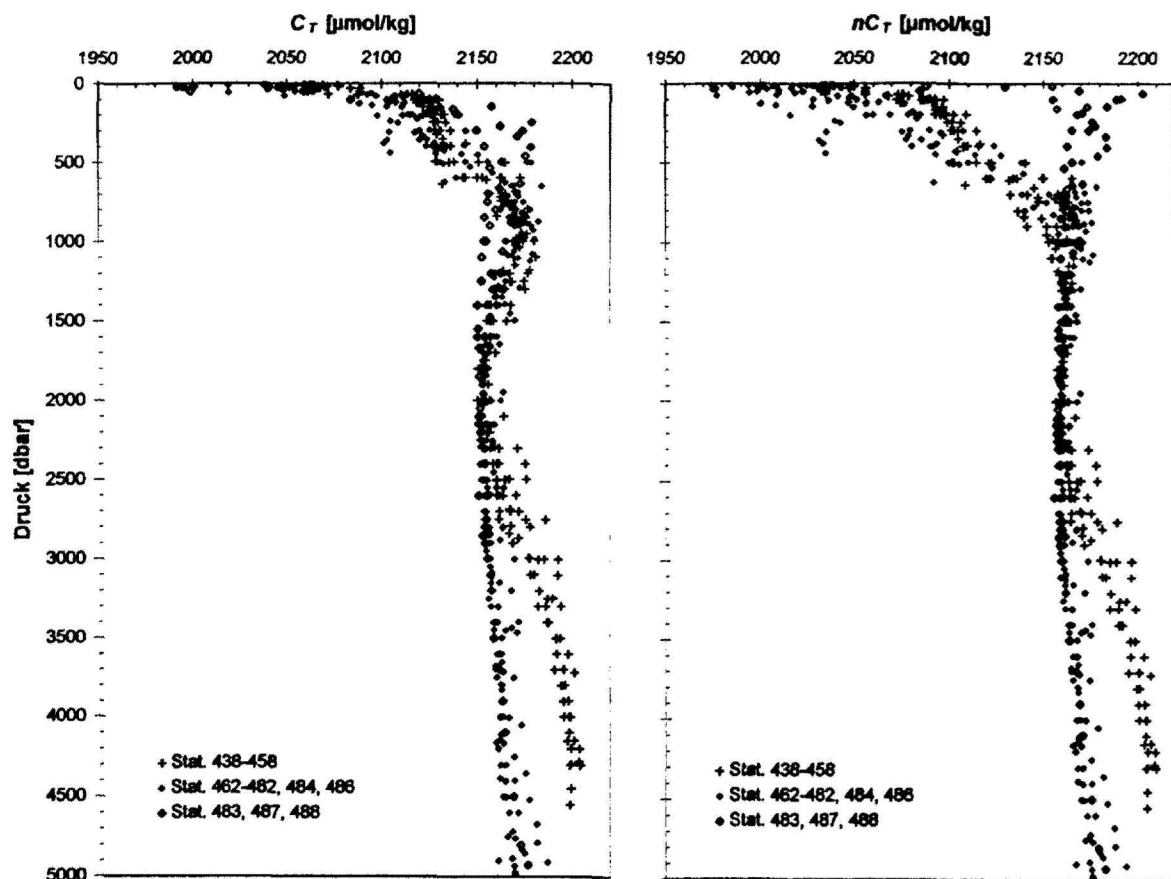


Abb. 43 Auftragung von C_T (links) und nC_T (rechts) gegen den Druck. Die unterschiedlichen Symbole geben die Dreiteilung der Stationen wieder.

In einer Isoliniendarstellung für den Ost-West-Profilschnitt ist im Osten deutlich die stärkere Zunahme des nC_T -wertes mit der Tiefe zu erkennen (Abb. 44). Die $2170 \mu\text{mol/kg}$ -Isolinie liegt beispielsweise im östlichen Becken auf einer mittleren Tiefe von ca. 2600 m, während sie im westlichen Becken 1000-1800 m tiefer zu finden ist. Der mittelatlantische Rücken stellt eine markante Trennung zwischen den beiden Situationen dar. Die als gesonderte Gruppe behandelten Stationen 483, 487 und 488 sind in Abb. 44 in den oberen 500-1000 m als markante Aufwölbung der Isolinien auf der Westseite

Ergebnisse

des Schnittes zu erkennen. Ein qualitativ sehr ähnliches Bild bietet die im Anhang wiedergegebene Isoliniendarstellung der nicht normierten Werte.

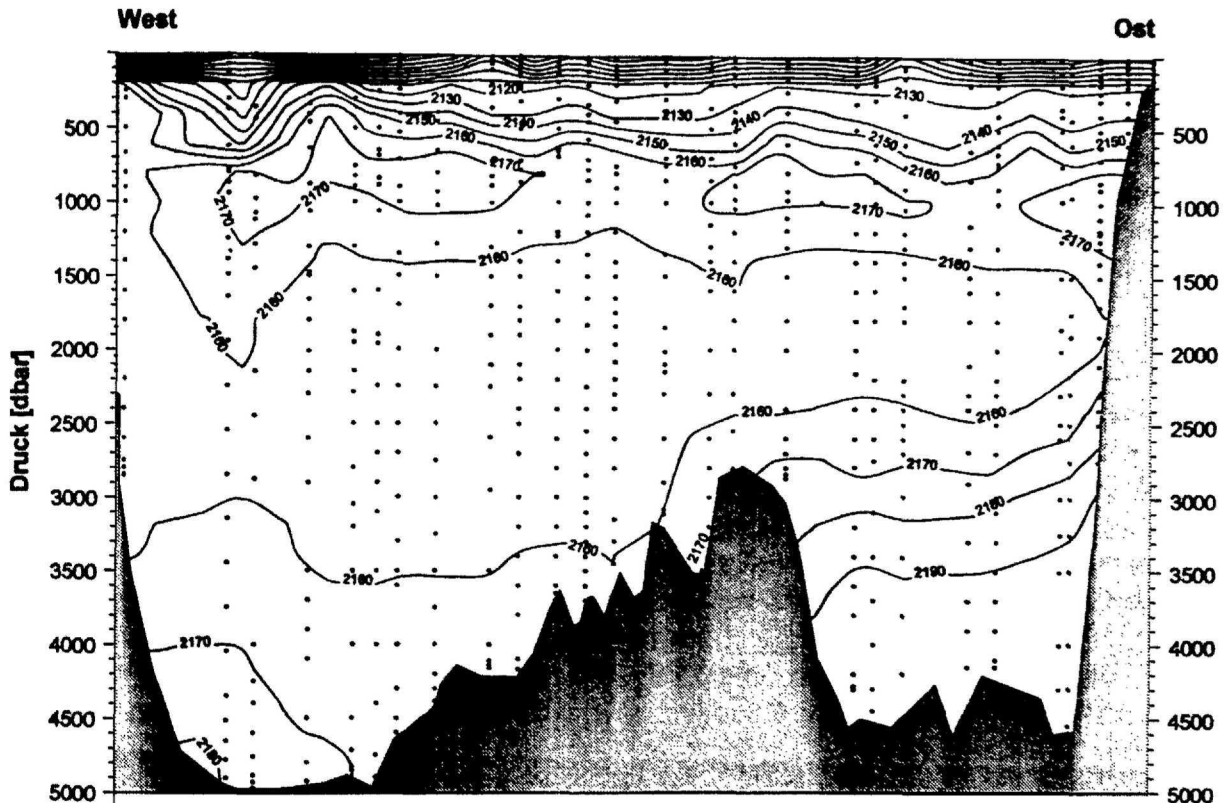


Abb. 44 Isoliniendarstellung der normierten C_T -Werte entlang des Ost-West-Profileschnitts. Dargestellt sind ebenso die Lage der Stationen sowie die Tiefen der einzelnen Proben.

Die C_T -Daten sind von hoher Qualität. Die durch Referenzmaterialien ständig überwachte Genauigkeit liegt bei ca. $1.5 \mu\text{mol}/\text{kg}$ mit einer Reproduzierbarkeit von etwa $0.5 \mu\text{mol}/\text{kg}$.

4.7 Berechnung des Redfield-Verhältnisses entlang Isopyknen (METEOR 30-2)

Entsprechend dem Ansatz von TAKAHASHI *et al.* (1985) wurden die beiden Isopyknen $\sigma_\theta = 27.00$ und 27.20 ausgewählt, deren Tiefenlage (Abb. 45) aus der Interpolation der σ_θ -Werte der einzelnen Wasserproben ermittelt wurde (adiabatischer Temperaturgradient nach BRYDEN 1973, θ nach FOFO-NOFF 1977, σ_θ nach MILLERO 1981). Der vorliegende Datensatz beruht auf

Ergebnisse

einem näherungsweise zonalen Schnitt über den Nordatlantik, der lediglich einen kleinen Ausschnitt der vorwiegend in Nordost-Südwest-Richtung verlaufenden Vermischungslinie repräsentiert. Zudem liegt der gesamte östliche Teil des hydrographischen Schnittes in einem Bereich, in dem nach LEVITUS (1982) die Isopyknen zwischen 26.8 und 27.2 im Winter die Oberfläche erreichen. Für diesen Bereich wurden Phosphatkonzentrationen gefunden, die sehr nah am "preformed"-Wert liegen. Die in der Berechnung wichtige Bezugsgröße APP konnte daher nicht sinnvoll berechnet werden (Meßfehler in der Größenordnung der APP, z.T. negative Werte der APP). Die Isopykne 27.00 wurde in diesem Bereich auf einer Tiefe von nur etwa 100 m vorgefunden. Die betreffenden Stationen wurden von der Berechnung ausgenommen.

Wie an anderer Stelle bereits diskutiert, zeigen die beiden letzten Stationen 487, 488 sowie die Station 483 den Einfluß einer anderen Wassermasse aus der Labradorsee (SAW). Diese 3 Stationen wurden in der Berechnung nicht berücksichtigt, da hier die Annahme einer binären Mischung von Wassermassen selbst in erster Näherung nicht haltbar ist. Eine Reihe von Stationen mußten ebenfalls von der Berechnung ausgenommen werden, da "Ausreißer" für einen der Meßparameter identifiziert werden konnten. Die Berechnung ist insbesondere bei kleinen Differenzen zwischen gemessenen und "preformed"-Werten sehr sensibel für kleine Meßungenauigkeiten. Als Kriterium für die Auslassung von Proben wurde die Annahme paralleler bzw. antiparalleler Veränderungen der Nährstoff- bzw. O₂-Konzentrationen gewählt.

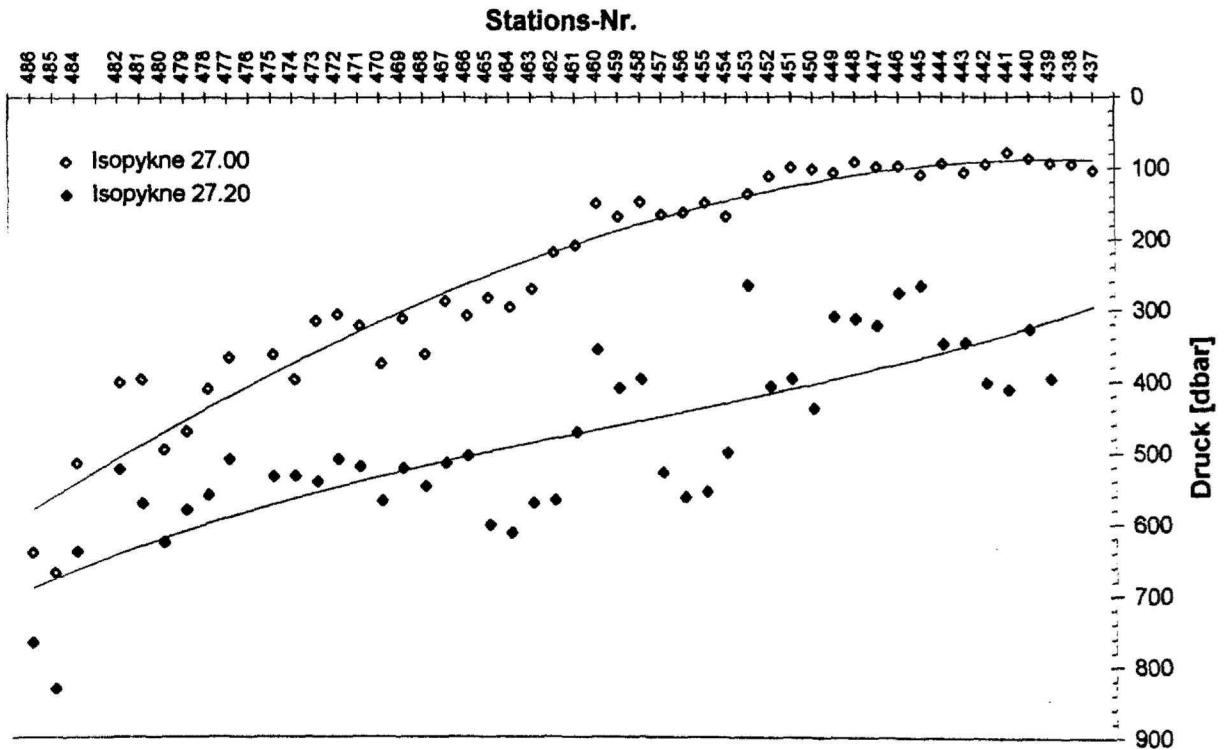


Abb. 45 Tiefenlage der beiden Isopyknen 27.00 und 27.20 auf 50 Stationen entlang des WOCE-Schnittes A2 im Nordatlantik.

Ergebnisse

Abb. 46 a, b zeigt die Beziehung zwischen Θ und O_2 sowie die aus dem Schnittpunkt dieser Ausgleichsgeraden mit der O_2 -Sättigungskurve (nach WEISS 1970) berechneten Werte für Θ^0 und O_2^0 (vgl. Tab. 8).

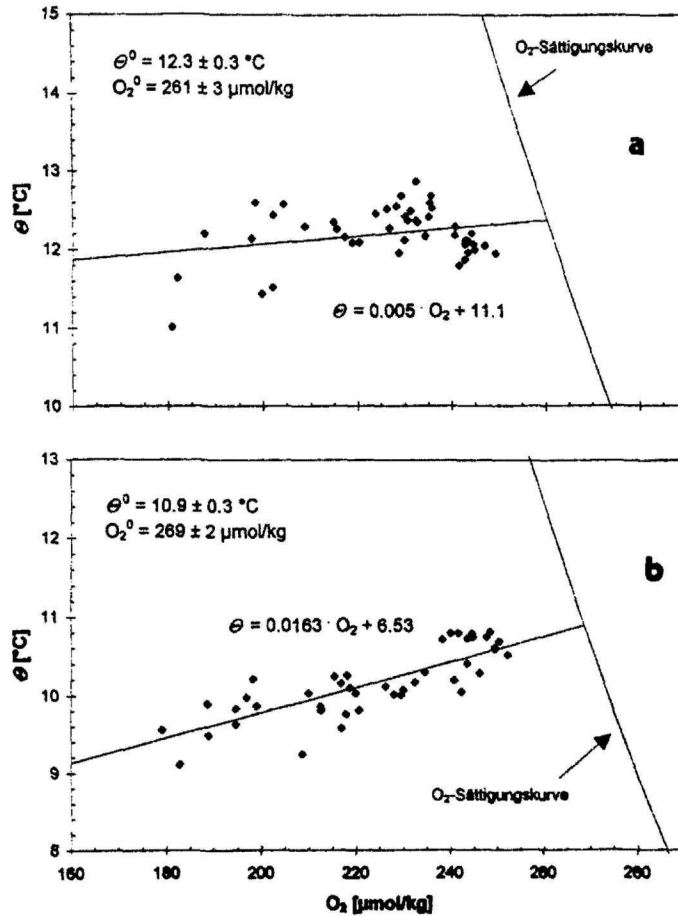


Abb. 46 Regression von potentieller Temperatur Θ und O_2 -Konzentration entlang den Isopyknen 27.00 (a) und 27.20 (b) im Nordatlantik. Die gestrichelte Linie ist die Sättigungskurve von O_2 in Abhängigkeit der Temperatur. Der Schnittpunkt beider Linien bezeichnet die ungefähren "preformed"-Werte Θ^0 und O_2^0 .

Ergebnisse

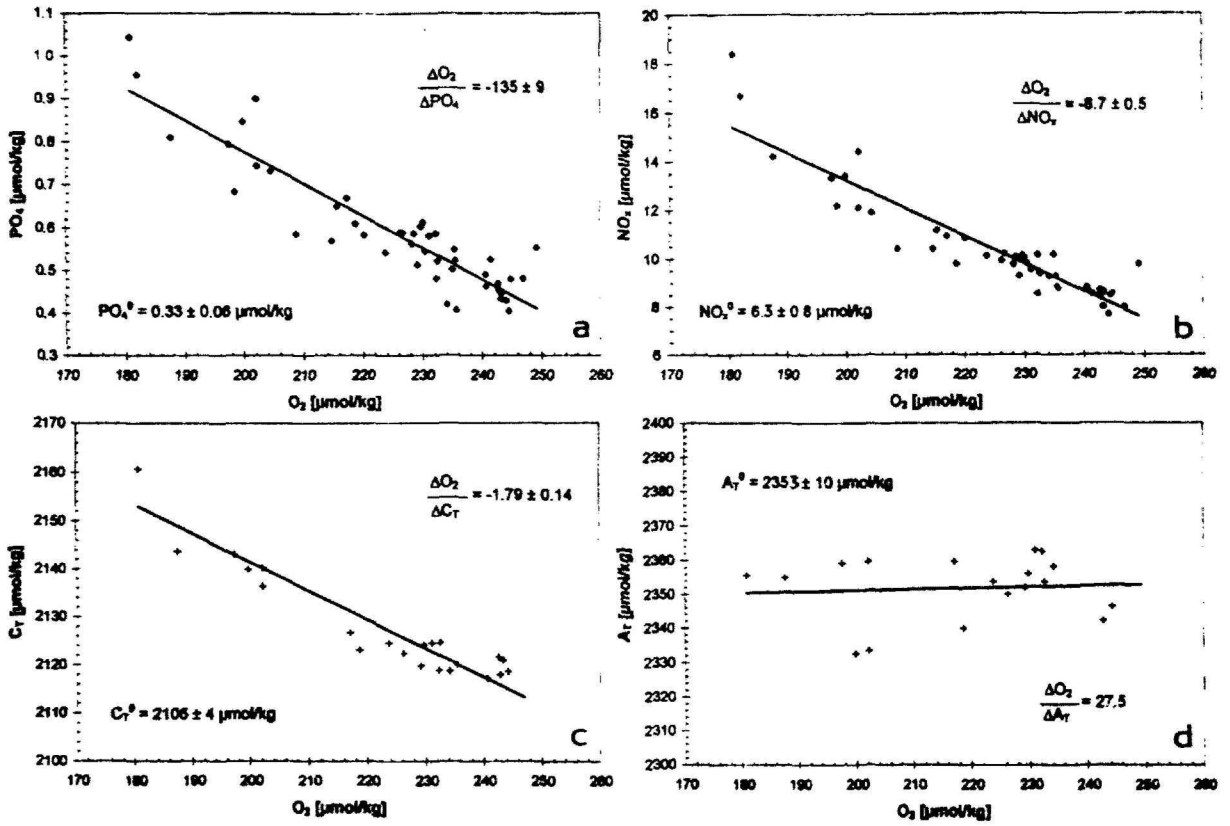


Abb. 47 Regression der Konzentrationen von PO_4 (a), NO_x (b), C_T (c) sowie A_T (d) und O_2 -Konzentrationen entlang der Isopykne 27.00 im Nordatlantik. Angegeben sind jeweils die Steigung der Ausgleichsgeraden und die mit Hilfe von O_2^0 berechneten "preformed"-Werte.

Die interpolierten Werte für PO_4 , NO_x (NO_3 und NO_2 wurden lediglich als Summe bestimmt), C_T und A_T in den Isopyknetiefen sind in den Abb. 47/48 a, b, c, d gegen die O_2 -Konzentration mit den dazugehörigen Steigungen und den ermittelten "preformed"-Werten aufgetragen.

Ergebnisse

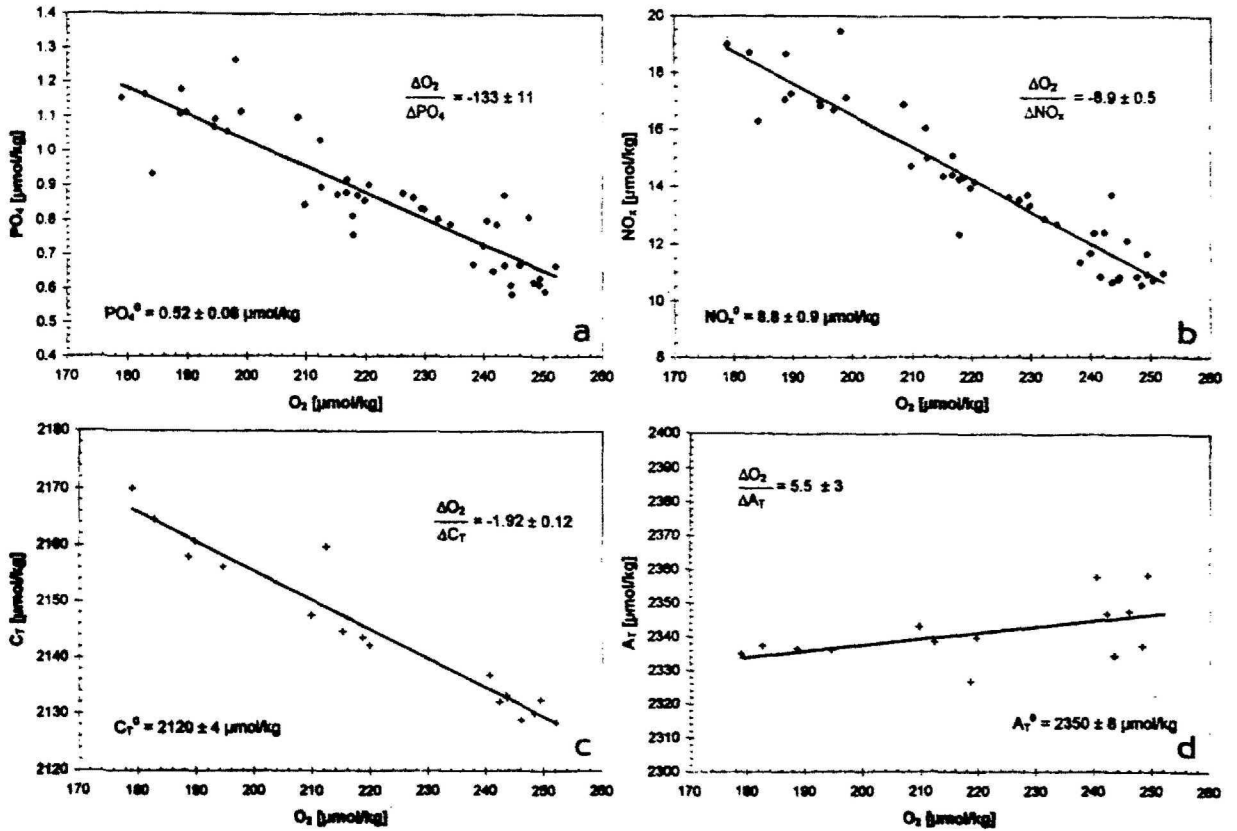


Abb. 48 Regression der Konzentrationen von PO_4 (a), NO_x (b), C_T (c) sowie A_T (d) und O_2 -Konzentrationen entlang der Isopykne 27.20 im Nordatlantik. Angegeben sind jeweils die Steigung der Ausgleichsgeraden und die mit Hilfe von O_2^0 berechneten "preformed"-Werte.

σ_θ [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$]	θ^0 [$^{\circ}\text{C}$]	O_2^0 [$\mu\text{mol/kg}$]	PO_4^0 [$\mu\text{mol/kg}$]	NO_x^0 [$\mu\text{mol/kg}$]	C_T^0 [$\mu\text{mol/kg}$]	A_T^0 [$\mu\text{mol/kg}$]
27.00	12.7\pm0.4	261\pm2	0.33\pm0.06	6.3\pm0.8	2106\pm4	2353\pm10
27.00 (NA)	13.1 \pm 0.2	256 \pm 1	0.35 \pm 0.04	5.7 \pm 0.7	2086 \pm 5	2345 \pm 3
27.00 (SA)	6.2 \pm 0.3	300 \pm 3	1.22 \pm 0.07	16.2 \pm 0.9	2069 \pm 7	2277 \pm 4
27.20	10.9\pm0.5	269\pm2	0.52\pm0.08	8.8\pm0.9	2120\pm4	2350\pm8
27.20 (NA)	12.4 \pm 0.3	261 \pm 1	0.30 \pm 0.05	5.5 \pm 0.7	2099 \pm 5	2347 \pm 4
27.20 (SA)	2.1 \pm 0.1	332 \pm 1	1.81 \pm 0.02	25.0 \pm 0.4	2106 \pm 5	2274 \pm 4

Tab. 8 Übersicht der "preformed"-Werte auf den Isopyknen 27.00 und 27.20. Die in dieser Arbeit berechneten Werte erscheinen in Fettdruck. Die Daten aus der Arbeit von TAKAHASHI *et al.* (1985) erscheinen im Normaldruck und sind sowohl für den Nord- (NA) als auch für den Südatlantik (SA) angegeben.

Die über die Verhältnisse AOU/APP ($=O_2/P$), AOU/ANP , AOU/ACP sowie $(O_2-2ANP)/APP$ berechneten Werte für das Redfield-Verhältnis der ausgewerteten Stationen im Nordatlantik sind in Tab. 9 zusammengefasst:

Ergebnisse

σ_{θ}	P	N	C	-O ₂	(O ₂ -2N)
27.00*	1	15.4 ± 1.5	-	135 ± 9	104
27.00	1	15.9 ± 1.8	82 ± 22	162 ± 21	130
27.00 (Takahashi et al. 1985)	1	17.6 ± 0.6	97 ± 9	165 ± 7	130
27.00*	1	15.4 ± 1.5	-	135 ± 9	104
27.20	1	16.0 ± 1.7	103 ± 22	200 ± 15	168
27.20 (Takahashi et al. 1985)	1	16.8 ± 0.5	88 ± 6	173 ± 6	139

Tab. 9 Redfield-Verhältnisse auf den Isopyknen 27.00 und 27.20 aus einem Verfahren nach TAKAHASHI *et al.* (1985). Es sind zusätzlich jeweils die Redfield-Verhältnisse vor Anwendung der Mischungskorrektur (Index *) und der Originalarbeit von TAKAHASHI *et al.* (1985) aufgeführt.

Die alternative Berechnung nach MINSTER und BOULAHDID (1987) beruht auf der Identifizierung der Mischungsendglieder im "NO"-Salzgehaltsdiagramm. Ein Blick auf die Abb. 49 a/b zeigt, daß die entlang des zonalen Profilschnitts gewonnenen Daten für die beiden ausgewerteten Isopyknen nur bedingt dem von MINSTER und BOULAHDID auf meridionalen Schnitten gefundenen Mischungsverhalten entspricht. Auf der Isopykne 27.00 liegt zwar die Mehrheit der Datenpunkte innerhalb des von den Autoren aufgestellten Mischungsdreiecks. Es ist jedoch nicht möglich, basierend auf dieser Darstellung eine sinnvolle Kombination zweier oder dreier Endglieder zu finden. Die Kriterien für die Auswahl der Endglieder der Isopykne 27.00 wurden daher wie folgt festgelegt. Zum einen sollten die Endglieder geographisch möglichst weit entfernt liegen und auch in dieser Hinsicht "Endglieder" der Beprobungslinie sein. Des weiteren wurden die Endglieder so ausgewählt, daß in etwa die Minima- bzw. Maxima der Wertebereiche von AOU, PO₄, NO_x und θ repräsentiert wurden.

Ergebnisse

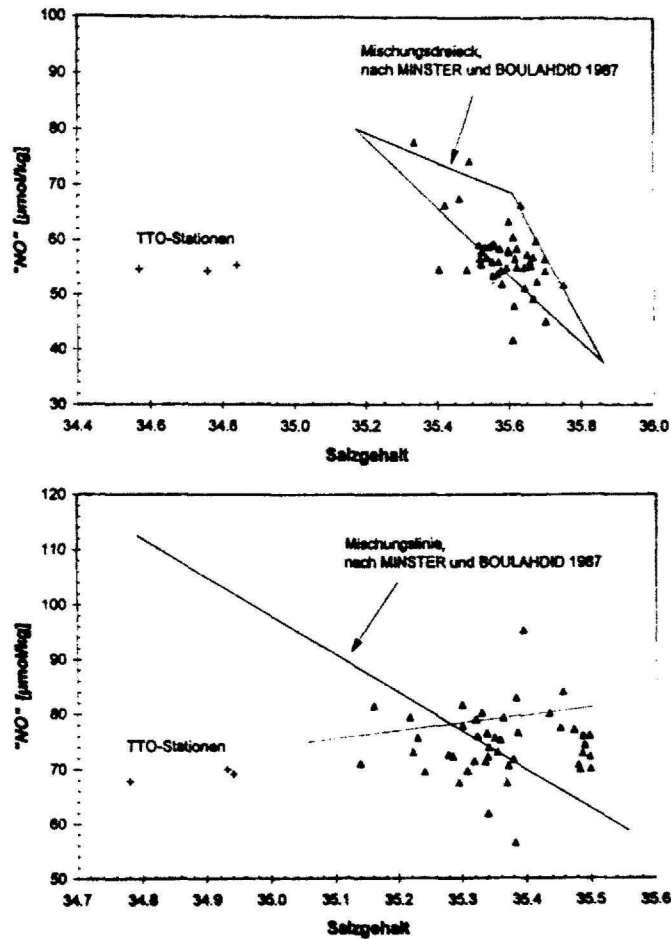


Abb. 49 Auftragung von NO_3^- gegen den Salzgehalt auf den Isopyknen 27.00 (a) und 27.20 (b). Dargestellt sind die von MINSTER und BOULAHIDID (1987) für den TTO-NAS-Datensatz gefundenen Mischungsverhältnisse sowie drei TTO-Stationen südlich der Grand Bank vor Neufundland. Die durch invertierte Symbole hervorgehobenen Datenpunkte wurden in der weiteren Betrachtung als Endglieder ausgewählt.

Schon auf der Isopykne 27.00 deutet sich eine Vermischung an, die in Richtung auf drei bei MINSTER und BOULAHIDID nicht berücksichtigte TTO-Stationen weist. Diese Stationen (nähere Angaben fehlen in der Arbeit) liegen südlich der Grand Bank vor Neufundland und stehen damit auch geographisch in einem klaren Zusammenhang mit dem beprobten Ost-West-Transect. Der Versuch, zwei Endglieder entlang dieser Ost-West-Vermischungslinie zu finden, führte auf der Isopykne nicht zu einem verwertbaren Ergebnis. Die nach Auswahl geeigneter Endglieder sich ergebenden Beziehungen zwischen ΔAOU , ΔN und ΔP sind in Abb. 50 a-c wiedergegeben

Ergebnisse

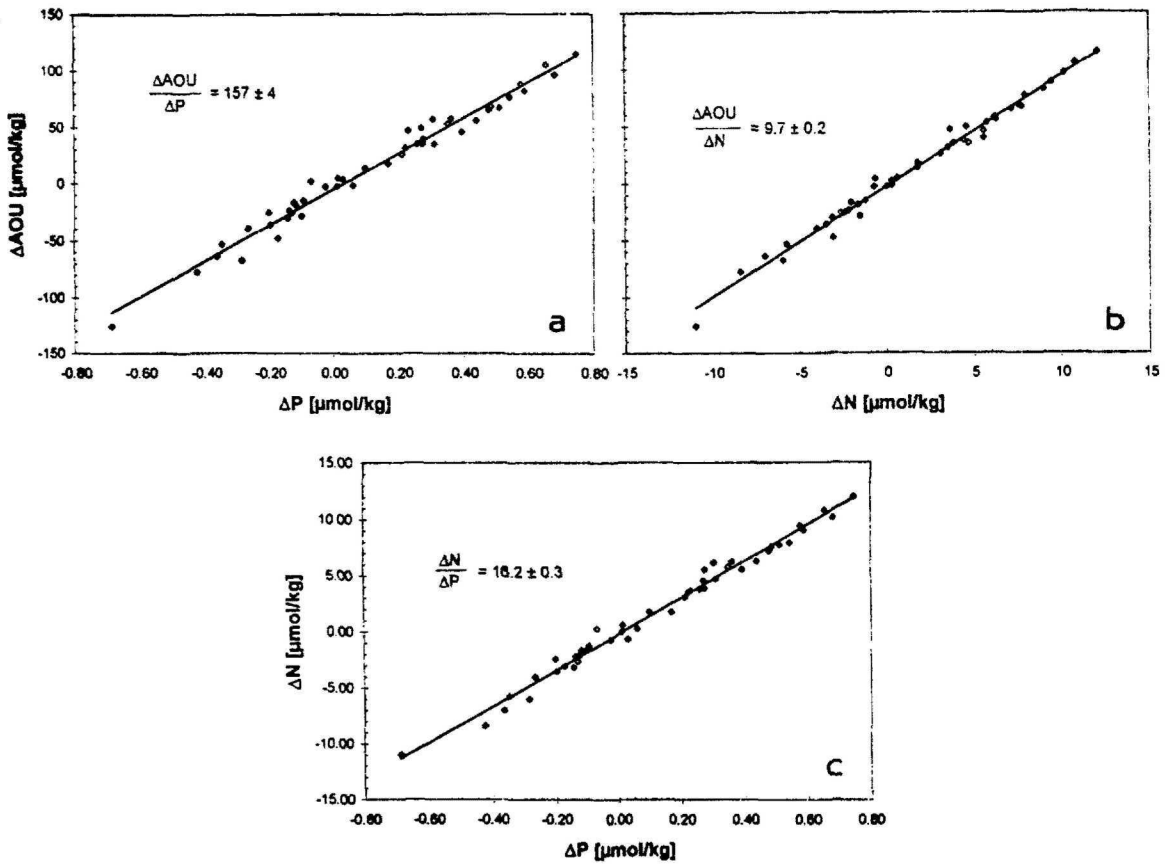


Abb. 50 Korrelationen zwischen ΔAOU , ΔP und ΔN für die Isopykne 27.00, basierend auf einem Konzept von MINSTER und BOULAHIDID (1987).

Deutlicher ausgeprägt ist der Mischungseffekt bei den Daten der Isopykne 27.20. Diese liegen bezüglich der Mischungslinie nach MINSTER und BOULAHIDID relativ eng zusammen und repräsentieren damit nur eine vergleichsweise geringe Nord-Süd-Komponente. Die hier als "Querkomponente" bezeichnete Mischung kann wiederum mit den TTO-Stationen südlich der Grand Bank in Verbindung gebracht werden, die von den Autoren als nicht einzuordnen ausgeschlossen wurden. Die Auswahl zweier Endglieder, die sowohl hinsichtlich dieser alternativen Mischungslinie als auch der geographischen Lage getroffen wurde, führt zu den im folgenden dargestellten Korrelationen (Abb. 51 a-c).

Ergebnisse

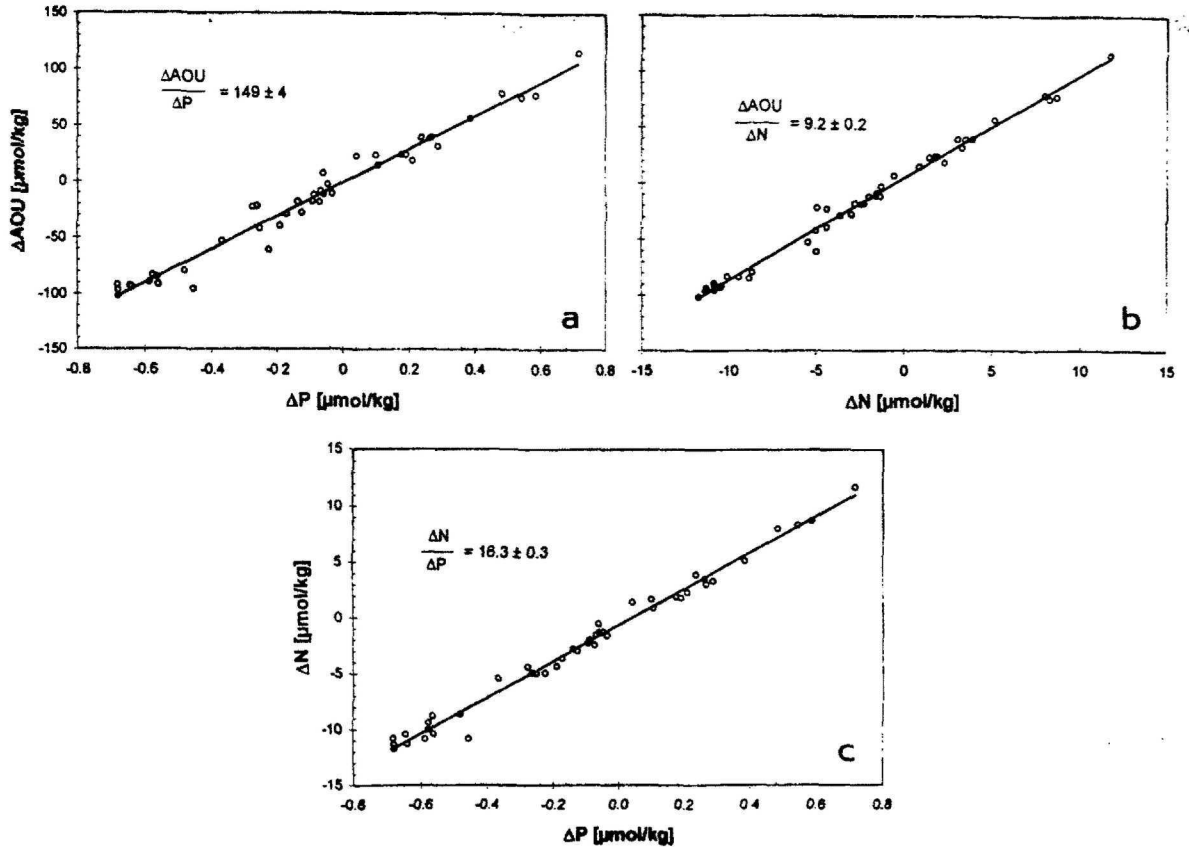


Abb. 51 Korrelationen zwischen ΔAOU , ΔP und ΔN für die Isopykne 27.20, basierend auf einem Konzept von MINSTER und BOULAHID (1987).

Aus den gefundenen linearen Zusammenhängen können direkt die Redfield-Verhältnisse für die Isopykne 27.20 abgeleitet werden. Für das N/P-Verhältnis wurden die Korrelationen $\Delta\text{P}/\Delta\text{N}$ herangezogen, da sie einen deutlich geringeren Fehler aufweisen als eine Berechnung aus den Beziehungen für $\Delta\text{AOU}/\Delta\text{P}$ und $\Delta\text{AOU}/\Delta\text{N}$.

σ_θ	P	N	-O ₂
27.00	1	16.2 ± 0.3	157 ± 4
27.20	1	16.3 ± 0.3	149 ± 4
27.00 (M & B 1987)	1	16.3	157
27.20 (M & B 1987)	1	15.5	160
REDFIELD et al. (1963)	1	16	138

Tab. 10 Redfield-Verhältnisse entlang den Isopyknen 27.00 und 27.20 aus der Berechnung nach MINSTER und BOULAHID (1987). Es sind zusätzlich die Redfield-Verhältnisse der Originalarbeit von REDFIELD et al. (1963) angegeben.

4.8 Berechnung des anthropogenen Anteils im Gesamtkarbonat über das Konzept des "preformed" C_T

Das eingangs ausführlich diskutierte Konzept des "preformed" C_T (Kap. 2.3) wird auf der Basis von ca. 600 C_T - und A_T -Proben in 28 Tiefenprofilen der *METEOR*-Reise 30-2 verfolgt. Dazu sollen zunächst einige Vorbetrachtungen angestellt werden.

Ein Blick auf die O_2 -Sättigung an der Oberfläche (Abb. 52) zeigt typische Werte, die ganz überwiegend im Bereich von 99 bis 103 % liegen. Die Variabilität wird dabei überwiegend durch die Daten aus dem östlichen Becken hervorgerufen. Im westlichen Becken liegen praktisch alle Werte der O_2 -Sättigung zwischen 100 und 102 %. Die beobachtete Situation kann kaum als Argument für die Verwendung von 100 % O_2 -Sättigung als Bezugspunkt zur Berechnung der AOU dienen, da die Oberflächenproben weder hinsichtlich Ort noch Zeit für die Bildung des beprobten Tiefenwassers als repräsentativ betrachtet werden können. Diese Ergebnisse fügen sich vielmehr zwanglos in das in allen Bereichen des Weltozeans gefundene Bild der typischen O_2 -Sättigung ein.

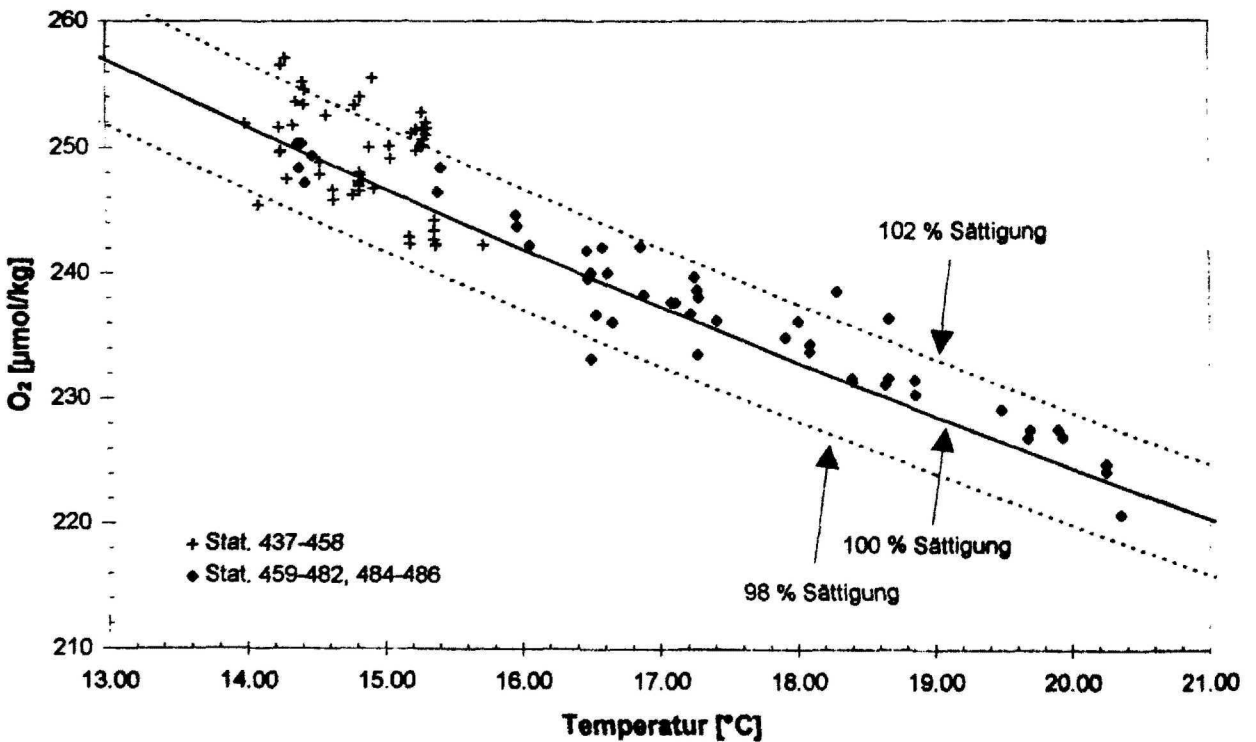


Abb. 52 Auftragung der "mixed layer"-Werte (obere 40 m) der O_2 -Sättigung gegen den Druck. Die punktierte Linie entspricht 100 % O_2 -Sättigung (nach WEISS 1970).

Ergebnisse

Für die Temperaturkorrektur von A_T^0 und $C_T^{0,akt}$ sind in der Literatur mehrere Beziehungen zu finden, die auf unterschiedlichen Datensätzen beruhen. Eine kritische Betrachtung der Effekte der verschiedenen Korrelationen auf die Berechnung des ΔC_T^0 soll durchgeführt werden. Alle im folgenden aufgeführten, in Frage kommenden Beziehungen basieren auf normierten Werten (in $\mu\text{mol/kg}$). Die Angaben in Klammern entsprechen jeweils der Standardabweichung (1σ) der empirischen Beziehungen. Angeführt sind zusätzlich die Temperaturbereiche, in denen die Korrelationen aufgestellt wurden:

$$\begin{aligned} A_T^0 &= 2368 - 4.72 \Theta && \Theta < 17^\circ\text{C} \\ &= 2287 && \Theta > 17^\circ\text{C} \\ C_T^{0,akt} &= 2195 - 9.5 \Theta \end{aligned}$$

(GEOSECS Atlantikdaten, CHEN und MILLERO 1979)

$$\begin{aligned} A_T^0 &= 2385 - 4.10 \Theta && (\pm 10) && \Theta \leq 19.5^\circ\text{C} \\ &= 2306 && (\pm 8) && \Theta > 19.5^\circ\text{C} \\ C_T^{0,akt} &= 2219 - 11.80 \Theta && (\pm 11) && \Theta \leq 19.5^\circ\text{C} \\ &= 2115 - 6.40 \Theta && (\pm 14) && \Theta > 19.5^\circ\text{C} \end{aligned}$$

(GEOSECS Atlantikdaten, CHEN 1982)

$$\begin{aligned} A_T^0 &= 2314.6 - 0.6 \Theta && (\pm 5.7) \\ C_T^{0,akt} &= 2171 - 5.7 \Theta && (\pm 11.1) \end{aligned}$$

(Europäisches Nordmeer, Daten von 1982, CHEN *et al.* 1990)

Aus den während der *METEOR*-Reise 30-2 gewonnenen Oberflächen-daten für C_T und A_T (Proben aus der "mixed layer") wurde eine entsprechende Beziehung für $C_T^{0,akt}$ und A_T^0 berechnet (lineare Regression). Die nC_T - Θ -Beziehung ist in Abb. 53 mit den gefundenen Korrelationen sowie dem Fehler der Anpassung wiedergegeben. Die Stationen der 3. Gruppe zeigen den Einfluß des SAW mit einer eigenen nC_T - Θ -Beziehung, die für die Berechnung ebenso wie die betreffenden Proben nicht herangezogen wurde. Es ergeben sich die folgenden Beziehungen ($\pm 1\sigma$):

$$\begin{aligned} A_T^0 &= 2319 && (\pm 10.5) \\ C_T^{0,akt} &= 2195 - 10.25 \Theta && (\pm 7.6) \end{aligned}$$

Ergebnisse

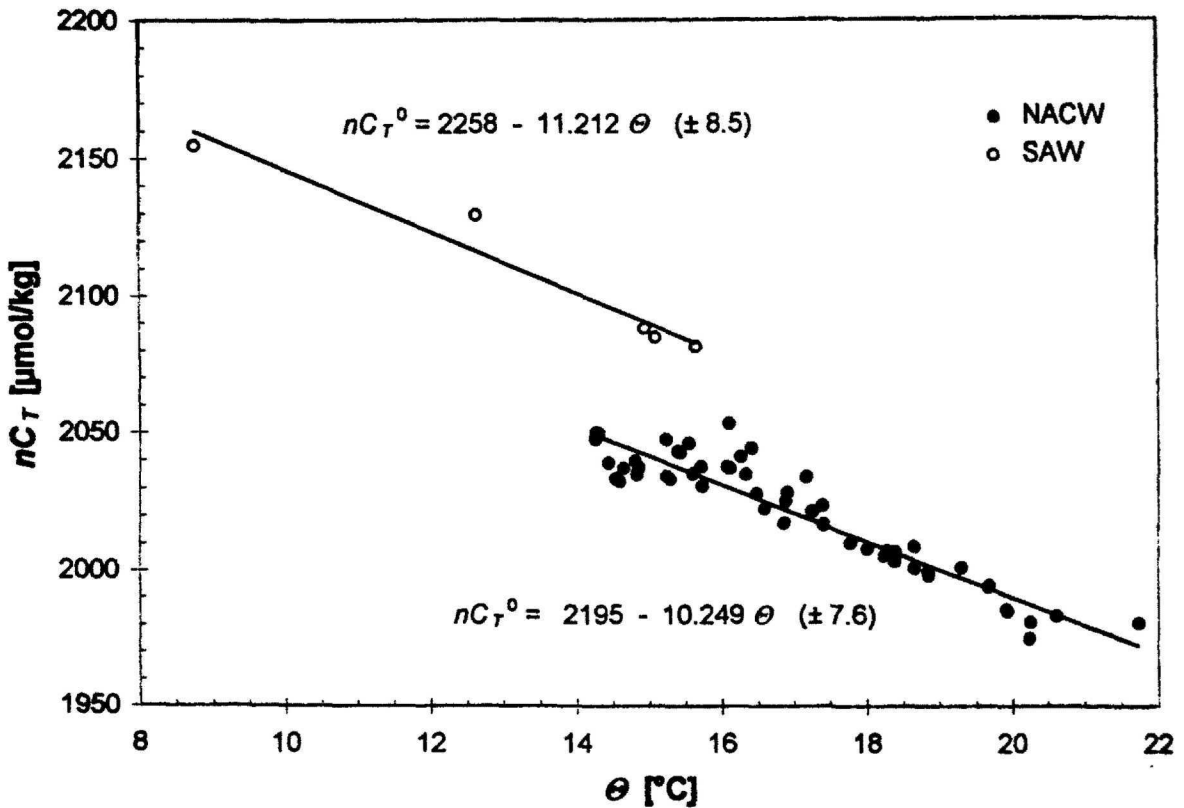


Abb. 53 Auftragung von nC_T gegen θ für die "mixed layer"-Proben aus allen 28 Stationen. Für die Stationen der 3. Gruppe (SAW) findet sich eine eigene Korrelation.

Die Superposition der für den Nordatlantik zur Verfügung stehenden Temperaturkorrelationen für $C_T^{0,akt}$ in Abb. 54 zeigt die prinzipielle Übereinstimmung der gefundenen Beziehung mit den Funktionen aus der Literatur. Lediglich die für den Bereich des Europäischen Nordmeeres gewonnene Beziehung (CHEN *et al.* 1990) zeichnet sich durch eine größere Steigung aus. Diese Diskrepanz ist insofern wichtig, als das Europäische Nordmeer als bedeutendstes Bildungsgebiet des NADW und daher als wichtige Referenz in dieser Berechnung gilt. Inwieweit diese Korrelation für den Ansatz des ΔC_T^0 Gültigkeit besitzt, kann nicht klar beurteilt werden. Es muß berücksichtigt werden, daß zwischen den Beprobungszeiten z.T. mehr als 20 Jahre liegen (1972-1994), in denen eine Änderung der C_T -Werte stattgefunden hat. Die auf den GEOSECS-Daten beruhenden Korrelationen konnten von der weiteren Verwendung ausgeschlossen werden, da die für anthropogen unbelastetes Tiefenwasser berechneten ΔC_T^0 -Werte mit 40-45 $\mu\text{mol/kg}$ dem anthropogenen Signal der 70er Jahre entsprechen, während für die gegenwärtige Atmosphäre Werte um 60 $\mu\text{mol/kg}$ zu erwarten sind.

Auch die Korrelation nach CHEN *et al.* (1990) beruht auf einer Beprobung vor mehr als 10 Jahren (HUDSON-Reise 1982). Ein Vergleich der nach CHEN (1990) und der in dieser Arbeit gefundenen Korrelation berechneten ΔC_T^0 -Werte zeigt unterhalb von 1500 m nur einen sehr geringen Unter-

schied von 0-5 $\mu\text{mol/kg}$. Dabei sind die nach CHEN (1990) berechneten Werte stets etwas größer. Berücksichtigt man den Anstieg des C_T -Gehalts im Oberflächenwasser der Norwegen- und Grönlandsee, so ist davon auszugehen, daß die Korrelation nach CHEN bei unveränderter Steigung einen um maximal 8 $\mu\text{mol/kg}$ größeren Achsenabschnitt erhält. Der Wert von 8 $\mu\text{mol/kg}$ entspricht einem vollständig equilibrierten Oberflächenwasser der Norwegen-/Grönlandsee mit einem Revellefaktor von 14. Je nach mittlerem Sättigungsgrad des Meerwassers zum Zeitpunkt der Tiefenwasserbildung liegt dieser Korrekturwert unter 8 $\mu\text{mol/kg}$. Eine Anwendung dieses Korrekturwertes würde die nach CHEN (1990) erhaltenen ΔC_T^0 -Werte erniedrigen und die Differenz der beiden Ansätze aufheben (bzw. leicht überkompensieren). Angesichts der Genauigkeit des gesamten Konzeptes ist die vorgefundene Übereinstimmung als gut zu beurteilen. Es kann daher davon ausgegangen werden, daß die aus dem eigenen Datensatz ermittelte Korrelation in vollem Umfang anwendbar ist. Die Korrelation von CHEN (1990) führt ebenso wie ältere Korrelationen auf der Basis von GEOSECS-Daten für Tiefen zwischen 0 und 1500 m zu unrealistischen Werten, die z.B. direkt an der Oberfläche die völlige Abwesenheit von anthropogenem CO_2 anzeigen.

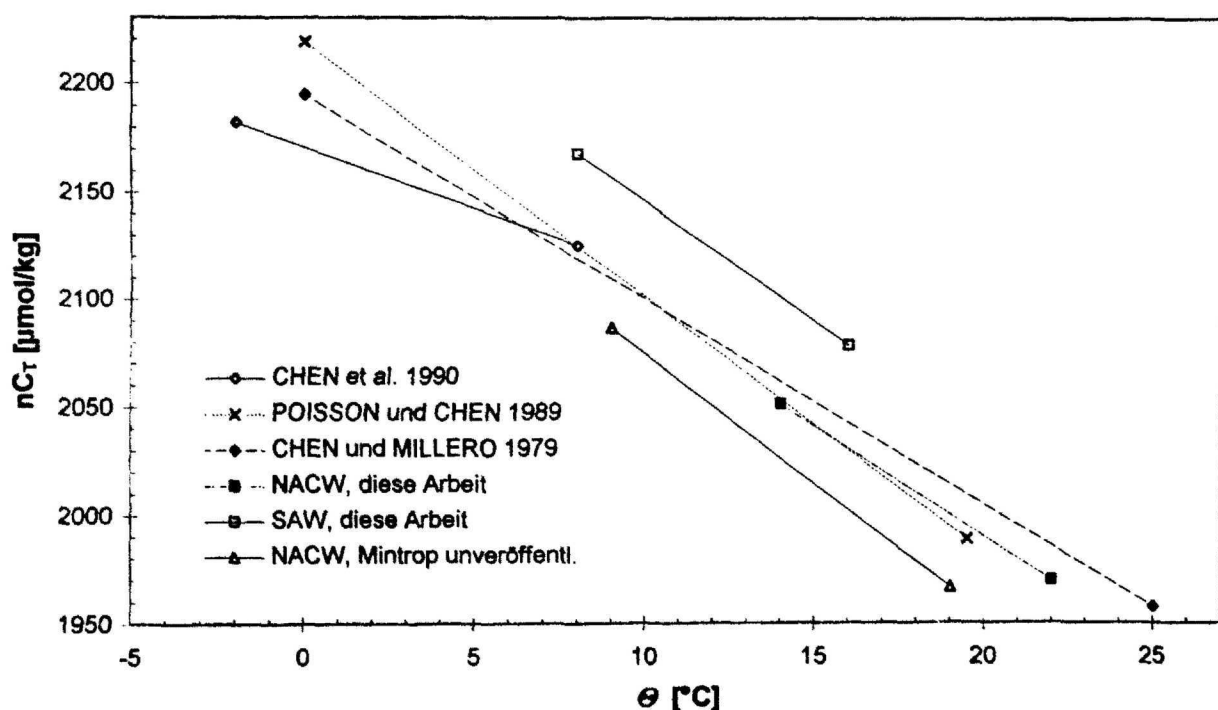


Abb. 54 Superposition der nC_T - θ -Korrelationen aus der Literatur, dieser Arbeit und einer früheren Arbeit von Mintrop (unveröffentlicht) für den Bereich des Atlantiks. Die Endpunkte der Geraden bezeichnen den Temperaturbereich, auf dem die Bestimmung der jeweiligen Korrelation beruht.

In Abb. 55 ist eine Isoliniendarstellung sämtlicher berechneter ΔC_T^0 -Werte wiedergegeben. Für den Bereich des westlichen Beckens wurden die

Ergebnisse

tiefen Proben (> 700 dbar) der Stationen 483, 487 und 488 in die Berechnung mit einbezogen, da keine Abweichung vom allgemeinen Trend des Beckens zu beobachten ist. Zwei auffällige Charakteristika springen sofort ins Auge. Zum einen ist die Eindringtiefe des anthropogenen Signals beachtlich. Im westlichen Becken werden selbst im Tiefenwasser nicht die für anthropogen unbelastetes Wasser zu erwartenden Werte von etwa $60 \mu\text{mol/kg}$ erreicht. Es ist davon auszugehen, daß hier die gesamte Wassersäule bis zum Boden mehr oder minder stark vom anthropogenen CO_2 -Signal durchdrungen ist. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit anderen Arbeiten (CHEN 1982, 1987, 1993). Als zweites auffälliges Merkmal sei der Unterschied zwischen beiden Becken genannt, der sich auch in den ΔC_T^0 -Werten manifestiert. Im östlichen Becken wird im Tiefenwasser ein anthropogen unbelasteter Wasserkörper vorgefunden. Die Eindringtiefe des Signals liegt mit maximal etwa 3500 m deutlich unter der des westlichen Beckens.

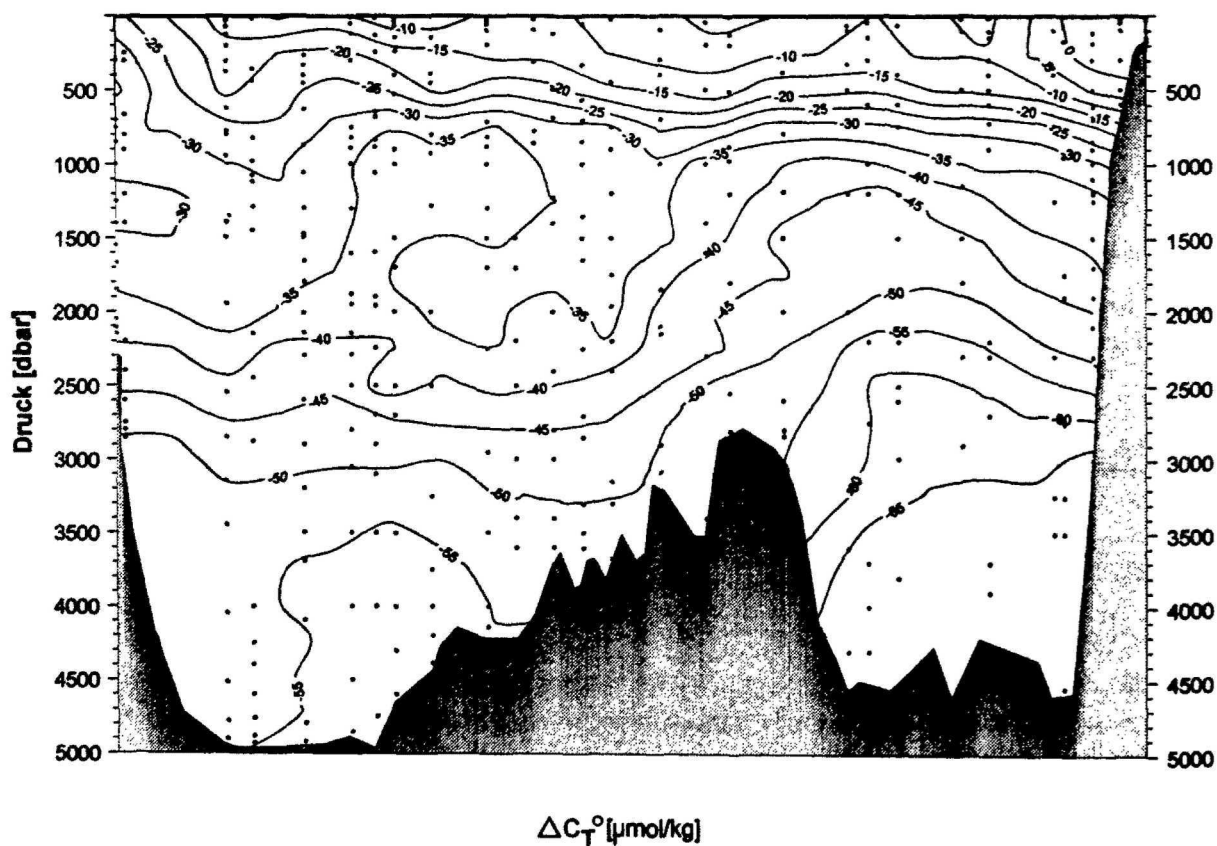


Abb. 55 Isolinien­darstellung der berechneten ΔC_T^0 -Werte entlang des Ost-West-Schnittes der METEOR-Reise 30-2.

Der Versuch, aus dem gewonnenen Datensatz einen Wert für den AOU-Faktor zu ermitteln, beruht auf folgender Vorgehensweise. Durch Einsetzen und Umformen der Gleichungen (40) und (48) wird die Beziehung (91) erhalten:

Ergebnisse

$$\Delta C_T - 0.5 \Delta A_T = 0.823 \cdot AOU + \Delta C_T^0 \quad (91)$$

mit

$$\Delta C_T = C_T - C_T^{0,akt}$$

$$\Delta A_T = A_T - A_T^0$$

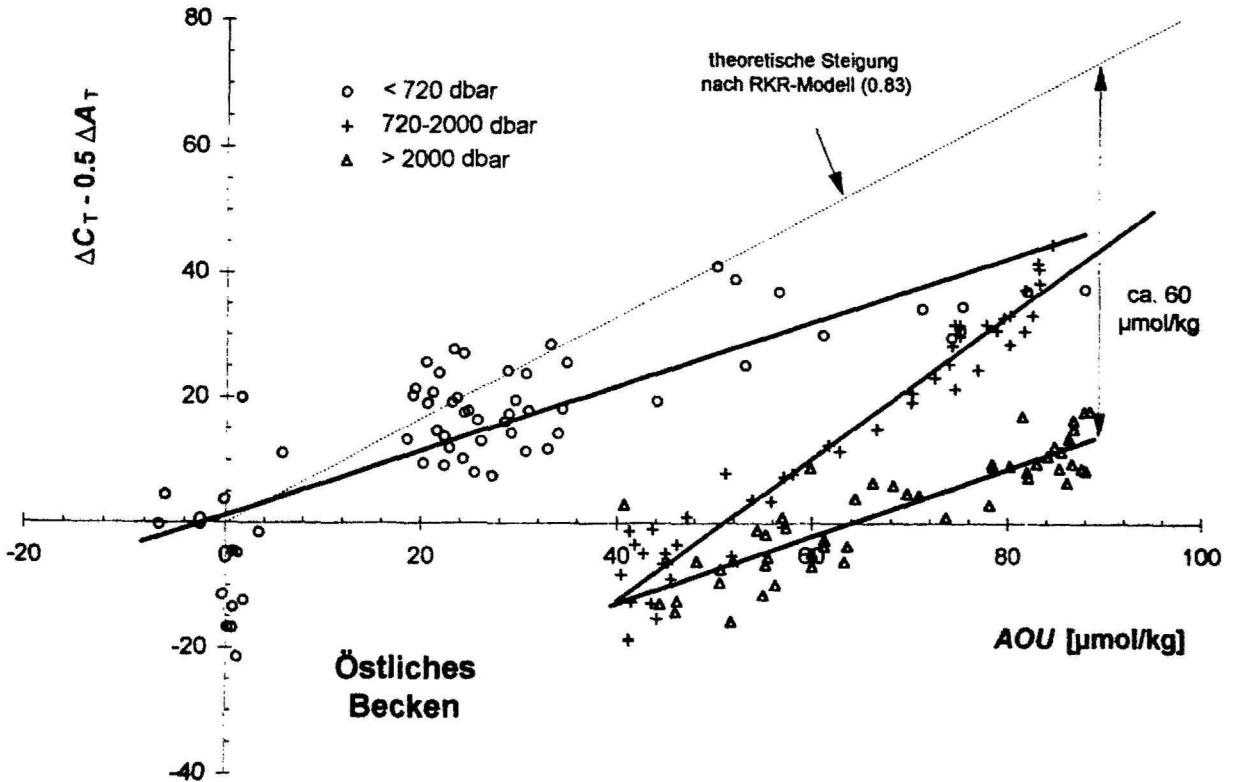


Abb. 56 Auftragung von $\Delta C_T - 0.5 \Delta A_T$ gegen AOU für die Daten des östlichen Beckens. Die Daten folgen linearen Beziehungen, die für die drei markanten Bereiche der AOU -Tiefenprofile aufgestellt werden können: Oberfläche bis AOU -Maximum bei etwa 720 dbar (a), AOU -Maximum bis AOU -Minimum bei etwa 2000 dbar (b), AOU -Minimum bis zum Boden (c). Ebenso ist eine Gerade mit der Steigung 0.83 (AOU -Faktor nach RKR-Modell) eingezeichnet..

Die Auftragung der linken Seite der Gleichung, die ja keinerlei *a priori*-Informationen über das Redfield-Verhältnis enthält, gegen AOU sollte für anthropogen unbelastetes Wasser eine lineare Beziehung liefern, aus deren Steigung der gültige AOU -Faktor ermittelt werden kann. Der Achsenabschnitt liefert zugleich die Größe des anthropogenen Signals. Der in der jüngeren Literatur und dieser Arbeit verwendete Faktor von 0.78 (statt des theoretischen RKR-Wertes von 0.83) ist auf diese Weise aus verschiedenen Datensätzen ermittelt worden. Die Abb. 56 und 57 zeigen die Ergebnisse der Auftragung nach Gleichung (91) für das westliche und östliche Becken. Aufgrund der schon diskutierten Beobachtung, daß das anthropogene Signal im Westen

Ergebnisse

über die volle Wassersäule eingedrungen ist, kann hier kein Wert für den AOU-Faktor ermittelt werden. Die Beziehung zwischen $\Delta C_T - 0.5 \Delta A_T$ und AOU ist durch den über die gesamte Wassersäule variablen Anteil des anthropogenen CO_2 verfälscht. Auch im östlichen Becken ist die Bestimmung des AOU-Faktors praktisch nicht möglich, da lediglich in Tiefen von mehr als 3500 m anthropogen unbeeinflusstes Wasser aufgefunden wird. Der AOU-Bereich der betreffenden Proben ist jedoch so schmal, daß keine sichere Bestimmung durchgeführt werden kann. Der Nordatlantik stellt mit seiner maximalen Eindringtiefe ein Seegebiet dar, in dem der AOU-Faktor auf diesem Weg nicht bestimmt werden kann.

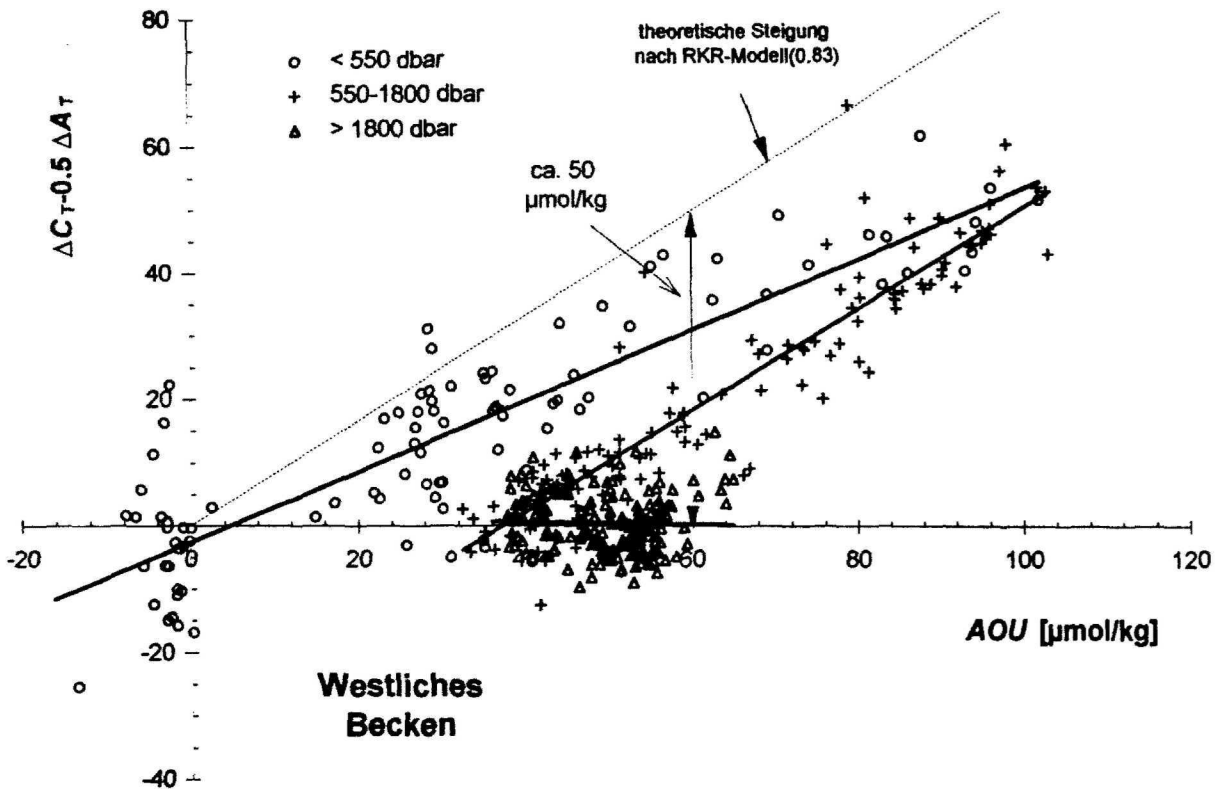


Abb. 57 Auftragung von $\Delta C_T - 0.5 \Delta A_T$ gegen AOU für die Daten des westlichen Beckens. Die Daten folgen drei linearen Beziehungen, die für die drei markanten Bereiche der AOU-Tiefenprofile aufgestellt werden können: Oberfläche bis AOU-Maximum bei etwa 550 dbar (a), AOU-Maximum bis AOU-Minimum bei etwa 1800 dbar (b), AOU-Minimum bis zum Boden (c). Ebenso ist eine Gerade mit der Steigung 0.83 (AOU-Faktor nach RKR-Modell) eingezeichnet.

Ergebnisse

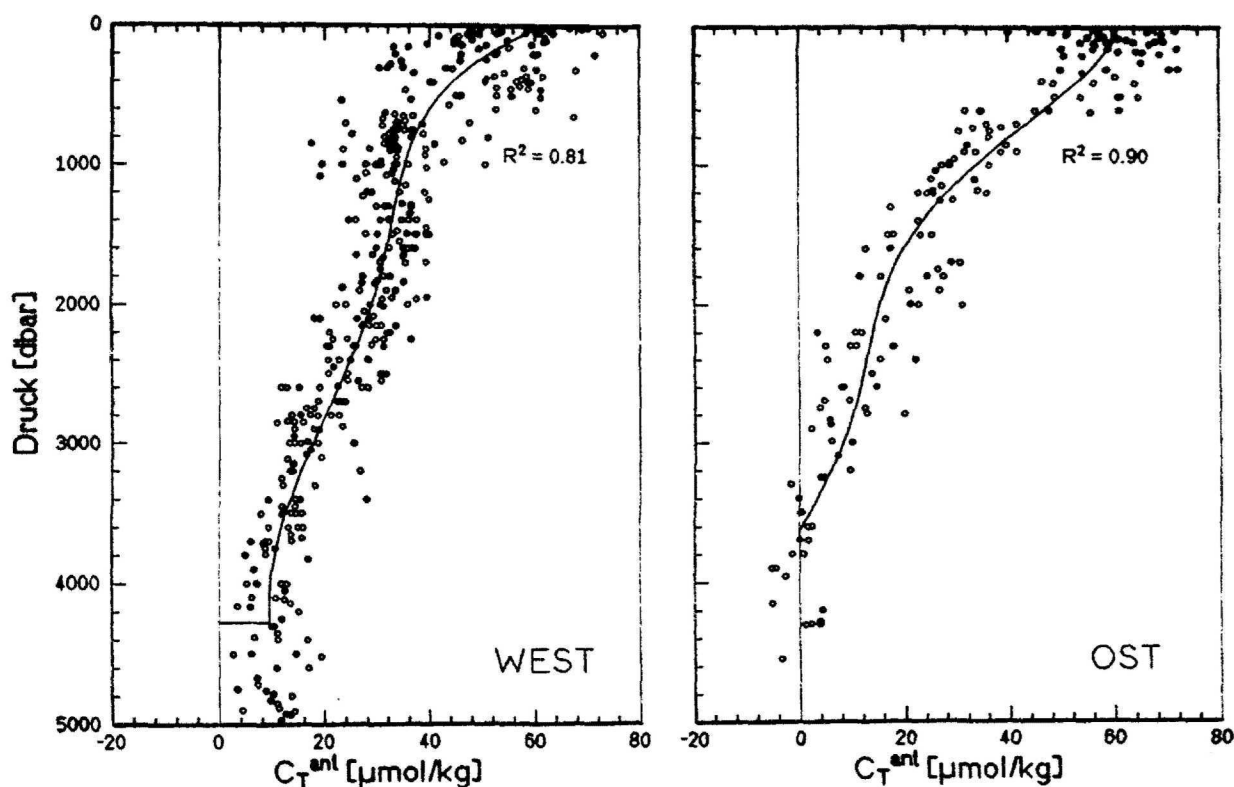


Abb. 58 Kumulierte Tiefenprofile des anthropogenen Gesamtkarbonatanteils C_T^{ant} und Fitpolynome im westlichen (links) und östlichen Becken (rechts) des Nordatlantiks.

Die klare Trennung der beiden Becken und die gute Übereinstimmung der ΔC_T^0 -Profile innerhalb der beiden Becken erlauben den Versuch einer Bilanzrechnung des anthropogenen CO_2 -Inventars im Nordatlantik zwischen 15°N und ca. 65°N . Um das Inventar zu berechnen, wurde der Mittelwert der anthropogen unbeeinflussten ΔC_T^0 -Werte im Tiefenwasser des östlichen Beckens (3400-4600 dbar) als Referenzwert $\Delta C_T^{0,\text{ref}}$ für den gesamten Bereich des Nordatlantiks definiert. Dieses Verfahren war unumgänglich, da im westlichen Becken kein anthropogen unbeeinflusster Referenzwert im Tiefenwasser existiert. Es impliziert die Annahme, daß der Referenzwert $\Delta C_T^{0,\text{ref}}$ für beide Becken Gültigkeit besitzt. Über Gleichung (92) kann dann für jede Probe ein absoluter (positiver) Wert für den anthropogenen Anteil (C_T^{ant} , auch als "excess CO_2 " bezeichnet) des Gesamtkarbonats ermittelt werden:

$$C_T^{\text{ant}} = \Delta C_T^0 - \Delta C_T^{0,\text{ref}} \quad (92)$$

Aus den auf diese Weise gewonnenen C_T^{ant} -Profilen wurde für jedes Becken ein Fitpolynom 5. Grades berechnet, das die becken-typischen Verhältnisse recht gut wiedergibt: $R^2 = 0.90$ (Ost), $R^2 = 0.81$ (West) (Abb. 58). Die hierbei beobachtete Streuung der C_T^{ant} -Werte ist überwiegend in der geringeren Reproduzierbarkeit der potentiometrischen Alkalinitätsbestimmung begründet. Als Indiz für die Berechtigung des gewählten Verfahrens kann die

Beobachtung gelten, daß die so für das Oberflächenwasser beider Becken ermittelten C_T^{ant} -Werte des Polynoms mit $61.1 \mu\text{mol/kg}$ identisch sind. Durch Integration der Funktionen (im westlichen Becken über die mittlere Wassertiefe $> 1000 \text{ m}$, abgeschätzt nach MENARD und SMITH 1966) und Einbeziehung der Ozeanfläche (ab 1000 m-Tiefenlinie, Abb. 55) des östlichen bzw. westlichen Beckens zwischen 15°N und der Grönland-Island-Schwelle/Island-Färöer-Schwelle als nördlicher Begrenzung kann eine Abschätzung des anthropogenen CO_2 -Inventars gegeben werden (Tab. 11).

Becken	Fläche [10^6 km^2]	mittlere Tiefe [m]	Integral [10^6 mol/km^2]	anthropog. Inventar [10^{15} mol CO_2]	anthropog. Inventar [Gt C]
NA - Ost	12.2	-	119	1.45	17.4
NA - West	10.8	4250	89	0.96	11.6
Summe	23.0	-	-	2.41	29.0

Tab. 11 Berechnung des anthropogenen CO_2 -Inventars für das östliche und westliche Becken des Nordatlantiks zwischen 15°N und der Grönland-Island-Schwelle bzw. Island-Färöer-Schwelle als nördlicher Begrenzung.

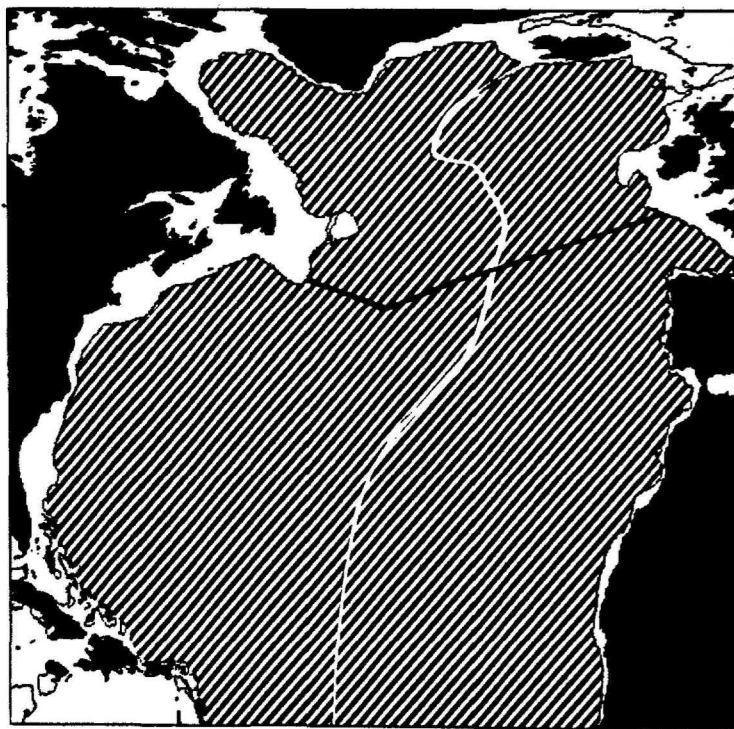


Abb. 59 Darstellung der Flächen des Nordatlantiks (flächentreu), die bei der Berechnung des anthropogenen CO_2 -Inventars berücksichtigt wurden. Als Grenzen wurden die 1000-m-Tiefenlinie, die Kammlinie des mittelatlantischen Rückens, 15°N und die Grönland-Island-Schwelle/Island-Färöer-Schwelle gewählt. Für jedes Becken wurde ein individuelles Fitpolynom berechnet.

5. Diskussion

5.1 $p\text{CO}_2$ -Messungen und CO_2 -Flußberechnungen

Basierend auf den Experimenten zur Qualitätsbestimmung des neu-entwickelten Meßsystems zur kontinuierlichen Bestimmung des $p\text{CO}_2$ in Meerwasser und Atmosphäre, die weiter oben bereits abschließend diskutiert wurden, kann davon ausgegangen werden, daß die absolute Genauigkeit der Daten im Bereich von 1-2 μatm liegt (Reproduzierbarkeit von $\leq 0.5 \mu\text{atm}$). Die beobachtete Variabilität des $p\text{CO}_2$ kann daher praktisch ausschließlich auf die natürlichen Verhältnisse zurückgeführt werden. Das analytisch bedingte Rauschen trägt in zu vernachlässigendem Maße dazu bei. Insgesamt ist die Variabilität des Meerwasser- $p\text{CO}_2$ moderat. Der atmosphärische $p\text{CO}_2$ zeigt hingegen eine merkliche Variabilität, die zum Teil durch Luftdruckschwankungen und die unterschiedlichen Temperaturen der Meeresoberfläche (SST, Einfluß auf Wasserdampfkorrektur) zu erklären ist. Aber auch der CO_2 -Molenbruch ($x\text{CO}_2$) in der Atmosphäre zeigt Schwankungen und sprunghafte Änderungen, die überwiegend mit den meteorologischen Bedingungen (Wetterumschwung, Durchzug von Fronten, Inversionswetterlage) in Zusammenhang stehen. Ein Vergleich mit den langjährigen CO_2 -Messungen auf Sable Island (HIGUCHI *et al.* 1995) zeigt eine durchaus vergleichbare Variabilität.

Die vorgefundene spätsommerliche Situation ist von einem geringen Einfluß der Primärproduktion auf den $p\text{CO}_2$ gekennzeichnet. Die in der Oberflächenschicht praktisch aufgebrauchten Nährstoffe schließen ohnehin eine nennenswerte Primärproduktivität aus. Auch die Wassertemperatur kann die vorgefundene Verteilung des $p\text{CO}_2$ nicht erklären. Während der Ostwärtsbewegung des Oberflächenwassers kommt es trotz der erheblichen Temperaturabnahme zu einer leichten Erhöhung des Meerwasser- $p\text{CO}_2$, die durch CO_2 -Aufnahme aus der Atmosphäre erklärbar ist. Ein Vergleich mit C_T -Daten bestätigt diese Interpretation. Eine entsprechende Einmischung von Wasser mit einem höheren $p\text{CO}_2$ aus tieferen Schichten ist vermutlich von untergeordneter Bedeutung. Im ozeanischen Zirkulationsgefüge ist diese Beobachtung wichtig. Die nach Nordosten transportierten Wassermassen stellen einen Teil der "conveyor belt"-Zirkulation dar. In einer vereinfachten Sichtweise kann dieses oberflächennah nach Norden transportierte Wasser als eine Art Kondensator betrachtet werden, dessen Kapazität durch die Änderung von Temperatur und Salzgehalt thermodynamisch bestimmt ist. Wenn ein Teil dieses Wassers schließlich in den Tiefenwasserbildungsgebieten der Grönlandsee im Zuge der thermohalinen Zirkulation in größere Tiefen absinkt, dann ist der Einfluß dieses Vorgangs für die Aufnahme von anthropogenem CO_2 von entscheidender Bedeutung. Je stärker der Kondensator aufgeladen ist, desto größer ist der Eintrag von anthropogenem CO_2 , desto größer ist somit die Leistung der physikalischen Pumpe.

Der Aufladungsgrad des Kondensators wird durch das Zusammenwirken vieler Faktoren bedingt, die teils direkt auf die Veränderung des $p\text{CO}_2$ im Oberflächenwasser wirken (Temperatur, Salzgehalt, Primärproduktion) und teils die Transfargeschwindigkeit von CO_2 zwischen Ozean und Atmosphäre steuern (Windregime). Die Geschwindigkeit der ablaufenden Prozesse erhält vor dem Hintergrund der Strömungsgeschwindigkeit des Wassers eine entscheidende Funktion. Es ist dabei bisher nicht geklärt, welchen typischen Sättigungsgrad das während der Ereignisse der Tiefenwasserbildung absinkende Wasser besitzt. Die hier aufgezeigten Ergebnisse können naturgemäß keine Antwort auf diese Frage geben. Sie deuten aber darauf hin, daß im Bereich des Nordatlantischen Stromes trotz der starken Temperaturerniedrigung sogar eine leichte Erhöhung des $p\text{CO}_2$ stattfindet, was den Aufladevorgang des Kondensators belegt. Das in nördliche Regionen versetzte Wasser folgt in dem beprobten Zeitraum mit einem konstanten bzw. sogar leicht abnehmenden Untersättigungsgrad den hydrographischen Bedingungen.

Der gemessene Meerwasser- $p\text{CO}_2$ fügt sich durchaus in das aktuelle Bild des Nordatlantiks ein. SCHNEIDER und MORLANG (1995) fanden im November 1991 auf 40°N im östlichen Atlantik Werte um $325 \mu\text{atm}$. Für die Monate Mai und Juni liegen von verschiedenen Autoren $p\text{CO}_2$ -Daten im Nordatlantik vor (z.B. WATSON *et al.* 1991, SCHNEIDER *et al.* 1992, ROBERTSON *et al.* 1993, 1994, SCHNEIDER und MORLANG 1995). Sie belegen die stärkere Variabilität des $p\text{CO}_2$ während Blütensituationen. Das Bild ist jedoch immer von einer mehr oder minder starken Untersättigung des Oberflächenwassers mit typischen Werten zwischen $340 \mu\text{atm}$ und $280 \mu\text{atm}$ geprägt.

In der saisonalen Variabilität des $p\text{CO}_2$ liegt ein entscheidendes Problem der Flußberechnungen. Mehrere jahreszeitlich bedingte Zyklen überlagern sich hierbei. Ihre Effekte auf den Meerwasser- $p\text{CO}_2$ sind z.T. gegenläufig. Während der Jahresgang der Temperatur zur Erhöhung des $p\text{CO}_2$ im Sommer (Erwärmung des Oberflächenwassers) und v.v. zur Erniedrigung im Winter (Abkühlung) führt, bewirkt der Jahresgang der Primärproduktion eine Absenkung des Oberflächen- $p\text{CO}_2$ im Sommer, die im Winter nicht stattfindet. Auch die mittlere Windgeschwindigkeit zeigt einen ausgeprägten Jahresgang mit Maxima im Winter und Minima im Sommer und führt damit zu jahreszeitlich variierenden Austauschgeschwindigkeiten für CO_2 . Es hängt daher im Detail von den absoluten Beiträgen dieser Effekte ab, welche Veränderungen im $p\text{CO}_2$ zu beobachten sind. Eine Vorhersage ist extrem schwierig, auch wenn sich für bestimmte Seegebiete oder Zeiträume gültige Korrelationen zwischen $p\text{CO}_2$ und Wassertemperatur oder Chlorophyll-Gehalt aufstellen lassen.

Eine Extrapolation des im Rahmen dieser Arbeit für den Zeitraum Oktober/November vorgefundenen Bildes auf das gesamte Jahr stünde wissenschaftlich auf allzu wackeligen Beinen. Eine solche Vorgehensweise würde sowohl die saisonale als auch die weitaus weniger bekannte interannuelle Variabilität außer acht lassen. ROOS und GRAVENHORST (1984) ermittelten aufgrund einer Auswertung aller zur Verfügung stehenden $p\text{CO}_2$ -Daten eine mittlere Partialdruckdifferenz von etwa $-40 \mu\text{atm}$ im betreffenden Seegebiet. Aufgrund der sehr unterschiedlichen Qualität der herangezogenen Datensätze

ist jedoch der Fehler dieser Bestimmung relativ hoch. Die vorgefundene mittlere Partialdruckdifferenz von $-28.5 \mu\text{atm}$ entspräche bei einem mittleren Austauschkoeffizienten von $0.061 \text{ mol/m}^2\cdot\text{yr}\cdot\mu\text{atm}$ (globaler Wert, basierend auf natürlicher ^{14}C -Verteilung) einem Nettofluß von ca. 0.5 Gt C/yr für den Nordatlantik zwischen 15°N und 65°N . Dieser Wert kann vermutlich lediglich als ein Hinweis auf die Größenordnung des Nettoflusses von CO_2 gewertet werden. Doch selbst wenn ein repräsentativer mittlerer $\Delta p\text{CO}_2$ -Wert bekannt wäre, träten Unterschiede in den Flußberechnungen von 100 % und mehr, je nach verwendeter Parametrisierung der Transfargeschwindigkeit, zutage. Die modellierte ozeanische Aufnahme von anthropogenem CO_2 von 2.0 Gt C/yr entspricht für den obigen mittleren Transferkoeffizienten einer mittleren Partialdruckdifferenz von $8 \mu\text{atm}$ zwischen Weltozean und Atmosphäre. Fehler in der Größenordnung, wie sie durch die Unsicherheit der Bestimmung der Transfargeschwindigkeit auftreten, sind daher vor diesem Hintergrund als sehr problematisch zu bewerten.

Eine weitere Fehlerquelle ist in der Temperatur des Oberflächenfilms ("skin") zu sehen. Direkt an der Phasengrenze wird für die Flußberechnung die Gültigkeit des Henry-Gesetzes angenommen, d.h. es stellt sich in der Wasserphase ein Partialdruck entsprechend der Temperatur und dem Salzgehalt des Oberflächenfilms ein. Eine etwaige Temperaturdifferenz zwischen "mixed layer" und Oberflächenfilm führt zu einer Verfälschung der Flußberechnung, wenn - wie üblich und ohne Bestimmung der "Skin"-Temperatur auch unumgänglich - für die Berechnung des CO_2 -Gradienten die Temperatur der "mixed layer" herangezogen wird. Für den Nordatlantik wurden Temperaturdifferenzen von einigen Zehntelgraden mit wechselndem Vorzeichen und einem ausgeprägten Tag-Nacht-Rhythmus beschrieben (SCHLUESSEL *et al.* 1990). Die mittlere Temperaturdifferenz zwischen "skin" und "mixed layer" liegt hiernach bei -0.2°C . HASSE (1971) hat eine Formel zur Berechnung der Temperaturdifferenz als Funktion des Wärmeflusses durch die Luft-Wasser-Grenzfläche vorgeschlagen, nach der ROBERTSON und WATSON (1992) einen mittleren globalen "Skin-Effekt" von -0.3°C berechneten. Dieser Wert stimmt mit dem von SCHLUESSEL *et al.* (1990) recht gut überein. Wird die Flußberechnung, basierend auf dieser mittleren Temperaturdifferenz von -0.3°C , durchgeführt, so ergeben sich um ca. 8 % reduzierte Werte. Dieser relativ starke Effekt offenbart eine zusätzliche Unsicherheit der Bestimmung, da aktuelle Meßwerte für die Oberflächentemperatur in der Regel nicht verfügbar sind.

5.2 Berechnung des Redfield-Verhältnisses

Die Berechnung des Redfield-Verhältnisses konnte keine Verbesserung gegenüber den in der Literatur beschriebenen Arbeiten liefern. Die Ergebnisse stimmen zwar insgesamt recht gut mit den Originalarbeiten der beiden ausgewählten Konzepte überein, die z.T. recht weiten Fehlergrenzen begrenzen jedoch die Aussagekraft der Ergebnisse erheblich. Insgesamt muß der vorliegende Datensatz als nicht ideal für die Berechnung der Redfield-Verhältnisse angesehen werden. Die Mischungsverhältnisse sind im Detail sehr viel komplizierter, als sie durch die Annahme einer in erster Näherung binären Mischung charakterisiert werden können. Insbesondere bei dem Verfahren nach MINSTER und BOULAHID (1987) ist die Wahl der Mischungsglieder mangels klarer Verhältnisse etwas willkürlich.

Die Bestimmung nach TAKAHASHI *et al.* (1985) lieferte sehr ähnliche Korrelationen, wie sie in der Originalarbeit beschrieben wurden. So wurde z.B. für die Alkalinität übereinstimmend auf der Isopykne 27.00 praktisch keine Abhängigkeit von der Sauerstoffkonzentration festgestellt, während auf der Isopykne 27.20 sogar eine positive Abhängigkeit (Abnahme der Alkalinität mit der Sauerstoffkonzentration) beobachtet wurde. Auch die aus den Korrelationen ermittelten "preformed"-Werte stimmen gut mit den Ergebnissen von TAKAHASHI *et al.* (1985) überein (Tab. 8). Lediglich für C_T wurden um ca. 20 $\mu\text{mol/kg}$ höhere "preformed"-Werte gefunden. Diese Zunahme kann zwanglos mit der Zunahme des anthropogenen Anteils am Gesamtkarbonat zwischen der Zeit der GEOSECS-Beprobung und 1994 erklärt werden. So liegt das für 1973 berechnete maximale anthropogene Signal in der Größenordnung von 40 $\mu\text{mol/kg}$ (CHEN 1982), während sich für 1994 bereits ein Wert von ca. 60 $\mu\text{mol/kg}$ ergibt. Die Fehler der Geradenanpassung sind mit Ausnahme der Alkalinität praktisch in allen Fällen identisch mit den von TAKAHASHI *et al.* (1985) angegebenen Fehlern. Die Übereinstimmung der Ergebnisse vor Anwendung der Mischungskorrektur ist als recht gut zu beurteilen.

Nach der Anwendung der Mischungskorrektur ergeben sich z.T. erhebliche Abweichungen der Werte voneinander. Die berechneten Redfield-Verhältnisse stimmen zwar quantitativ in etwa mit den Ergebnissen nach TAKAHASHI *et al.* (1985) überein, sie weisen jedoch einen deutlich größeren Fehler auf. Die von TAKAHASHI *et al.* (1985) beschriebenen Abweichungen vom klassischen Redfield-Verhältnis konnten dabei zumindest tendenziell bestätigt werden: C/P-Verhältnis kleiner (Mittelwert von 93 statt 106), $-O_2/P$ größer (Mittelwert von 181 statt 138). Lediglich für das N/P-Verhältnis wurde praktisch exakt der Redfield-Wert ermittelt. Für das C/P-Verhältnis findet sich bereits bei TAKAHASHI *et al.* (1985) die Anmerkung, daß keine Korrektur für den anthropogenen Beitrag angewendet wurde und das gefundene Verhältnis dementsprechend als untere Grenze zu werten sei. Diese Tatsache gilt in noch stärkerem Maße für die vorliegende Berechnung, die ebenfalls zu einer Unterschätzung des C/P-Verhältnisses führt, dessen Obergrenze bei 130 bzw. 168

liegt (vgl. Tab. 9, (O₂-2N)). Es ergibt sich ein mittlerer Wert für das C/P-Verhältnis von 121.

Als Grund für die relativ ungenaue Bestimmung können verschiedene Ursachen genannt werden. Zum einen liegt das Beprobungsgebiet z.T. in einem Bereich, in dem die Isopyknen an die Oberfläche treten. Die damit verbundene flache Lage der Isopyknen und die relativ kleinen bzw. nicht existenten Differenzen zwischen aktuellen und "preformed"-Werten erschweren die Berechnung und erhöhen den Fehler. Eine ganze Reihe von Stationen der Isopykne 27.00 mußte - wie bereits dargestellt - aus diesem Grunde von der Berechnung ausgenommen werden. Eine weitere potentielle Fehlerquelle liegt in der Kombination zweier Datensätze, zwischen denen etwa 20 Jahre liegen. Die von TAKAHASHI *et al.* (1985) für die südliche Endkomponente gefundenen "preformed"-Werte mußten in Ermangelung eigener Daten auch im Rahmen dieser Berechnung verwendet werden. Etwaige systematische Fehler der angewendeten Analyseverfahren sowie zeitliche Trends, die insbesondere für C_T zu erwarten sind, führen dabei zu einer Inkompatibilität der Datensätze, die schwer abschätzbar ist.

Die Ergebnisse nach MINSTER und BOULAHID (1987) zeigen gute Korrelationen mit einem recht kleinen Fehler der Geradenanpassung. Die ermittelten Redfield-Verhältnisse stimmen im Rahmen der Fehlergrenzen überein. Die von MINSTER und BOULAHID (1987) gefundene Tiefenabhängigkeit des N/P-Verhältnisses deutet sich in den Ergebnissen dieser Arbeit nicht an. Auch die Abnahme des -O₂/P-Verhältnisses zwischen den Isopyknen 27.00 und 27.20 ist als statistisch nicht signifikant zu bewerten. Wichtig ist das Ergebnis, daß auch nach diesem Ansatz das klassische -O₂/P-Verhältnis nach Redfield (138) einer Korrektur nach oben bedarf, wie sie bereits von BROECKER *et al.* (1985b) vorgeschlagen wurde.

Aus beiden Ansätzen ergibt sich (direkt oder indirekt) der Schluß, daß der auf dem klassischen Redfield-Verhältnis beruhende AOU-Faktor in der Berechnung des "preformed" C_T von 0.83 vermutlich zu hoch liegt. Der von BROECKER *et al.* (1985a) bzw. CHEN (1982) vorgeschlagene Wert von 0.78 (inkl. Nitratkorrektur) scheint den natürlichen Verhältnissen auch nach diesen Ergebnissen deutlich näher zu kommen. Trotz der Unsicherheit der hier bestimmten Redfield-Verhältnisse wird die Anwendung des korrigierten AOU-Faktors von 0.78 statt des Redfield-Faktors von 0.83 gestützt.

5.3 C_T -Messungen und das Konzept der "preformed" C_T -Werte

Das durch die gewonnenen Daten belegte Eindringen der anthropogenen CO_2 -Kontamination über die gesamte Wassersäule im Bereich des westlichen Nordatlantiks steht voll im Einklang mit den Ergebnissen anderer Arbeiten, die auf den GEOSECS-Daten beruhen (CHEN 1982, 1987, 1993). Für den östlichen Nordatlantik wurde auch von CHEN eine geringe Eindringtiefe ermittelt. Ein Vergleich mit anderen anthropogenen Tracern spricht ebenfalls klar für die Richtigkeit der hier vorgestellten Ergebnisse. So konnte für Bomben-Tritium im westlichen Nordatlantik ebenfalls das Eindringen bis zum Meeresboden nachgewiesen werden (SARMIENTO *et al.* 1982, OSTLUND und GRALL 1987).

Besonders interessant ist ein Vergleich mit den auf der *METEOR*-Reise 30-2 ebenfalls gemessenen Konzentrationen der Freone CFC-11, CFC-12 und CFC-113 sowie von Tetrachlorkohlenstoff (CCl_4), der eine hervorragende Übereinstimmung zeigt (KOLTERMANN 1995, unkorrigierte Daten von K. Bulsiewicz, Universität Bremen). Aufgrund seiner ausgesprochen ähnlichen atmosphärischen Eintragsfunktion kann das CCl_4 als eines der besten Analoga zum anthropogenen CO_2 betrachtet werden (KRYSELL und WALLACE 1988). Seine Verteilung entlang des WOCE-Transects A2 ist fast identisch mit der des C_T^{ant} . Erwartungsgemäß zeigen sich unbelastete Wassermassen (< 0.5 pmol CCl_4/kg) nur im östlichen Becken unterhalb von 3000-4000 m, während im westlichen Becken kaum Werte unterhalb von 1.5 pmol CCl_4/kg gefunden werden. Für die Freone CFC-11 und CFC 12 und besonders ausgeprägt auch für CFC-113 mit einer deutlich kürzeren atmosphärischen Eintragsgeschichte wird ein qualitativ ähnliches Bild mit geringeren Eindringtiefen gefunden. Im Falle der drei Freone finden sich lineare Zusammenhänge zwischen der Freonkonzentration und den C_T^{ant} -Werten. Da CCl_4 unter bestimmten Bedingungen im Meerwasser abgebaut wird (WALLACE *et al.* 1994) und daher nur bedingt ein konservatives Verhalten zeigt, wird eine deutlich schlechtere Korrelation mit den C_T^{ant} -Werten gefunden. Insgesamt sind diese ersten Ergebnisse sehr ermutigend und belegen die Anwendbarkeit des Konzeptes der Berechnung von "preformed" C_T und damit von C_T^{ant} .

Aus einer von CHEN (1993) durchgeführten Integration des anthropogenen CO_2 im Nordatlantik (zwischen 0° und $65^\circ N$) resultiert ein Wert von 21.5 ± 4.5 Gt C für das Jahr 1973. In den gut 20 Jahren, die zwischen den Beprobungszeiträumen liegen, sind etwa 40 Gt C in Form von anthropogenem CO_2 vom Weltozean aufgenommen worden. Das von CHEN (1993) gefundene Inventar muß daher nicht unerheblich nach oben korrigiert werden. Zur Abschätzung dieser Differenz wurde die in dieser Arbeit für den Bereich des Nordatlantiks zwischen 15° und $65^\circ N$ ermittelte Inventarberechnung überschlagsmäßig bis zum Äquator ausgedehnt. CHEN (1993) gibt die Eindringtiefe zur Zeit der GEOSECS-Expeditionen im Bereich des äquatorialen Atlantiks auf 1000 m (östliches Becken) bzw. 1200 m (westliches Becken) an. Nimmt man

eine Zunahme der Eindringtiefe bis heute um 500 m sowie eine exponentielle Abnahme des anthropogenen Signals mit der Tiefe an, so ergibt sich für den Nordatlantik zwischen 0° und 65°N ein aktuelles anthropogenes CO₂-Inventar von ca. 32 Gt C. Die Differenz von 10.5 Gt C zum Ergebnis von CHEN stellt etwa ein Viertel der in diesem Zeitraum vom Weltozean aufgenommenen 40 Gt C dar. Ein weitergehender Vergleich wird dadurch erschwert, daß bei CHEN (1993) keinerlei Angaben über die Art der durchgeführten Integration zu finden sind. Des weiteren sind die während der GEOSECS-Expeditionen durchgeführten potentiometrischen Bestimmungen des Gesamtkarbonats mit einem systematischen Fehler (MILLERO *et al.* 1993b) und deutlich geringerer Reproduzierbarkeit (ca. um den Faktor 5) behaftet.

Um das im Nordatlantik zwischen 15°N und ca. 65°N ermittelte Inventar des anthropogenen CO₂ von 29 Gt C im globalen Kontext beurteilen zu können, soll es zu der kumulierten anthropogenen CO₂-Produktion seit etwa 1750 in Relation gesetzt werden. Tab. 12 enthält eine Zusammenstellung der Quellen- und Senkenterme nach SUNDQUIST (1993), die gegenüber der Originalarbeit bis 1993 fortgeschrieben wurden. Das Jahr 1993 wurde als Bezugsjahr für den Datensatz aus dem Herbst 1994 gewählt, da angesichts einer Equilibrierungszeit für CO₂ in der Größenordnung von 1 Jahr das anthropogene Signal mit einer entsprechenden Zeitverzögerung in den Ozean eindringt. Für die Hochrechnung wurden aktuelle Daten der Quellenstärken verwendet (fossile Brennstoffe: 5.4 Gt C/yr, Landnutzung: 1.6 Gt C/yr, Ozean: 2.0 Gt C/yr, Atmosphäre: 360 ppmv CO₂, 1 ppmv CO₂ = 2.12 Gt C, nach SUNDQUIST 1993). Die Werte für die ozeanische CO₂-Senke wurden zwei verschiedenen Arbeiten entnommen (höhere Werte nach KEELING *et al.* 1989, niedrigere Werte nach SARMIENTO *et al.* 1992). Die beiden angeführten Zeiträume 1750-1993 und 1850-1993 entsprechen den zwei Fixpunkten des anthropogenen Einflusses. Etwa ab 1750 ist der Einfluß der geänderten Landnutzung in CO₂-Daten aus Eiskernen gegenüber dem natürlichen Signal identifizierbar. Ab etwa 1850 tritt der Effekt der Verbrennung fossiler Brennstoffe hinzu und führt zu einer ersten, leichten Steigerung des CO₂-Anstiegs.

Diskussion

Quellen	1750-1993		1850-1993	
	[Gt C]		[Gt C]	
Fossile Brennstoffe	233.2		232.2	
Landnutzung	166.8		126.8	
Summe	400		359	
Senken	1750-1993		1850-1993	
Atmosphäre	170		149	
Ozean	161	124	141	108
"missing sink"	90	127	48	81

Tab. 12 Globale Quellen und Senken des anthropogenen CO₂ für den Zeitraum 1750-1993 bzw. 1850-1993 (nach SUNDQUIST 1993). Für die ozeanische Senke sind zwei Modellresultate nach KEELING *et al.* (1989, links) und SARMIENTO *et al.* (1992, rechts) angeführt.

Die zur Diskussion stehende Fläche des Nordatlantiks entspricht etwa 6.4 % der Fläche des Weltozeans ($362.0 \cdot 10^6 \text{ km}^2$, nach MENARD und SMITH 1966). Das identifizierte anthropogene CO₂-Inventar entspricht demgegenüber bei Zugrundelegung des Zeitraums 1750-1993 je nach modellierter globaler Ozeanaufnahme zwischen 18 und 23 % des kumulierten anthropogenen CO₂-Signals im Ozean. Dieses Ergebnis stimmt sehr gut mit der weiter oben durchgeführten groben Abschätzung der CO₂-Aufnahme im Nordatlantik überein, die, basierend auf einer Inventarberechnung von CHEN (1993) für GEOSECS-Daten aus Jahre 1973, durchgeführt wurde. Der Nordatlantik liegt demzufolge um den Faktor 3-4 über einer rein flächenproportionalen Senkenstärke und spielt eine im globalen Rahmen ausgesprochen wichtige Rolle. Die qualitative Beobachtung, daß in keinem anderen großen Becken des Weltozeans das anthropogene CO₂-Signal praktisch die gesamte Wassersäule durchdrungen hat, unterstreicht die wichtige Funktion des Nordatlantiks als CO₂-Senke. Das Ergebnis ist mit der allgemein akzeptierten Vorstellung der "conveyor belt"-Zirkulation und der Schlüsselfunktion der nordatlantischen Tiefenwasserbildung im Einklang. In der Isoliniendarstellung von C_T^{ant} (vgl. Anhang III) findet sich im westlichen Becken sogar eine Andeutung des tiefen westlichen Randstroms. Dieses Charakteristikum paßt sehr gut in das Zirkulationsbild des Nordatlantiks, obwohl die Genauigkeit des zugrunde liegenden Konzeptes die sichere Identifizierung derartige Feinstrukturen nicht gestattet.

Die Abschätzung des Fehlers der hier vorgestellten Inventarberechnung ist durch eine formale Fehlerrechnung kaum zu erreichen. Neben den bekannten analytischen Fehlern der chemischen Bestimmungsmethoden kann der über den AOU-Faktor und die Temperaturkorrelation für C_T und A_T eingebrachte Fehler nur grob abgeschätzt werden. Die Annahme von 100 % Sauerstoffsättigung als Referenz zur Berechnung der AOU kann als geringfügiger Fehlerbeitrag betrachtet werden. Auch der Fehler der Integration ist durch die

Diskussion

hohe Probenanzahl nicht entscheidend. Eine gewisse Unsicherheit bringt die Hochrechnung auf den Nordatlantik zwischen 15° und 65°N, die lediglich durch einen Ost-West-Schnitt gestützt wird. Obwohl nicht davon auszugehen ist, daß eine Erweiterung der Datenbasis auf das gesamte Gebiet ein deutlich anderes Ergebnis für das anthropogene CO₂-Inventar liefert, wären entsprechende Untersuchungen auf Nord-Süd-Schnitten in beiden Becken von großem Interesse. Nach einer Bewertung der möglichen Fehlerquellen wird der Fehler des für den Nordatlantik berechneten anthropogenen CO₂-Inventars auf etwa $\pm 20\%$ (= ± 6 Gt C) geschätzt.

6. Zusammenfassung

Die wichtigsten Ziele der Arbeit konnten erreicht werden.

So haben die methodischen Arbeiten zu der erfolgreichen Entwicklung eines automatisierten Meßsystems zur kontinuierlichen Bestimmung des CO₂-Partialdrucks in Meerwasser und Atmosphäre geführt. Die durchgeführten Interkalibrierungen sowie See- und Laborexperimente belegen die hohe Tauglichkeit und analytische Qualität des Systems (vgl. KÖRTZINGER *et al.* 1995), die eine Grundvoraussetzung für die erfolgreiche Bearbeitung der wissenschaftlichen Fragestellungen sind.

Der mit diesem System gewonnene pCO₂-Datensatz stellt eine in sich geschlossene und durch die Vielzahl von zusätzlichen Parametern gut interpretierbare Einheit dar. Er zeichnet für den Nordatlantik ein relativ ruhiges Bild mit einer vergleichsweise schwach ausgeprägten Variabilität. Die durchgeführten Berechnungen des Nettoflusses von CO₂ zwischen Atmosphäre und Ozean stellen eine Momentaufnahme dar, deren Extrapolation in Raum und Zeit als nicht vertretbar betrachtet wird. Nur eine räumlich und zeitlich repräsentative Beprobung kann zu zuverlässigen Flußberechnungen führen. Der vorliegende Datensatz muß daher durch zusätzliche Feldmessungen erheblich ergänzt werden. Das Dilemma der Transfargeschwindigkeit ist durch die parallele Berechnung der momentanen Flüsse nach verschiedenen Ansätzen offenkundig.

Der Versuch, aus den gewonnenen Nährstoffdaten zuverlässige Werte für das Redfield-Verhältnis zu berechnen, kann nur eingeschränkt als erfolgreich bezeichnet werden. Der Grund hierfür ist nicht etwa in der unzureichenden Qualität der Daten zu sehen, sondern in der Anwendbarkeit der bearbeiteten Konzepte. Diese sind auf das Vorliegen klarer binärer Mischungsverhältnisse angewiesen, wie sie näherungsweise in Nord-Süd-Richtung vorgefunden werden. Die durchgeführte Ost-West-Beprobung repräsentiert jedoch eine Vermischungssituation, die durch die betreffenden Konzepte nicht bewältigt werden kann. Trotz dieser Problematik unterstützen die Berechnungen klar die getroffenen Entscheidungen in der Berechnung des anthropogenen CO₂-Inventars.

Die Berechnung des anthropogenen CO₂-Inventars belegt die wichtige Rolle des Nordatlantiks als ozeanische Senke von anthropogenem CO₂. Die Ergebnisse stehen im Einklang mit den Vorstellungen der "conveyor belt"-Zirkulation. Trotz der Kritik an dem gewählten Verfahren stellt es nach wie vor einen der wenigen Ansätze zur direkten Quantifizierung der Aufnahme von anthropogenem CO₂ dar, der zunehmende Beachtung verdient (WALLACE 1995). Wichtige Impulse sind von diesem Verfahren auch für die Validierung von Modellvorhersagen zu erwarten (SARMIENTO *et al.* 1992, STOCKER *et al.* 1994). Die Ergebnisse der Anwendung dieses Konzeptes im Rahmen dieser Arbeit ergeben ein schlüssiges Bild.

7. Ausblick

Durch das vorhandene und neuentwickelte analytische Instrumentarium sind ideale Voraussetzungen gegeben, um auf hohem Niveau sowohl Grundlagenforschung im Bereich des marinen Karbonatsystems als auch Untersuchungen zur ozeanischen Aufnahme von anthropogenem CO_2 durchzuführen. Die geplanten zukünftigen Arbeiten sollen sich dabei an folgenden Aspekten orientieren.

- Die Messungen zur CO_2 -Partialdruckdifferenz sind intensiv mit dem Schwerpunkt Atlantik fortzuführen und international zu koordinieren. Die aktuellen Bemühungen, eine internationale Datenbank für CO_2 -Messungen (C_T , A_T , $p\text{CO}_2$, pH) ins Leben zu rufen, werden sehr begrüßt. In diesem Zusammenhang sollte an die Erstellung einer $p\text{CO}_2$ -Karte für den Nordatlantik gedacht werden, für den eine gute Datenbedeckung vorliegt.

- Der internationale Ansatz zur Interkalibrierung von $p\text{CO}_2$ -Messungen war ein wichtiger Schritt im Zusammenhang mit dem $\Delta p\text{CO}_2$ -Konzept. Vergleichbare Messungen sind eine entscheidende Voraussetzung für den Erfolg dieses globalen Ansatzes. Ein nächster Schritt auf dem Weg zu diesem Ziel ist eine internationale schiffsgestützte Interkalibrierung von $p\text{CO}_2$ -Systemen.

- Um das Verständnis der Kopplungen der Parameter des Karbonatsystems an chemische, physikalische und biologische Faktoren zu verbessern, sind Prozeßstudien mit zeitlich und räumlich hochaufgelösten Messungen (vor allem $p\text{CO}_2$) durchzuführen.

- Im Zuge aufwendiger Forschungskampagnen unter WOCE und JGOFS sind Datensätze zu erwarten, die über das Konzept der "preformed" C_T -Werte zuverlässigere Berechnungen des anthropogenen CO_2 -Inventars erlauben. Über entsprechende Untersuchungen in allen wichtigen Regionen des Weltozeans können neue Abschätzungen der ozeanischen Senke von anthropogenem CO_2 gewonnen werden. Die Ergebnisse lassen zudem wichtige Aussagen für die Kalibrierung von Modellen zu.

- Der entlang WOCE-Transect A2 berechnete Profilschnitt von C_T^{ant} über den Nordatlantik sollte mit Abschätzungen der meridionalen Wassertransporte kombiniert werden. Auf diese Weise können Absolutwerte des jährlichen meridionalen Flusses von anthropogenem CO_2 auf etwa 43°N im Nordatlantik berechnet werden.

- Die berechneten C_T^{ant} -Werte sind ausführlich mit den Bremer Freonmessungen zu vergleichen. Es sind aufgrund der dargestellten Übereinstimmungen interessante Ergebnisse zu erwarten.

8. Literaturverzeichnis

- Almgren T., D. Dyrssen und S. Fonselius (1983). Determination of alkalinity and total carbonate. In: *Methods of Seawater Analysis*, hrsg. von K. Grasshoff, M. Ehrhardt und K. Kremling, Verlag Chemie, Weinheim, 99ff.
- Atkins, P.W. (1988). *Physikalische Chemie*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim.
- Bischof, W. (1975). The influence of carrier gas on the infrared gas analysis of atmospheric CO₂. *Tellus*, 27, 59-61.
- Bischof, W. (1977). Comparability of CO₂ measurements. *Tellus*, 29, 435-444.
- Bolin, B. (1960). On the exchange of CO₂ between the atmosphere and the sea. *Tellus*, 12, 274-281.
- Brewer, P.G. (1978). Direct observation of the oceanic CO₂ increase, *Geophys. Res. Letters*, 5, 997-1000.
- Brewer, P.G., G.T.F. Wong, M.P. Bacon und D.W. Spencer (1975). An oceanic calcium problem? *Earth Planet. Sci. Lett.*, 26, 81-87.
- Brewer, P.G. und J.C. Goldman (1976). Alkalinity changes generated by phytoplankton growth. *Limnol. Oceanogr.*, 21, 108-117.
- Broecker, H.C., J. Petermann und W. Siems (1978). The influence of wind on CO₂-exchange in a wind-wave tunnel, including the effects of monolayers. *J. Mar. Res.*, 36, 595-610.
- Broecker, W.S. (1974). "NO", a conservative water-mass tracer. *Earth Planet. Sci. Letters*, 23, 100-107.
- Broecker, W.S. und T.-H. Peng (1982). *Tracers in the Sea*, Lamont-Doherty Geological Observatory, Columbia University, Palisades, Eldigio Press, New York.
- Broecker, W.S., T. Takahashi und T.H. Peng (1985a). Reconstruction of past atmospheric CO₂ contents from the chemistry of the contemporary ocean: An evaluation. U.S. Department of Energy, Technical Report, DOE/OR-857, Washington, 79pp.
- Broecker, W.S., T. Takahashi und T. Takahashi (1985b). Sources and flow patterns of deep-ocean waters as deduced from potential temperature, salinity, and initial phosphate concentration. *J. Geophys. Res.*, 90, C4, 6925-6939.
- Bryden, H.L. (1973). New polynomials for thermal expansion, adiabatic temperature gradient and potential temperature of sea water. *Deep-Sea Res.*, 20, 401-408.
- Chen, C.-T.A. (1982). On the distribution of anthropogenic CO₂ in the Atlantic and Southern oceans, *Deep-Sea Res.*, 29, 563-580.
- Chen, C.-T.A. (1987). On the depth of anthropogenic CO₂ penetration in the Atlantic and Pacific Oceans. *Oceanologica Acta*, SP, 97-102.

Literatur

- Chen, C.-T. A. (1993). The oceanic anthropogenic CO₂ sink. *Chemosphere*, 27, 1041-1064.
- Chen, C.-T.A. und F.J. Millero (1979). Gradual increase of oceanic CO₂, *Nature*, 277, 205-206.
- Chen, C.-T.A. und R.M. Pytkowicz (1979). On the total CO₂-titration alkalinity-oxygen system in the Pacific Ocean. *Nature*, 281, 362-365.
- Chen, C.-T.A., F.J. Millero und R.M. Pytkowicz (1982). Comment on Calculating the oceanic CO₂ increase: A need for caution by A.M. Shiller. *J. Geophys. Res.*, 87, C3, 2083-2085.
- Chen, C.-T.A., E.P. Jones und K. Lin (1990). Wintertime total carbon dioxide measurements in the Norwegian and Greenland Seas, *Deep-Sea Res.*, 37, 1455-1473.
- Copin-Montegut, C. (1985). A method for the continuous determination of the partial pressure of carbon dioxide in the upper ocean. *Mar. Chem.*, 17, 13-21.
- Copin-Montegut, C. (1988). A new formula for the effect of temperature on the partial pressure of CO₂ in seawater. *Mar. Chem.*, 25, 29-37.
- Copin-Montegut, C. (1989). A new formula for the effect of temperature on the partial pressure of CO₂ in seawater, Corrigendum. *Mar. Chem.*, 27, 143-144.
- Csanady, G.T. (1990). The role of breaking wavelets in air-sea gas transfer. *J. Geophys. Res.*, 95, C1, 749-759.
- Danckwerts, P.V. (1951). Significance of liquid-film coefficients in gas absorption. *Ind. Engng. Chem.*, 43, 1460-1467.
- Deacon, E.L. (1977). Gas transfer to and across an air-water interface. *Tellus*, 29, 363-374.
- Dickson, A. (1981). An exact definition of total alkalinity and a procedure for the estimation of alkalinity and total inorganic carbon from titration data. *Deep-Sea Res.*, 28A, 609-623.
- Dickson, A. (1984). pH scales and proton-transfer reactions in saline media such as seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 48, 2299-2308.
- Dickson, A. (1990). The oceanic carbon dioxide system: planing for quality data. *U.S. JGOFS News*, 2 (2), 2.
- Dickson, A. und F.J. Millero (1987). A comparison of the equilibrium constants for the dissociation of carbonic acid in seawater media, *Deep-Sea Res.*, 34, 1733-1743.
- DOE (1994). *Handbook of methods for the analysis of the various parameters of the carbon dioxide system in sea water*, Version 2, hrsg. von A.G. Dickson und C. Goyet, ORNL/CDIAC-74.

Literatur

- Duinker, J.C. und G. Wefer (1994). Das CO₂-Problem und die Rolle des Ozeans. *Naturwissenschaften*, **81**, 237-242.
- Edmond, J.M. (1974). On the dissolution of carbonate and silicate in the deep ocean. *Deep-Sea Res.*, **21**, 455-480.
- Fofonoff, N.P. (1977). Computation of potential temperature of seawater for an arbitrary reference pressure. *Deep-Sea Res.*, **24**, 489-491.
- Gordon, L.I. und L.B. Jones (1973). The effect of temperature on carbon dioxide partial pressure in seawater, *Mar. Chem.*, **1**, 317-322.
- Goyet, C. und A. Poisson (1989). New determination of carbonic acid dissociation constants in seawater as a function of temperature and salinity, *Deep-Sea Res.*, **36**, 1635-1654.
- Goyet, C. und P.G. Brewer (1993). Biochemical properties of the oceanic carbon cycle. In: *Modeling Oceanic Climate Interactions*, hrsg. von J. Willebrand und D.L.T. Anderson, Springer, Berlin, 271-297.
- Goyet, C., F.J. Millero, A. Poisson und D.K. Shafer (1993). Temperature dependence of CO₂ fugacity in seawater. *Mar. Chem.*, **44**, 205-219.
- Goyet, C. und A.K. Snover (1993). High-accuracy measurements of total dissolved inorganic carbon in the ocean: comparison of alternate detection methods. *Mar. Chem.*, **44**, 235-242.
- Goyet, C. und E.T. Peltzer (1994). Comparison of the August-September 1991 and 1979 surface partial pressure of CO₂ distribution in the Equatorial Pacific Ocean near 150°W. *Mar. Chem.*, **45**, 257-266.
- Hansson, I. (1973). A new set of acidity constants for carbonic acid and boric acid in seawater. *Deep-Sea Res.*, **20**, 461-478.
- Hasse, L. (1971). The sea surface temperature deviation and the heat flow at the sea-air interface. *Boundary-Layer Meteorol.*, **1**, 368-379.
- Higbie, R. (1935). The role of absorption of a pure gas into a still liquid during short periods of exposure. *Trans. Am. Inst. Chem. Engr.*, **35**, 365-373.
- Higuchi, K., V. Hudec, N.B.A. Trivett, C.W. Yuen, D. Chan und C.S. Wong (1995). A statistical comparison of the CO₂ measurements at Cape St. James and Station "P", Canada. *Tellus*, **47B**, 4-16.
- Hollemann, A.F. und E. Wiberg (1985). *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin/New York 1985.
- Hoover, T.E. und D.C. Berkshire (1969). Effects of hydration on carbon dioxide exchange across an air-water interface. *J. Geophys. Res.*, **74**, 456-464.
- Houghton, J.T., G.T. Jenkins und J.J. Ephraums (1990). *Climate Change - The IPCC scientific assessment*. Cambridge University Press, Cambridge.
- Inoue, B.H., Y. Sugimura und K. Fushimi (1987). pCO₂ and δ¹³C in the air and surface sea water in the western North Pacific. *Tellus*, **39B**, 228-242.

Literatur

- Isemer, H.-J. und L. Hasse (1985). *The Bunker Climate Atlas of the North Atlantic Ocean*, Vol. 1: Observations. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg.
- Jähne, B., K.O. Münnich und U. Siegenthaler (1979). Measurements of gas exchange and momentum transfer in a circular wind-water tunnel. *Tellus*, **31**, 321-329.
- Jähne, B., K.O. Münnich, R. Bössinger, A. Dutzi, W. Huber und P. Libner (1987). On the parameters influencing air-water gas exchange. *J. Geophys. Res.*, **92**, C2, 1937-1949.
- Johnson, K.M., A.E. King und J.McN. Sieburth (1985). Coulometric TCO₂ analyses for marine studies; an introduction, *Mar. Chem.*, **16**, 61-82.
- Johnson, K.M. und J.McN. Sieburth (1987). Coulometric total carbon dioxide analysis for marine studies: automation and calibration, *Mar. Chem.*, **21**, 117-133.
- Johnson K.M, K.D. Wills, D.B. Butler, W.K. Johnson und C.S. Wong (1993). Coulometric total carbon dioxide analysis for marine studies: maximizing the performance of an automated gas extraction system and coulometric detector, *Mar. Chem.*, **44**, 167-187.
- Kanwisher, J. (1963). On the exchange of gases between the atmosphere and the sea. *Deep-Sea Res.*, **10**, 195-207.
- Kawase, M. und J.L. Sarmiento (1985). Nutrients in the Atlantic thermocline. *J. Geophys. Res.*, **90**, C5, 8961-8979.
- Keeling, C.D., N.W. Rakestraw und L.S. Waterman (1965). Carbon dioxide in surface waters of the Pacific Ocean. 1. Measurements of the distribution. *J. Geophys. Res.*, **70**, 6087-6097.
- Keeling, C.D., R.B. Bacastow, A.F. Carter, S.C. Piper, T.P. Whorf, M. Heimann, W.G. Mook und H. Roeloffzen (1989). A three-dimensional model of atmospheric CO₂ transport based on observed winds: 1. Analysis of observational data. In: *Aspects of climate variability in the Pacific and the Western Americas*, hrsg. von D.H. Peterson, American Geophysical Union, Washington, 165-236.
- Keeling, R.F. (1993). On the role of large bubbles in air-sea gas exchange and supersaturation in the ocean. *J. Mar. Res.*, **51**, 237-271.
- Kelley Jr., J.J. (1970). Carbon dioxide in the surface waters of the North Atlantic Ocean and the Barents and Kara Seas. *Limnol. Oceanogr.*, **15**, 80-87.
- Kerman, B.R. (1983). A model of interfacial gas transfer for a well-roughened sea. *J. Geophys. Res.*, **89**, 1439-1446.
- Kimoto, T. und A. Harashima (1993). High resolution time/space monitoring of the surface seawater CO₂ partial pressure by ship-of-opportunity, Vortrag auf der 4. Internationalen CO₂-Konferenz, Carqueiranne, Frankreich.
- Körtzinger, A., H. Thomas, B. Schneider, N. Gronau, L. Mintrop und J.C. Duinker (1995). At-Sea intercalibration of two newly designed underway pCO₂ systems - Encouraging results, eingereicht bei *Mar. Chem.*

Literatur

- Koltermann, K.P. (1995) Fahrtbericht der Meteor-Reise Nr. 30-2, in Vorbereitung.
- Kroopnick, P.M. (1985). The distribution of ^{13}C of ΣCO_2 in the world ocean. *Deep-Sea Res.*, **32**, 57-84.
- Krysell, M. und D.W.R. Wallace (1988). Arctic Ocean ventilation studied using a suite of anthropogenic halocarbon tracers. *Science*, **242**, 746-749.
- Levitus, S. (1982). *Climatological Atlas of the World Ocean*. NOAA, Professional Paper 13, U.S. Government Printing Office, Washington, D.C.
- LI-COR (1991). LI-6262 $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ analyzer operating and service manual. Publication No. 9003-59, LI-COR Inc., Lincoln.
- Liss, P.S. (1973). Processes of gas exchange across an air-water interface. *Deep-Sea Res.*, **20**, 221-238.
- Liss, P.S. (1983). Gas transfer: Experiments and geochemical implications. In: *Air-Sea Exchange of Gases and Particles*, hrsg. von P.S. Liss und W.G.N. Slinn, NATO ASI Series, C 108, Reidel, 241-298.
- Liss, P.S. und P.G. Slater (1974). Flux of gases across the air-sea interface. *Nature*, **247**, 181-184.
- Liss, P.S., P.W. Balls, F.N. Martinelli und M. Coantic (1981). The effect of evaporation and condensation on gas transfer across an air-water interface. *Oceanol. Acta*, **4**, 129-138.
- Liss, P.S. und L. Merlivat (1986). Air-Sea gas exchange rates: Introduction and synthesis. In: *The Role of Air-Sea Exchange in Geochemical Cycling*, hrsg. von P. Buat-Ménard, NATO ASI Series, C 185, Reidel, 113-127.
- McDermitt, D.K, J.M. Welles und R.D. Eckles. (1993). Effects of temperature, pressure and water vapor on gas phase infrared absorption by CO_2 . Poster, präsentiert auf "Fall Meeting" der American Geophysical Union, San Francisco, 6.-10. Dezember.
- Mehrbach, C., C.H. Culberson, J.E. Hawley und R.M. Pytkowicz (1973). Measurement of the apparent dissociation constant of carbonic acid in seawater at atmospheric pressure. *Limnol. Oceanogr.*, **18**, 897-907.
- Memery, L. und L. Merlivat (1985). Modeling of gas flux through bubbles at the air-water interface. *Tellus*, **37B**, 272-285.
- Menard, H.W. und S.M. Smith (1966). Hypsometry of ocean basin provinces. *J. Geophys. Res.*, **71**, 4305-4325.
- Merlivat, L. und L. Memery (1983). Gas exchange across an air-water interface: experimental results and modeling of bubble contribution to transfer. *J. Geophys. Res.*, **88**, C1, 707-724.
- Millero, F.J. und A. Poisson (1981). International one atmosphere equation of state of seawater. *Deep-Sea Res.*, **28A**, 625-629.
- Millero, F.J. und M.L. Sohn (1992). *Chemical Oceanography*, CRC Press, Boca Raton.

Literatur

- Millero, F.J., R.H. Byrne, R. Wanninkhof, R. Feely, T. Clayton, P. Murphy and M.F. Lamb (1993a). The internal consistency of CO₂ measurements in the equatorial Pacific. *Mar. Chem.*, **44**, 269-280.
- Millero, F.J., J.-Z. Zhang, K. Lee, D.M. Campbell (1993b). Titration alkalinity of seawater. *Mar. Chem.*, **44**, 153-165.
- Minster, J.-F. und M. Boulahdid (1987). Redfield ratios along isopycnal surfaces - a complementary study. *Deep-Sea Res.*, **34**, 1981-2003.
- NABE (1991). *Data report of the North Atlantic Bloom Experiment April-July 1989*. Process study data report P-1, February 1991. NODC/US-JGOFS data management office, Woods Hole Oceanographic Institution, Woods Hole.
- Naqvi, S.W.A., H.P. Hansen und T.W. Kureishy (1986). Nutrient uptake and regeneration ratios in the Red Sea with reference to the nutrient budgets. *Oceanol. Acta*, **9**, 271-275.
- Ohtaki E., E. Yamashita und F. Fujiwara (1993). Carbon dioxide in surface sea water of the Seto Inland Sea, Japan. *J. Oceanogr.*, **49**, 295-303.
- Ostlund, H.G. und C. Grall (1987). *TTO North and Tropical Atlantic tritium and radio-carbon*. Tritium Laboratory Data Report 16, Rosenstiel School of Marine and Atmospheric Sciences, University of Miami, Florida.
- Pearman, G.I und J.R. Garratt (1975). Errors in atmospheric CO₂ concentration measurements made at monitoring stations. *Tellus*, **27**, 62-65.
- Poisson, A., N. Metzl, C. Brunet, B. Schauer, B. Bres, D. Riu-Pino und F. Louanchi (1993). Variability of sources and sinks of CO₂ in the Western Indian and Southern Oceans during the year 1991, *J. Geophys. Res.*, **98**, C12, 22,759-22,778.
- Redfield, A.C., B.H. Ketchum und F.A. Richards (1963). The influence of organisms on the composition of sea water, In: *The Sea*, Vol. 2, hrsg. von M.N. Hill, Interscience, New York.
- Robertson, J.E. und A.J. Watson (1992). Thermal skin effect of the surface ocean and its implications for CO₂ uptake, *Nature*, **358**, 738-740.
- Robertson, J.E., A.J. Watson, C. Langdon, R.D. Ling und J.W. Wood (1993). Diurnal variation in surface pCO₂ and O₂ at 60°N, 20°W in the North Atlantic, *Deep-Sea Res.*, **40**, 409-422.
- Robertson, J.E., C. Robinson, D.R. Turner, P. Holligan, A.J. Watson, P. Boyd, E. Fernandez und M. Finch (1994). The impact of a coccolithophore bloom on oceanic carbon uptake in the northeast Atlantic during summer 1991. *Deep-Sea Res.*, **41**, 297-314.
- Roos, M. und G. Gravenhorst (1984). The increase in oceanic carbon dioxide and the net CO₂ flux into the North Atlantic, *J. Geophys. Res.*, **89**, C5, 8181-8193.

Literatur

- Roy, R.N., L.N. Roy, K.M. Vogel, C. Porter-Moore, T. Pearson, C.E. Good, F.J. Millero und D.M. Campbell (1993). The dissociation constants of carbonic acid in seawater at salinities 5 to 45 and temperatures 0 to 45°C, *Mar. Chem.*, **44**, 249-267.
- Sarmiento, J., C. Rooth und W. Roether (1982). The North Atlantic tritium distribution in 1972. *J. Geophys. Res.*, **87**, 8047-8056.
- Sarmiento, J.L., J.C. Orr und U. Siegenthaler (1992). A perturbation simulation of CO₂ uptake in an Ocean General Circulation Model. *J. Geophys. Res.*, **97**, C3, 3621-3645.
- Schluessel, W.H. Emery, H. Grassl und T. Mammen (1990). On the bulk-skin temperature difference and its impact on satellite remote sensing of sea surface temperature. *J. Geophys. Res.*, **95**, C5, 13,341-13,356.
- Schneider, B., K. Kremling und J.C. Duinker (1992). CO₂ partial pressure in Northeast Atlantic and adjacent shelf waters: Processes and seasonal variability, *J. Mar. Syst.*, **3**, 453-463.
- Schneider, B. und J. Morlang (1995). Distribution of the CO₂ partial pressure in the Atlantic Ocean between Iceland and the Antarctic peninsula. *Tellus*, **47B**, 93-102.
- Shiller, A.M. (1981). Calculating the oceanic CO₂ increase: A need for caution. *J. Geophys. Res.*, **86**, C11, 11,083-11,088.
- Shiller, A.M. und J.M. Gieskes (1980). Processes affecting the oceanic distributions of dissolved calcium and alkalinity. *J. Geophys. Res.*, **85**, C5, 2719-2727.
- Sigg, L. und W. Stumm (1994). *Aquatische Chemie*, Verlag der Fachvereine, Zürich, B.G. Teubner Verlag, Stuttgart.
- SOMMA (1993). Internationaler SOMMA-Workshop am NOAA-Pacific Marine Environmental Laboratory, Seattle/WA, U.S.A., 1./2. Nov.
- Stumm, W. und J.J. Morgan (1981). *Aquatic Chemistry*, John Wiley & Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore.
- Stocker, T.F., W.S. Broecker und D.G. Wright (1994). Carbon uptake experiments with a zonally-averaged ocean circulation model. *Tellus*, **46B**, 103-122.
- Sundquist, E.T. (1993). The global carbon dioxide budget. *Science*, **259**, 934-941.
- Sundquist, E.T., L.N. Plummer und T.M.L. Wigley (1979). Carbon dioxide in the ocean surface: the homogeneous buffer factor. *Science*, **204**, 1203-1205.
- Takahashi, T. (1961). Carbon dioxide in the atmosphere and in Atlantic Ocean water. *J. Geophys. Res.*, **66**, 477-494.
- Takahashi, T., W.S. Broecker und S. Langer (1985). Redfield ratio based on chemical data from isopycnal surfaces. *J. Geophys. Res.*, **90**, C4, 6907-6924.
- Takahashi, T., J. Olafsson, J.G. Goddard, D.W. Chipman und S.C. Sutherland (1993). Seasonal variation of CO₂ and nutrient salts in the high latitude oceans: a comparative study. *Global Biogeochem. Cycles*, **7**, 843-848.

Literatur

- Tans, P.P., I.Y. Fung und T. Takahashi (1990). Observational constraints on the global atmospheric CO₂ budget, *Science*, 247, 1431-1438.
- UNESCO (1992). *Methodolgy for oceanic CO₂ measurements*, Final report of SCOR Working Group 75, *Tech. Pap. Mar. Sci.*, 65, Paris.
- UNESCO (1994). *Joint IOC-JGOFS Panel on carbon dioxide. Fourth session, Plymouth/U.K., 14-16 June 1993*, Reports of meetings of experts and equivalent bodies. Paris.
- Wallace, D.W.R. (1995). *Monitoring global ocean carbon inventories*. Ocean Observing System Development Panel, Texas A&M University, College Station, TX. 54pp.
- Wallace, D.W.R. und C.D. Wirick (1992). Large air-sea fluxes associated with breaking waves. *Nature*, 356, 694-696.
- Wallace, D.W.R., P. Beining und A. Putzka (1994). Carbon tetrachloride and chlorofluorocarbons in the South Atlantic Ocean, 19°S. *J. Geophys. Res.*, 99, 7803-7819.
- Wanninkhof, R. (1992). Relationship between wind speed and gas exchange over the ocean. *J. Geophys. Res.*, 97, C5, 7373-7382.
- Wanninkhof, R., J.R. Ledwell und W.S. Broecker (1985). Gas exchange-wind speed relation measured with sulfur hexafluoride on a lake. *Science*, 227, 1224-1226.
- Wanninkhof, R. und K. Thoning (1993). Measurement of fugacity of CO₂ in surface water using continuous and discrete sampling methods, *Mar. Chem.*, 44, 189-204.
- Watson, A.J., R.C. Upstill-Goddard und P.S. Liss (1991). Air-sea gas exchange in rough and stormy seas measured by a dual-tracer technique, *Nature*, 349, 145-147.
- Watson, A.J., C. Robinson, J.E. Robinson, P.J. le B. Williams und M.J.R. Fasham (1991). Spatial variability in the sink for atmospheric carbon dioxide in the North Atlantic, *Nature*, 350, 50-53.
- Wedler, G. (1985). *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim.
- Wentz, F.J., S. Peteherych und L.A. Thomas (1984). A model function for ocean radar cross sections at 14.6 GHz, *J. Geophys. Res.*, 89, 3689-3704.
- Weiss, R.F. (1970). The solubility of nitrogen, oxygen and argon in water and seawater. *Deep-Sea Res.*, 17, 721-735.
- Weiss, R.F. (1974) Carbon dioxide in water and seawater: the solubility of a non-ideal gas, *Mar. Chem.*, 2, 203-215.
- Weiss, R.F. (1981). Determinations of CO₂ and CH₄ by dual catalyst flame ionisation chromatography and N₂O by electron capture chromatography, *J. Chromatogr. Sci.*, 19, 611-616.

Literatur

Weiss, R.F., R.A. Jahnke und C.D. Keeling (1982). Seasonal effects of temperature and salinity on the partial pressure of CO₂ in seawater, *Nature*, 300, 511-513.

Whitman, W.G. (1923). The two-film theory of gas absorption. *Chem. metall. Engng.*, 29, 146-148.

Anhang

- I. Verwendete Geräte und Materialien
- II. Stationsliste der *METEOR*-Reise 30-2 von Hamburg nach St. John's/Neufundland, 12. Oktober - 11. November 1994
- III. Isoliniendarstellungen entlang WOCE Transect A2 (*METEOR*-Reise 30-2)
 - Salzgehalt*
 - potentielle Temperatur*
 - gelöster Sauerstoff
 - AOU
 - Phosphat
 - Nitrit + Nitrat
 - Silikat
 - Gesamtkarbonat (C_T)
 - anthropogener Anteil am Gesamtkarbonat (C_T^{ant})

* Rohdaten des Bundesamtes für Seeschifffahrt und Hydrographie, Hamburg (Dr. Peter Koltermann)
- IV. 28 Tiefenprofile von Gesamtkarbonat (C_T) und normiertem Gesamtkarbonat (nC_T) entlang WOCE Transect A2 (*METEOR*-Reise 30-2)
- V. Datenbasis und Ergebnisse der Berechnung des CO_2 -Flusses entlang WOCE Transect A2 (*METEOR*-Reise 30-2)

Anhang I

Verwendete Geräte und Materialien

Die im folgenden aufgeführten Geräte und Materialien sind nicht nach den beiden eingesetzten Analysesystemen getrennt, sondern gemeinsam aufgeführt und wie folgt gekennzeichnet: (S) = SOMMA-System, (P) pCO₂-System

A. Geräte

Single-Operator Multiparameter Metabolic Analyzer University of Rhode Island Graduate School of Oceanography Equipment Development Laboratory Narragansett, Rhode Island/U.S.A.	(S)
Modell 5011 CO ₂ -Coulometer UIC Inc. Joliet, Illinois/U.S.A.	(S)
Umwälz-Kältethermostat, National Lab	(S)
Umwälz-Kältethermostat, National Lab	(S)
Personal Computer 286-AT mit Monitor/Drucker	(S)
Automatisiertes Meßsystem für pCO ₂ Eigenbau Institut für Meereskunde Abteilung Meereschemie	(P)
Personal Computer 286-AT mit Monitor/Drucker	(P)

B. Gase

Stickstoff 5.0 (99.999 %)	(S, P)
Kohlendioxid 4.5 (99.995 %)	(S)
Kohlendioxid in natürlicher Luft 70 Vol.-% N ₂ (5.0) 21 Vol.-% O ₂ (5.0) 0.93 Vol.-% Ar (5.0) ca. 300-400 ppmv CO ₂ (4.5)	(S, P)
natürliche Luft (s.o.)	(P)

C. Chemikalien

- Coulometer-Kathodenlösung (UIC Inc.) (S)
H₂O, Ethanolamin, Tetraethylammoniumbromid
und Thymolphthalein in Dimethylsulfoxid
- Coulometer-Anodenlösung (UIC Inc.) (S)
H₂O und Kaliumiodid in Dimethylsulfoxid
- Kaliumjodid p.a. (S)
- Phosphorsäure 85% p.a. (S)
- Ascarite II® (NaOH auf Kieselgel) (S, P)
- Magnesiumperchlorat p.a. (S, P)
- ORBO-53® (Röhrchen mit aktiviertem Kieselgel) (S)

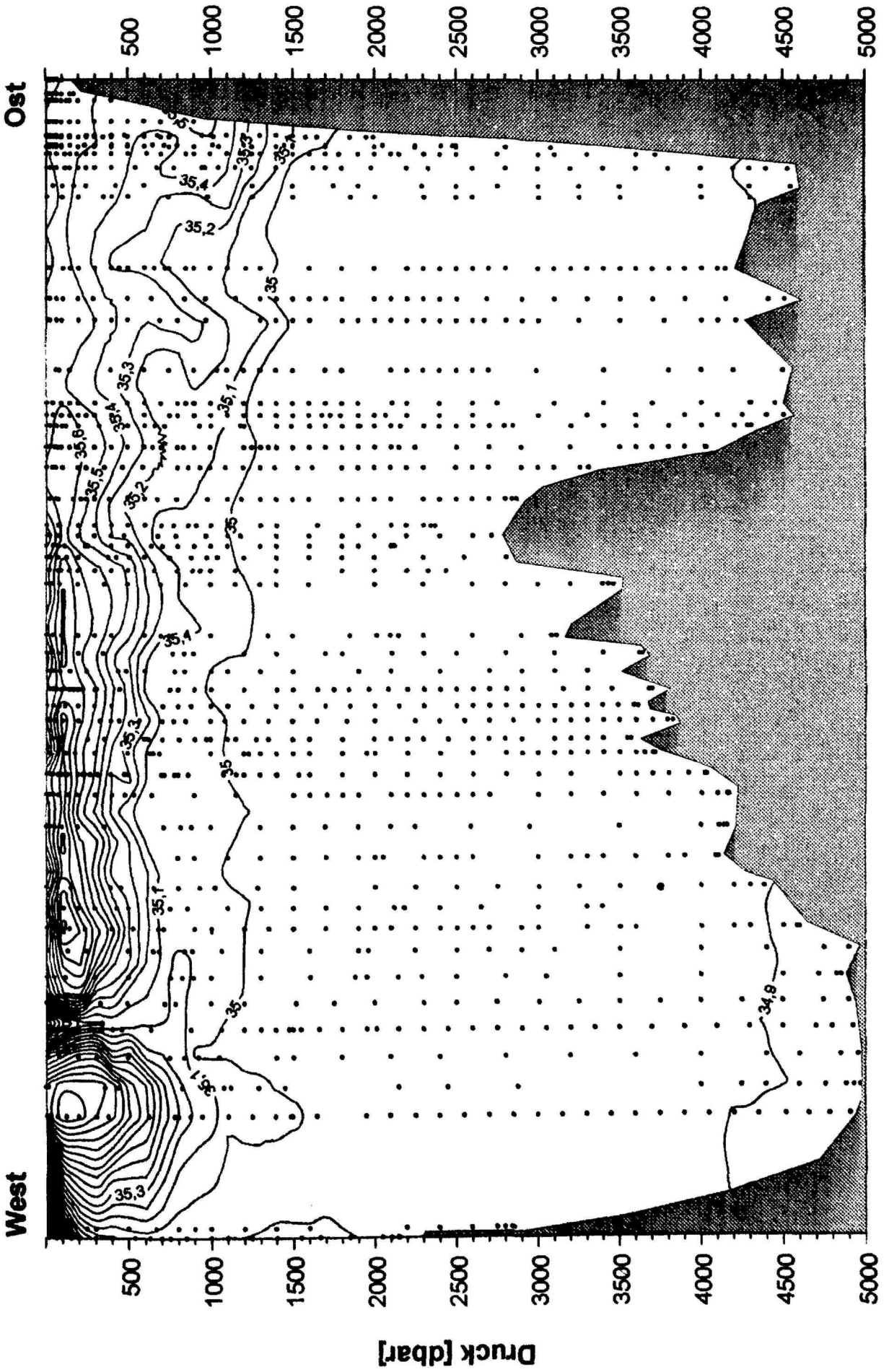
D. Referenzmaterialien

- zertifiziertes CO₂-Referenzwasser für C_T (S)
Scripps Institution of Oceanography
Marine Physical Laboratory
Dr. Andrew Dickson

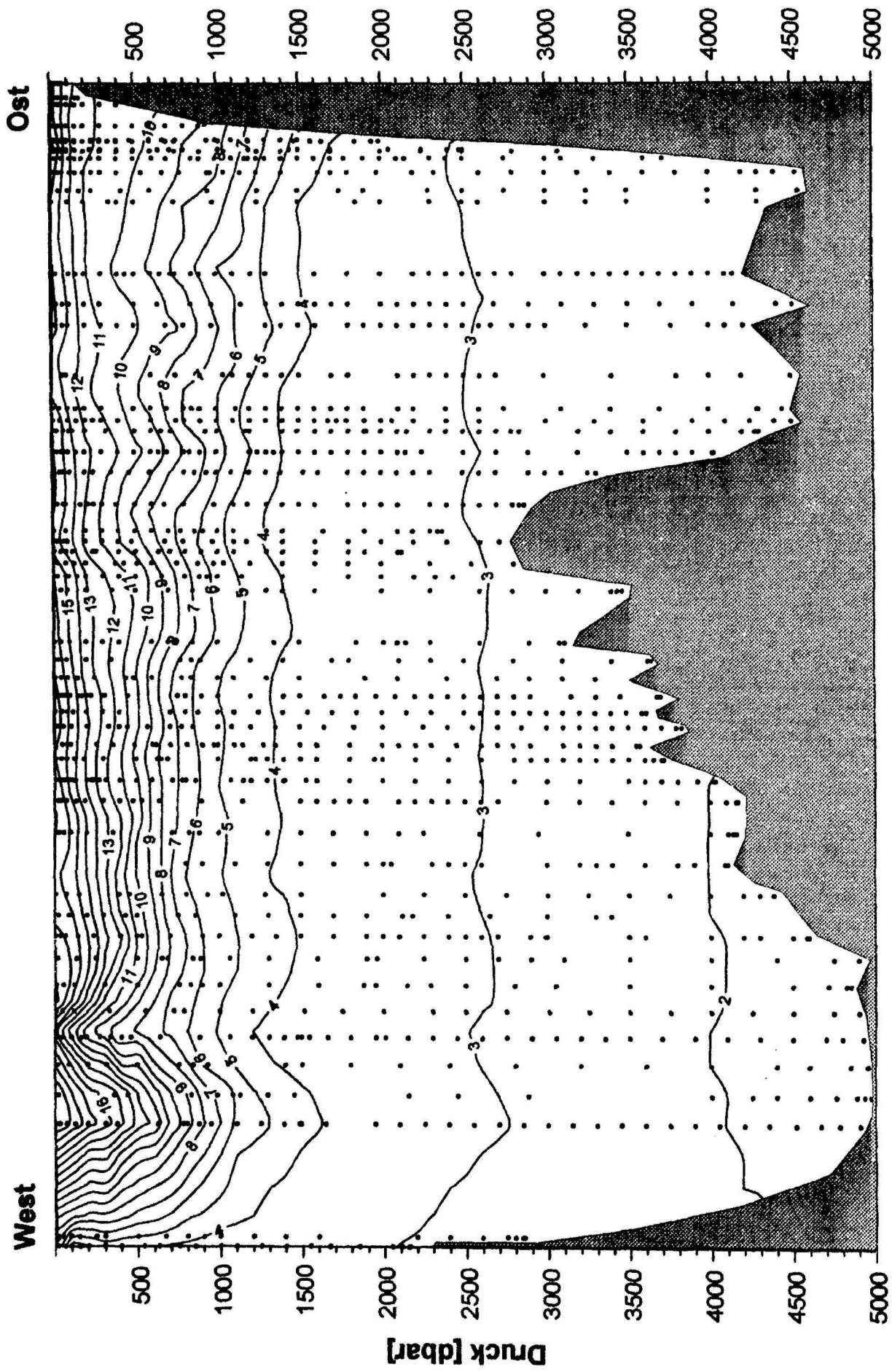
Anhang II

Station Nr.	Breite	Länge	Wassertiefe [m]	C _T / A _T	Nährst. / O ₂
437	49° 14.1' N	10° 39.9' W	153		X
438	49° 11.7' N	11° 11.1' W	193	X	X
439	49° 10.9' N	11° 25.9' W	485		X
440	49° 06.4' N	12° 11.7' W	1001	X	X
441	49° 03.2' N	12° 42.2' W	1519		X
442	49° 01.1' N	12° 41.4' W	3097		X
443	48° 59.9' N	12° 59.3' W	2501		X
444	48° 59.8' N	13° 02.6' W	3097		X
445	48° 55.6' N	13° 16.7' W	3726	X	X
446	48° 51.6' N	13° 46.3' W	4503		X
447	48° 38.6' N	14° 21.3' W	4550	X	X
448	48° 44.3' N	14° 45.5' W	4708	X	X
449	48° 20.0' N	17° 21.1' W	4134	X	X
450	48° 12.1' N	18° 25.4' W	4507	X	X
451	48° 06.4' N	19° 10.4' W	4173		X
452	47° 53.1' N	20° 55.9' W	4444	X	X
453	47° 42.4' N	22° 05.5' W	4433	X	X
454	47° 32.4' N	22° 27.3' W	4465		X
455	47° 36.1' N	22° 48.8' W	4241	X	X
456	47° 29.3' N	23° 33.3' W	3968		X
457	47° 23.0' N	24° 16.0' W	3315		X
458	47° 14.0' N	25° 22.3' W	2894	X	X
459	47° 06.3' N	26° 17.2' W	2421		X
460	47° 04.4' N	26° 39.6' W	2700		X
461	46° 59.5' N	26° 59.8' W	2120		X
462	46° 54.2' N	27° 23.3' W	2775	X	X
463	46° 49.4' N	27° 50.5' W	2450		X
464	46° 42.6' N	28° 18.2' W	3451	X	X
465	46° 20.5' N	30° 00.8' W	3624	X	X
466	46° 12.3' N	30° 36.7' W	3624		X
467	46° 04.2' N	31° 12.8' W	3322		X
468	45° 54.6' N	31° 48.5' W	3617	X	X
469	45° 41.7' N	32° 16.9' W	3572		X
470	45° 31.5' N	32° 45.2' W	3813	X	X
471	45° 19.8' N	33° 18.3' W	3485		X
472	45° 12.5' N	33° 45.7' W	3674	X	X
473	45° 01.4' N	34° 25.5' W	3975		X
474	44° 50.3' N	35° 04.8' W	4103	X	X
475	44° 34.5' N	36° 05.6' W	4094	X	X
476	44° 16.9' N	37° 02.5' W	4057		X
477	43° 59.4' N	37° 59.8' W	4306	X	X
478	43° 49.5' N	38° 38.9' W	3259		X
479	43° 38.4' N	39° 17.7' W	4557	X	X
480	43° 25.1' N	39° 58.5' W	4808	X	X
481	43° 11.6' N	40° 48.0' W	4772	X	X
482	42° 57.5' N	41° 35.5' W	4817		X
483	42° 42.2' N	42° 22.5' W	4851	X	X
484	42° 27.9' N	43° 12.9' W	4852		X
485	42° 13.5' N	44° 08.0' W	4867	X	X
486	42° 00.4' N	45° 02.2' W	4802	X	X
487	43° 04.2' N	48° 26.5' W	2833	X	X
488	43° 08.2' N	48° 44.4' W	2150	X	X

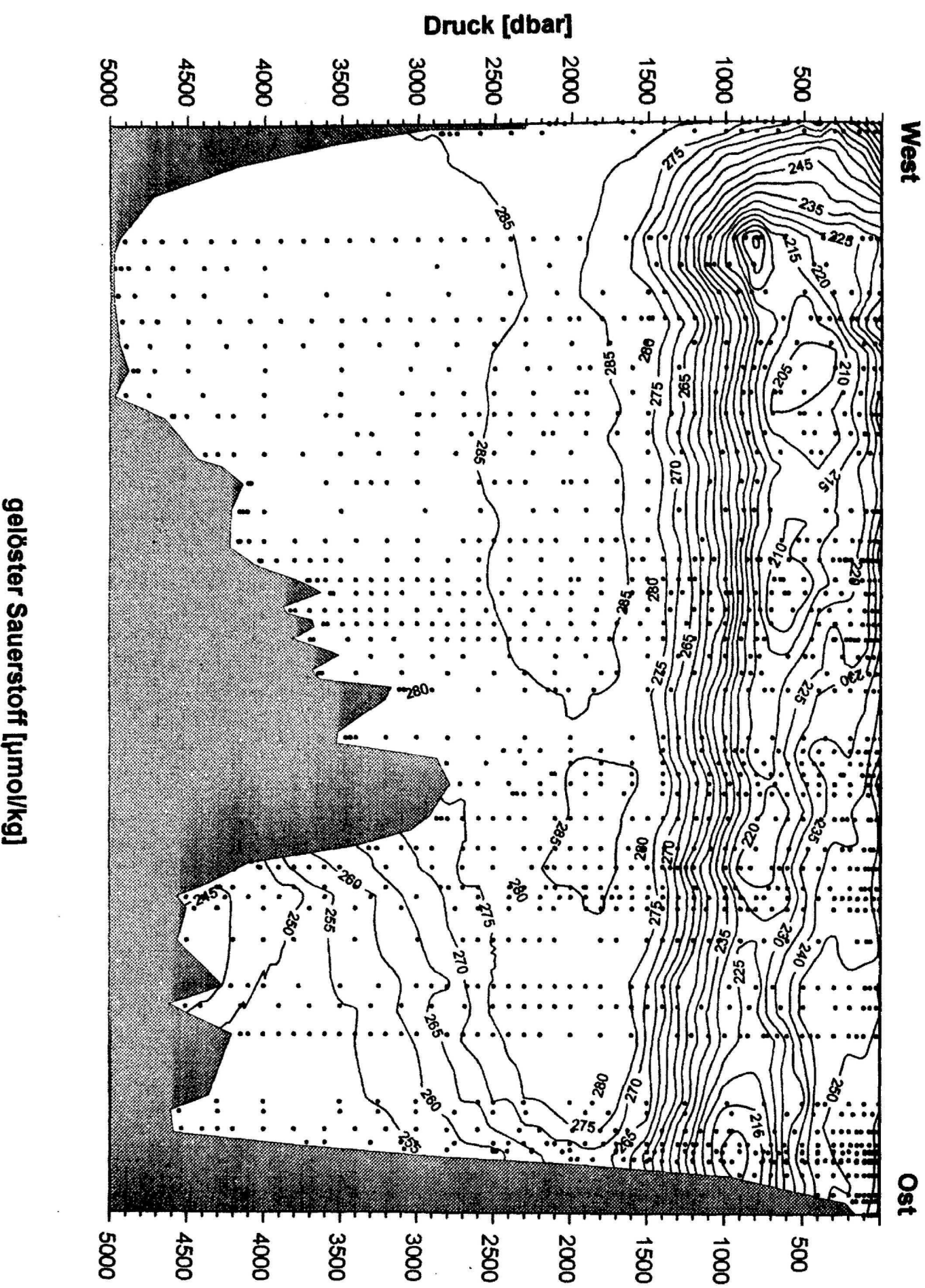
Anhang III



Salzaehalt



potentielle Temperatur [°C]

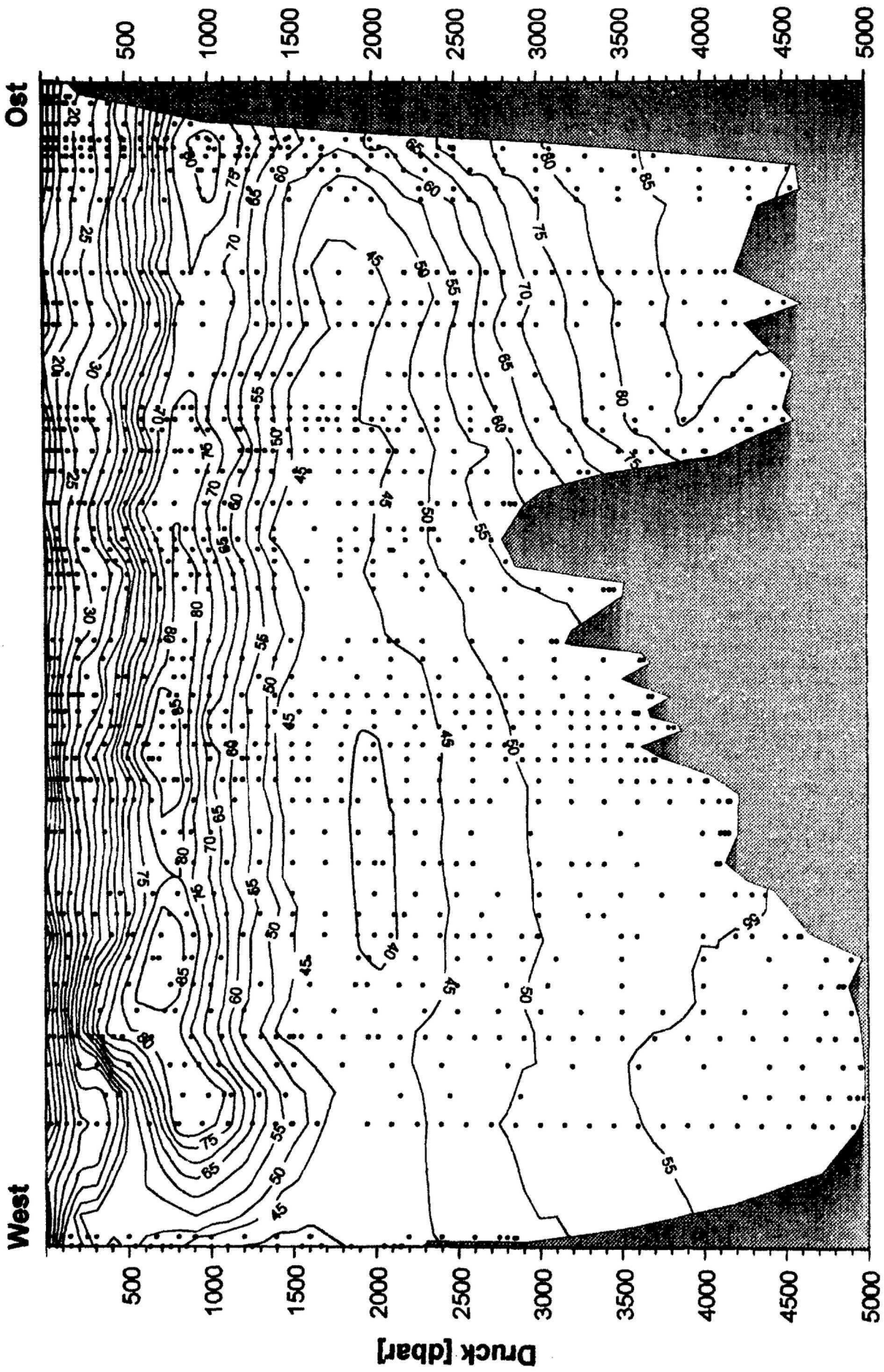


West

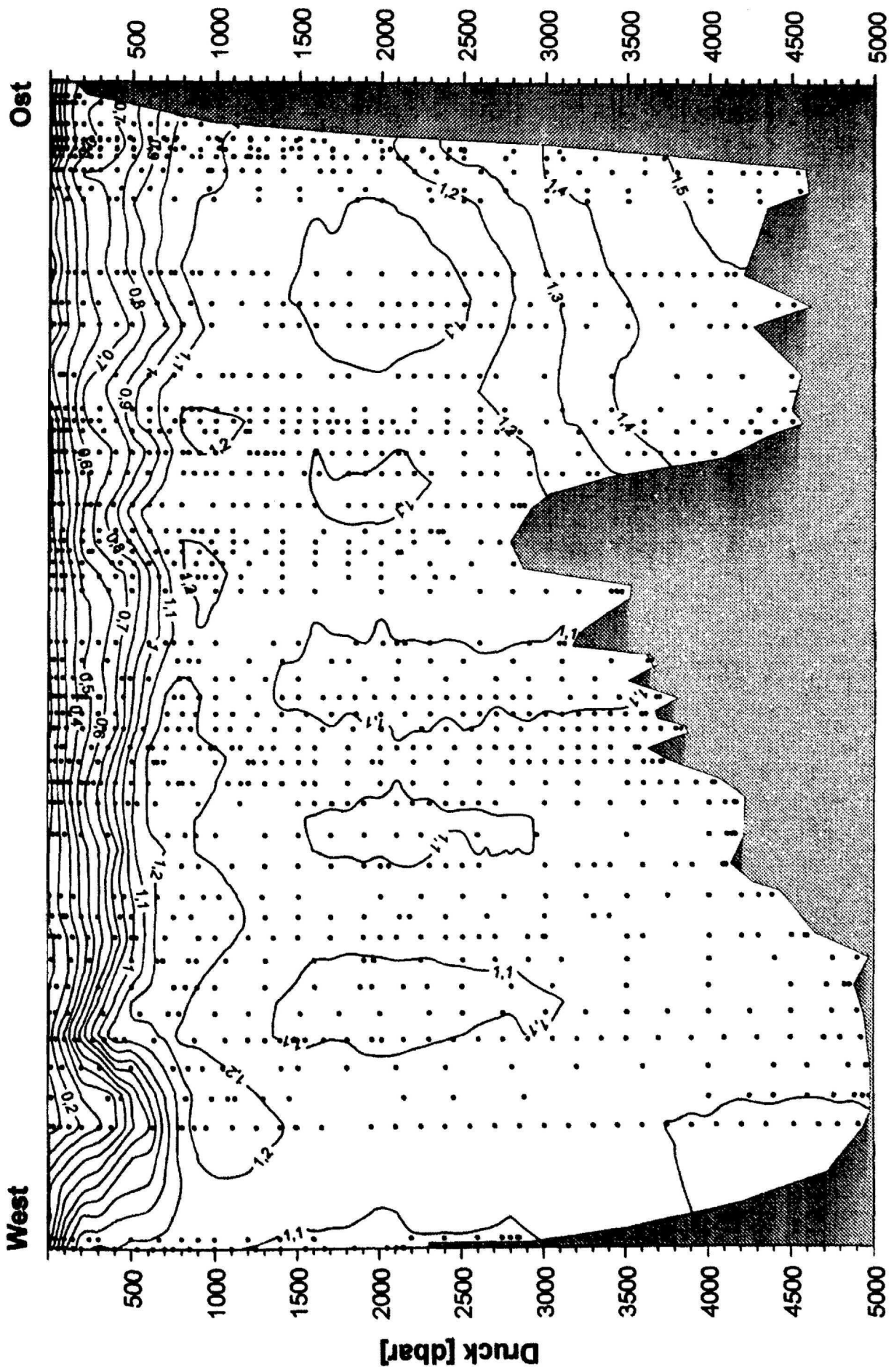
Ost

Druck [dbar]

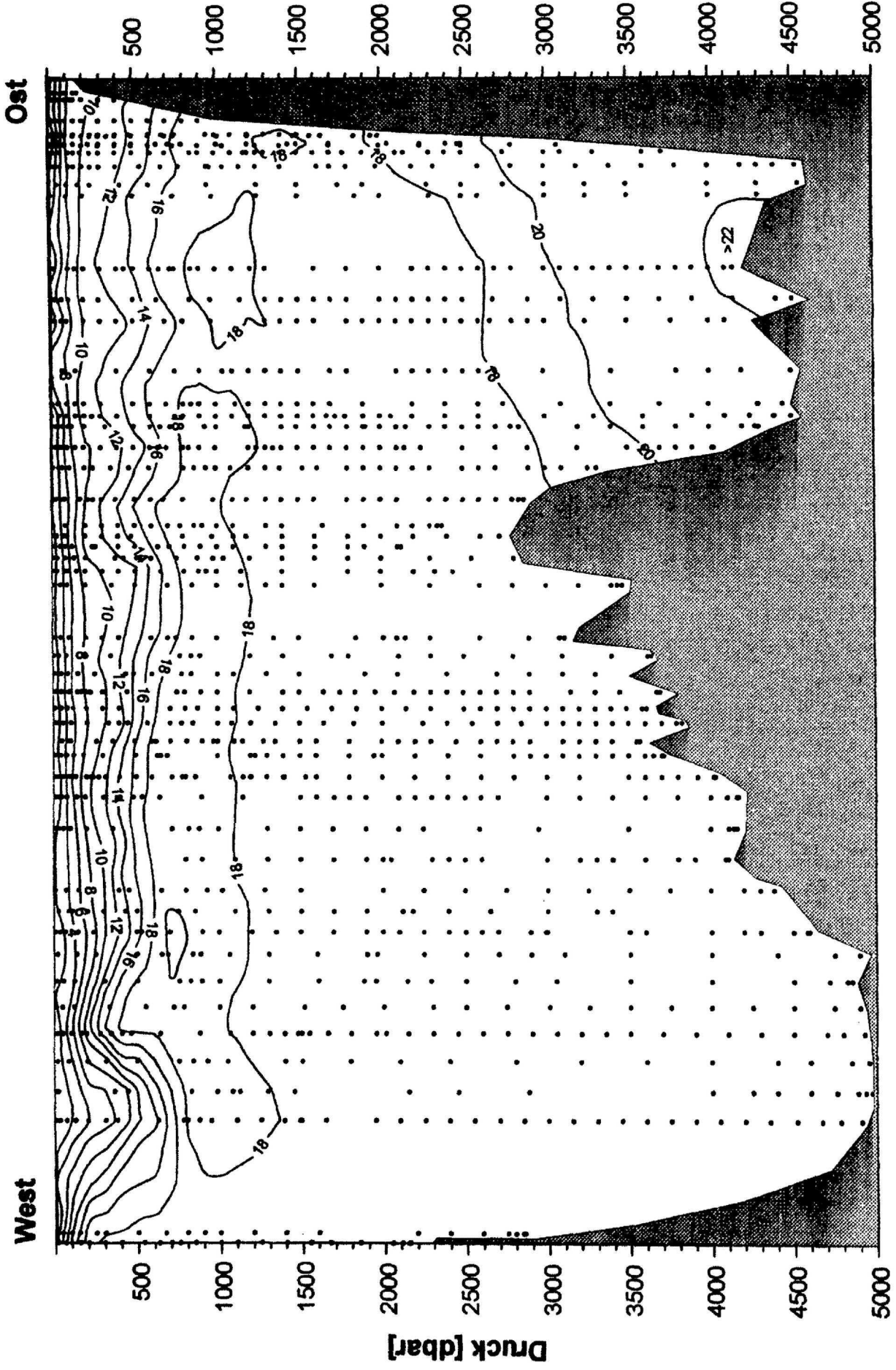
gelöster Sauerstoff [$\mu\text{mol/kg}$]



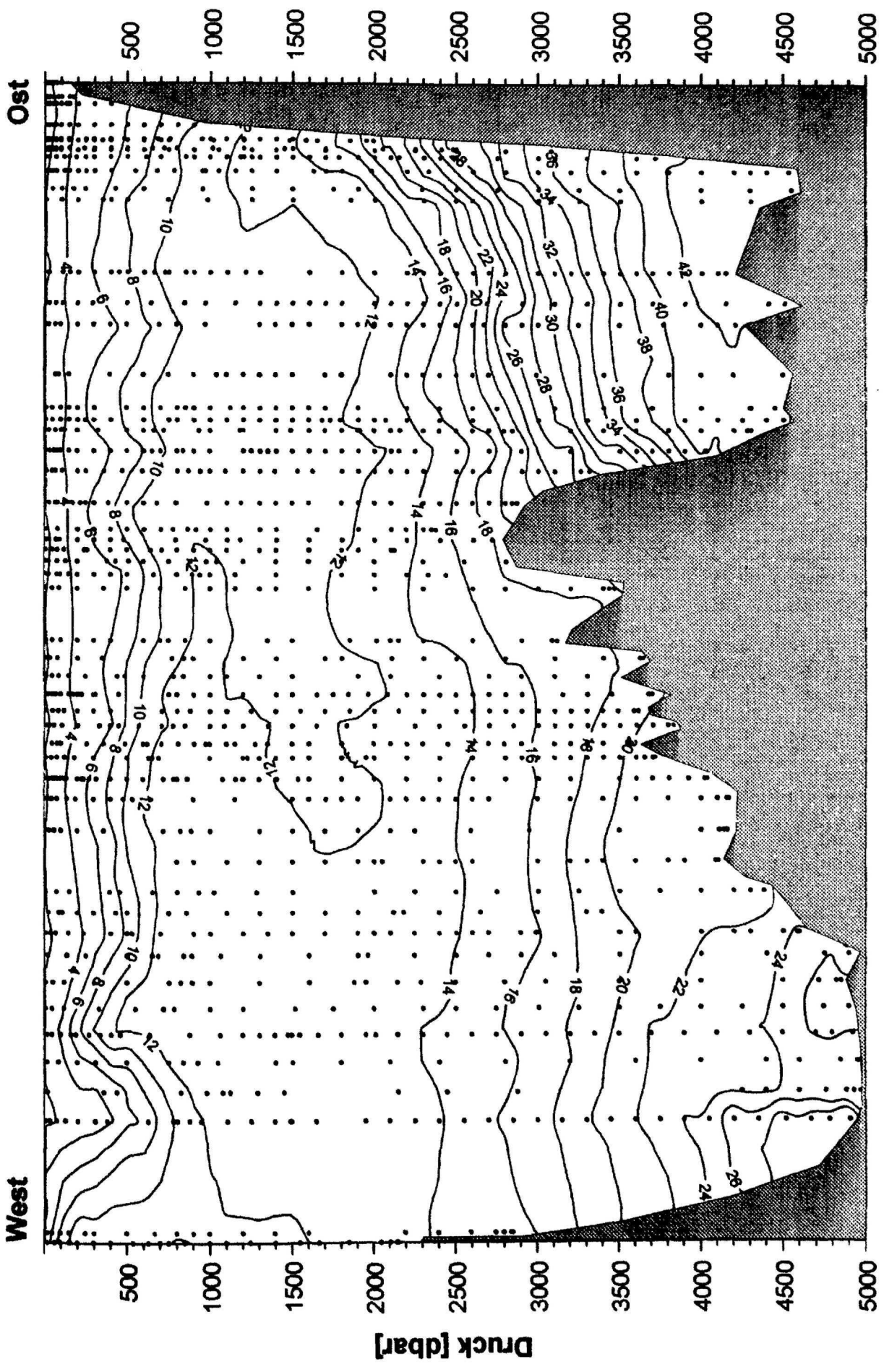
AOU [$\mu\text{mol/kg}$]



Phosphat [$\mu\text{mol/kg}$]



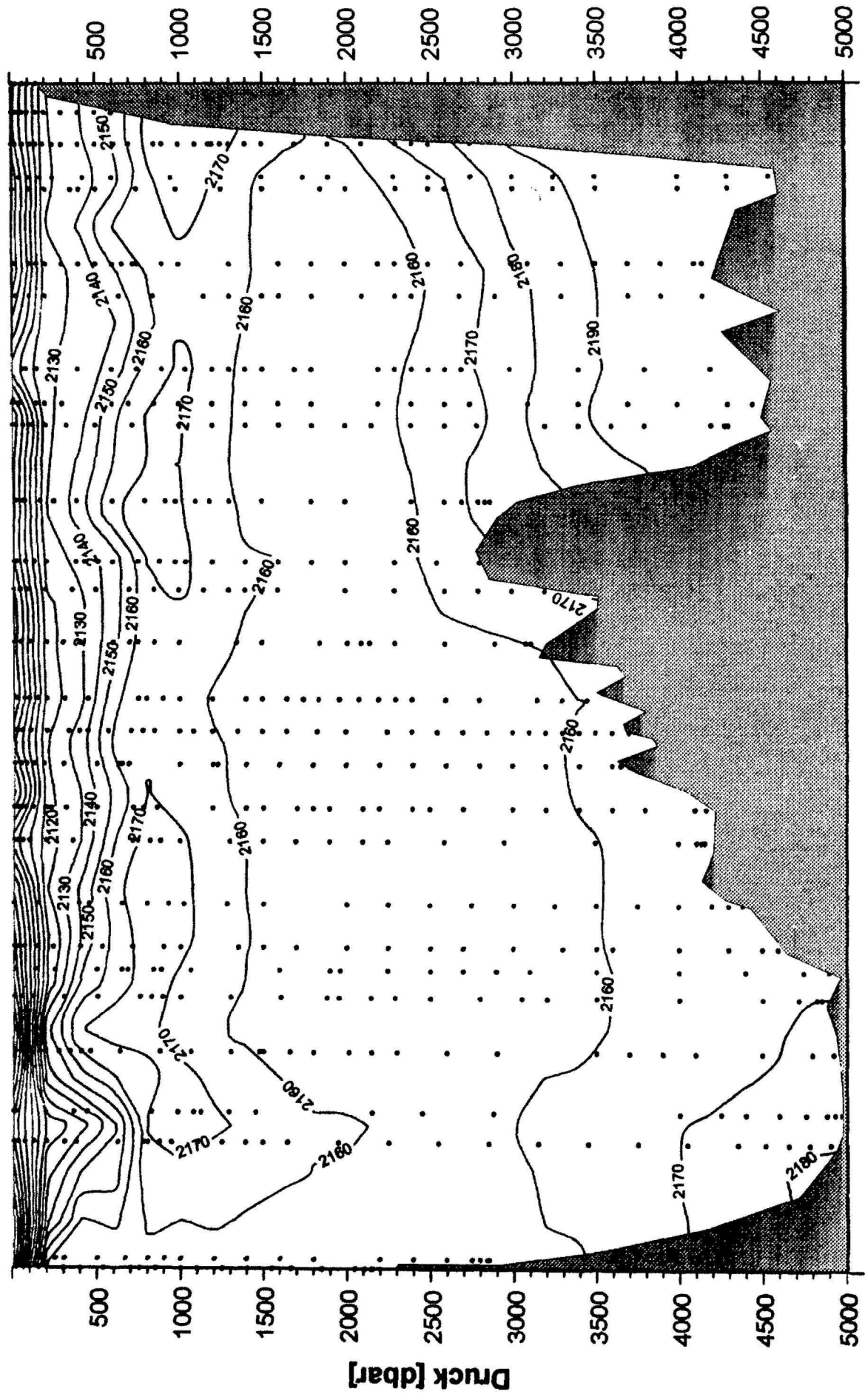
Nitrit + Nitrat [$\mu\text{mol/kg}$]



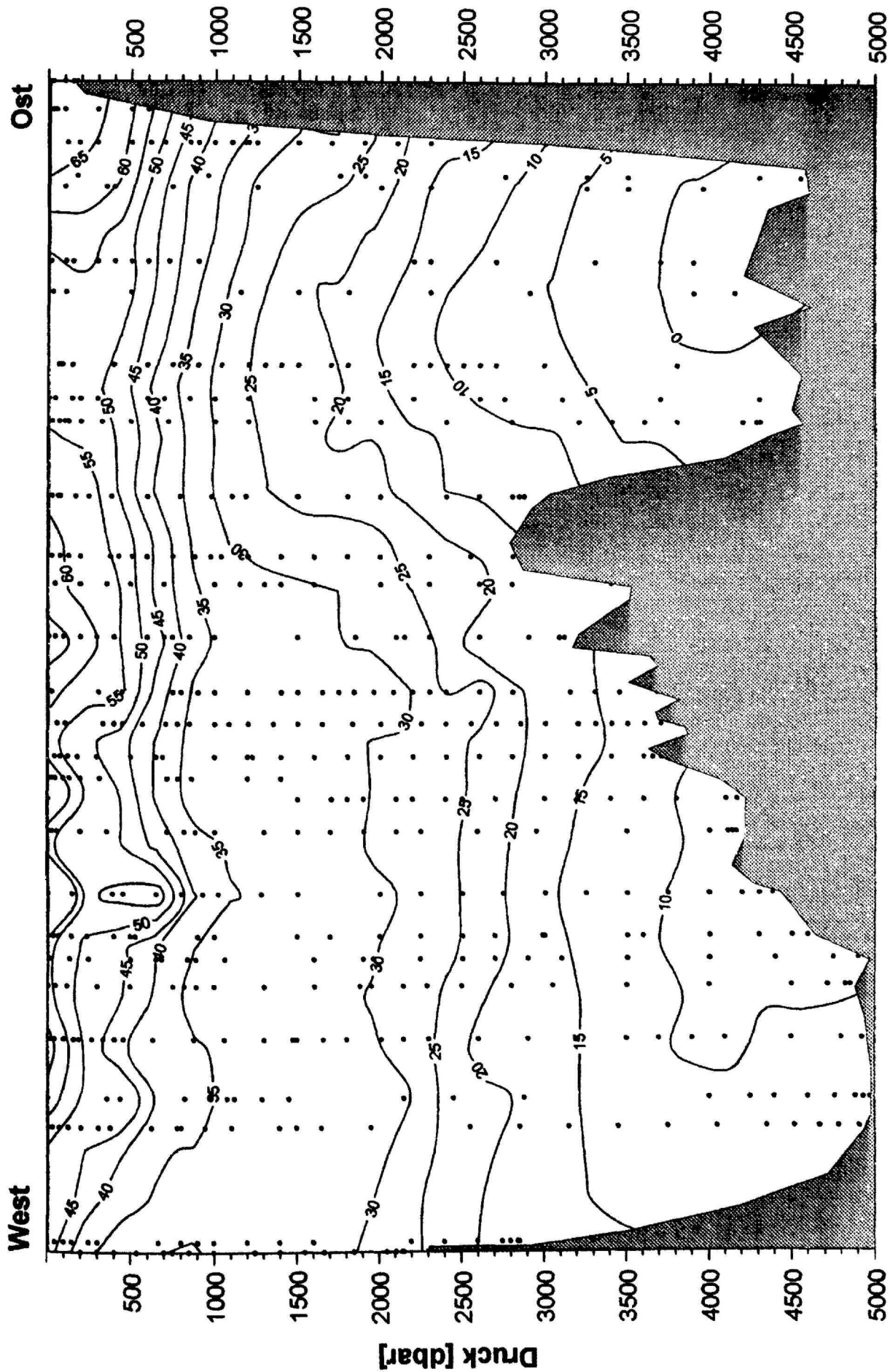
Silikat [$\mu\text{mol/kg}$]

West

Ost

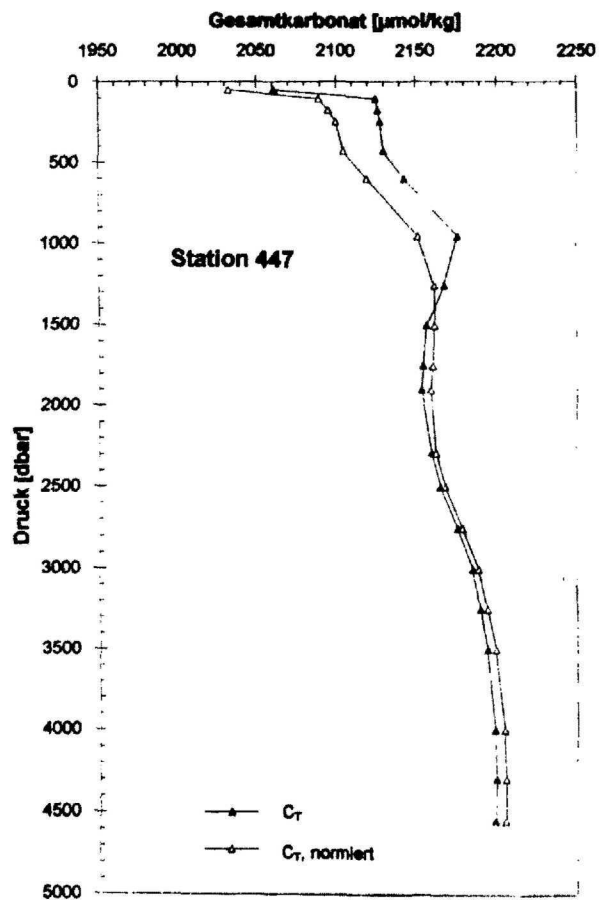
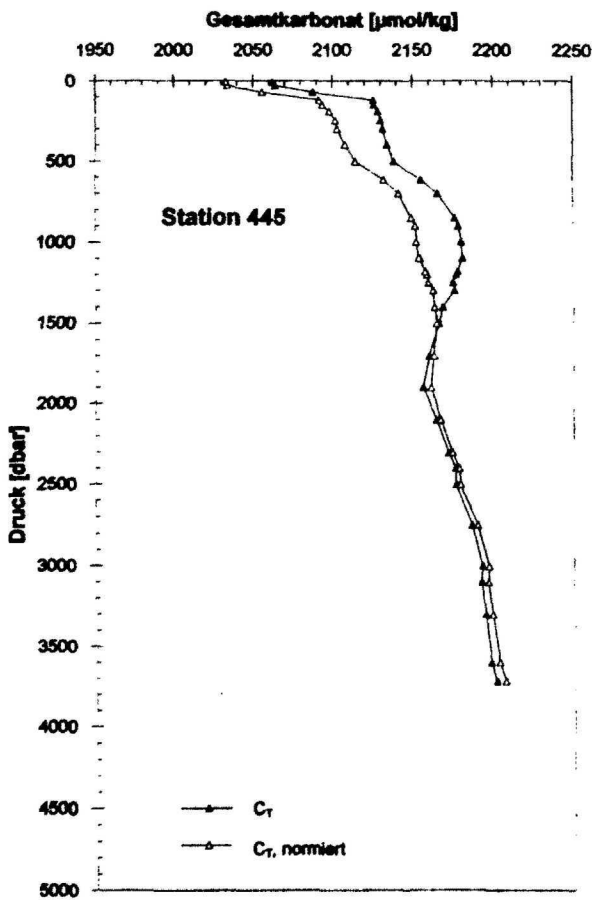
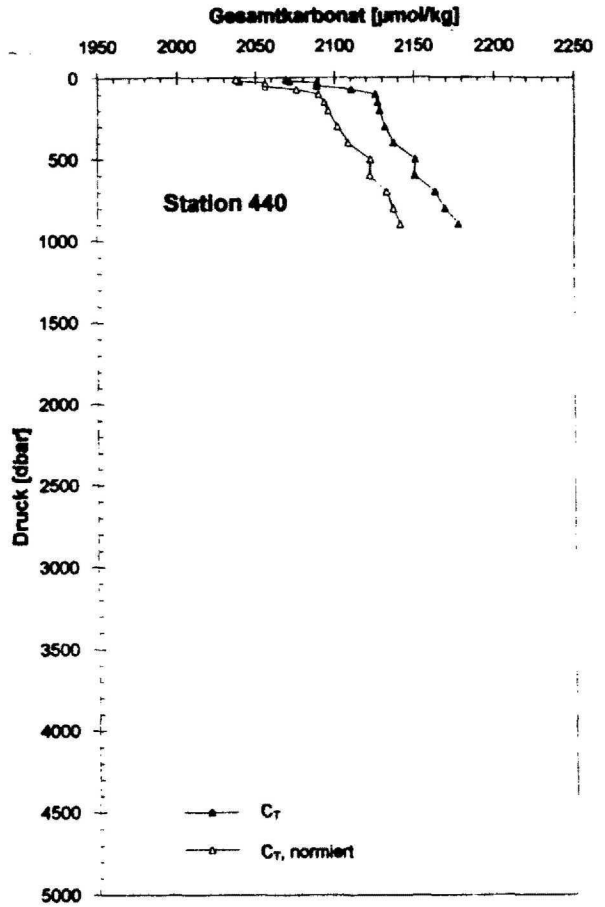
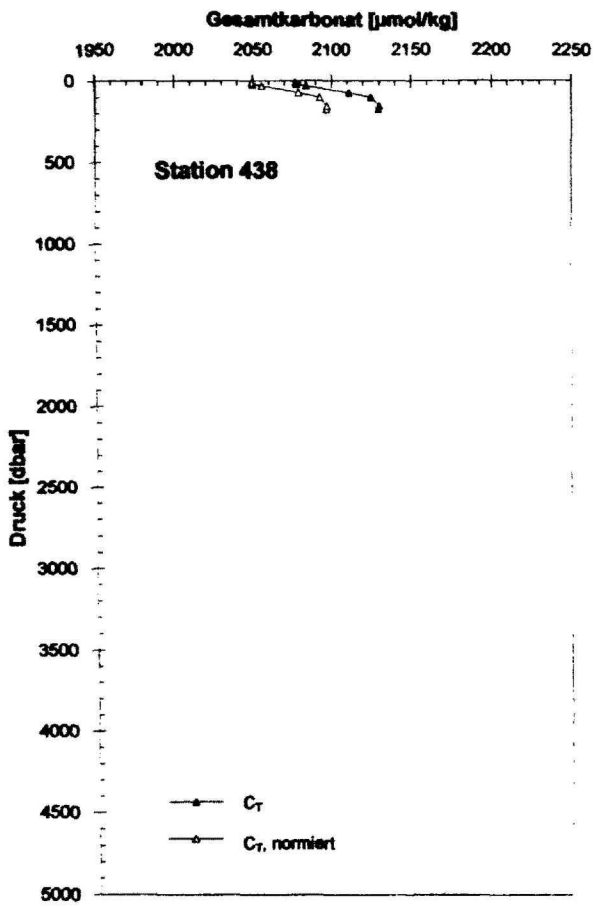


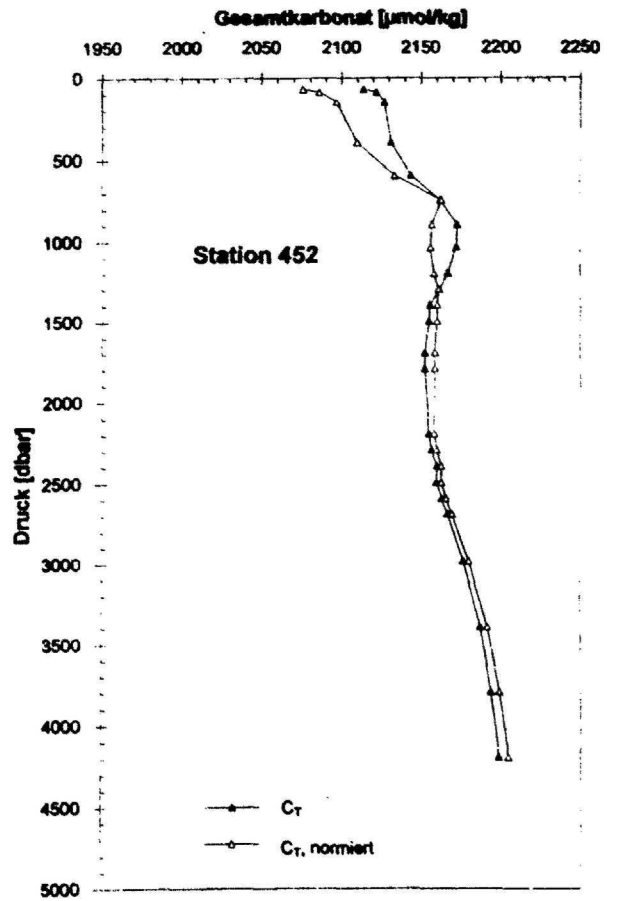
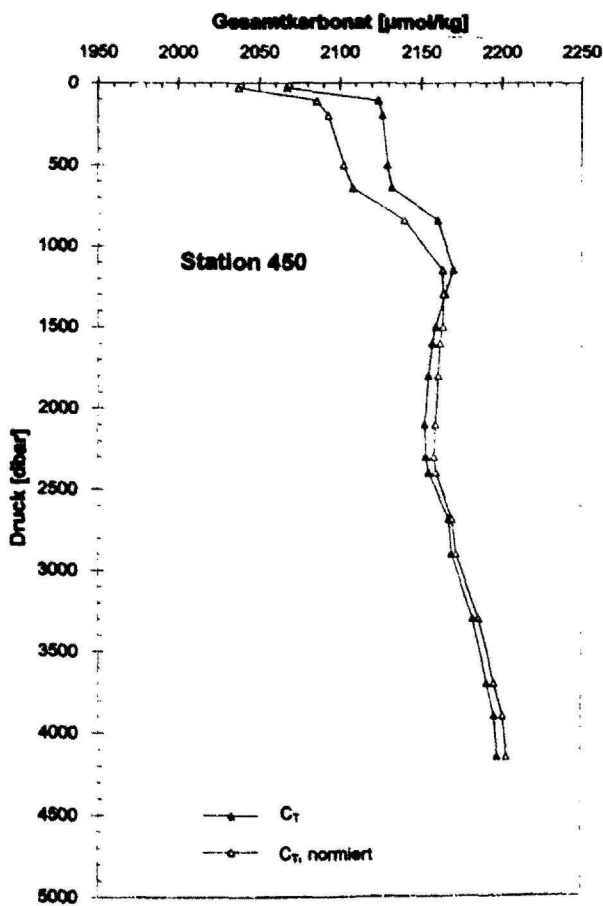
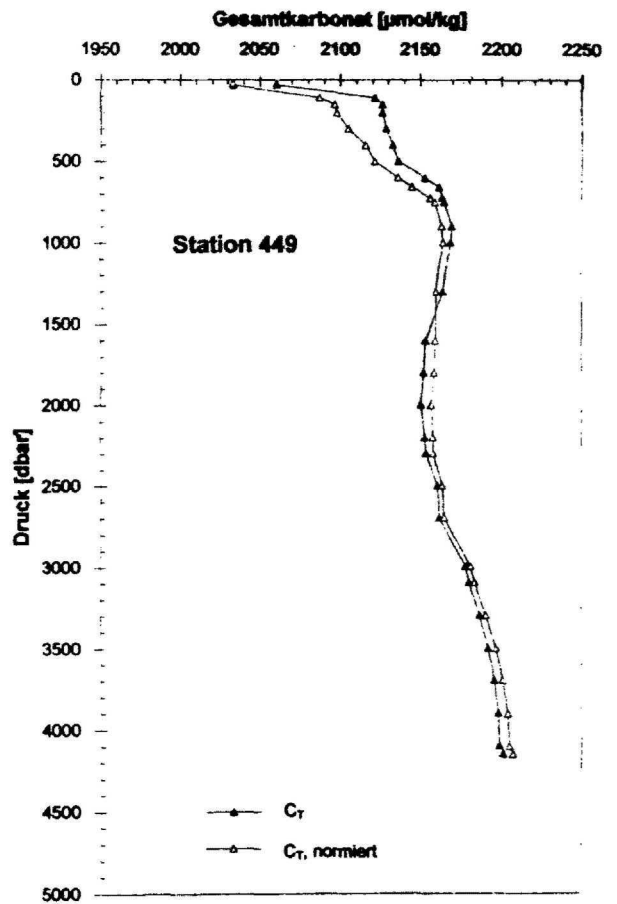
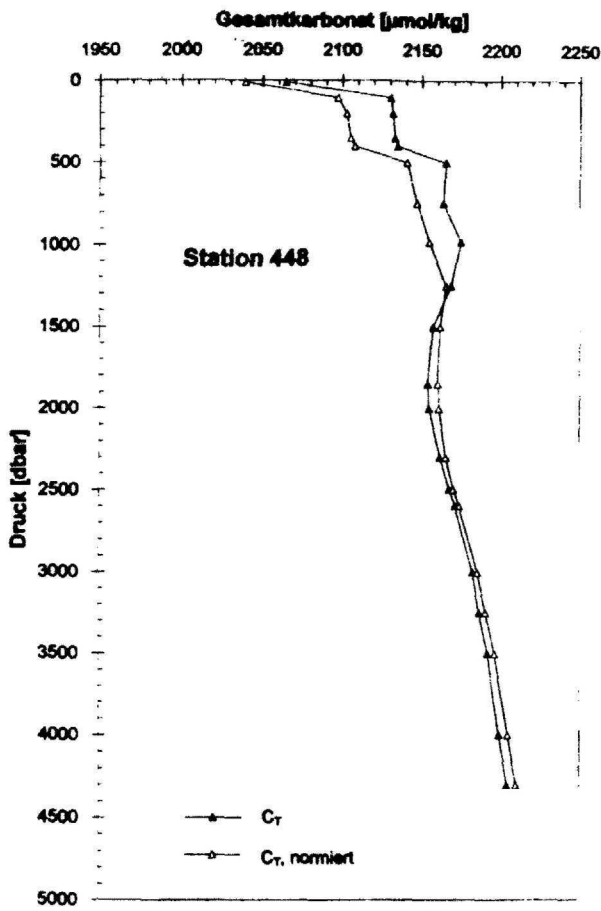
C_T [$\mu\text{mol/kg}$]

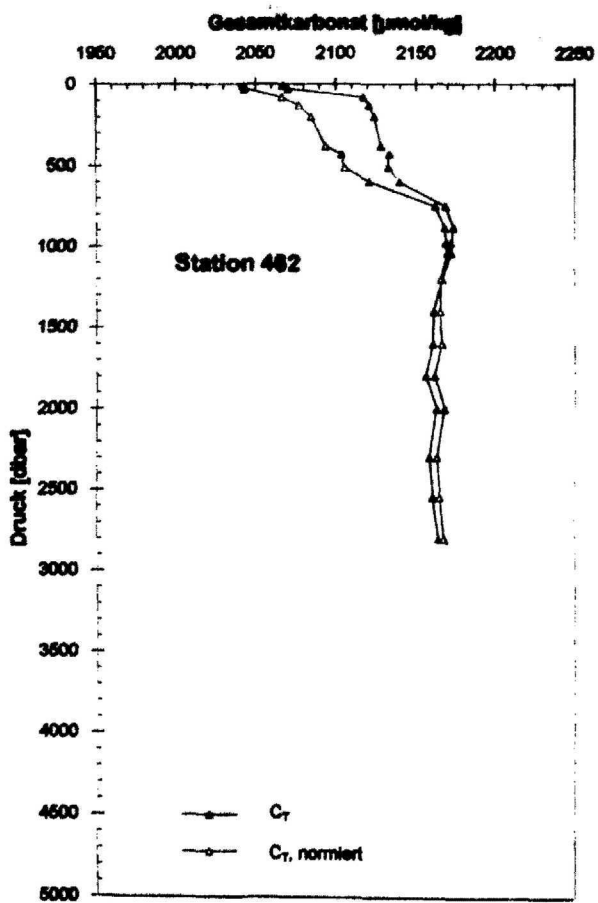
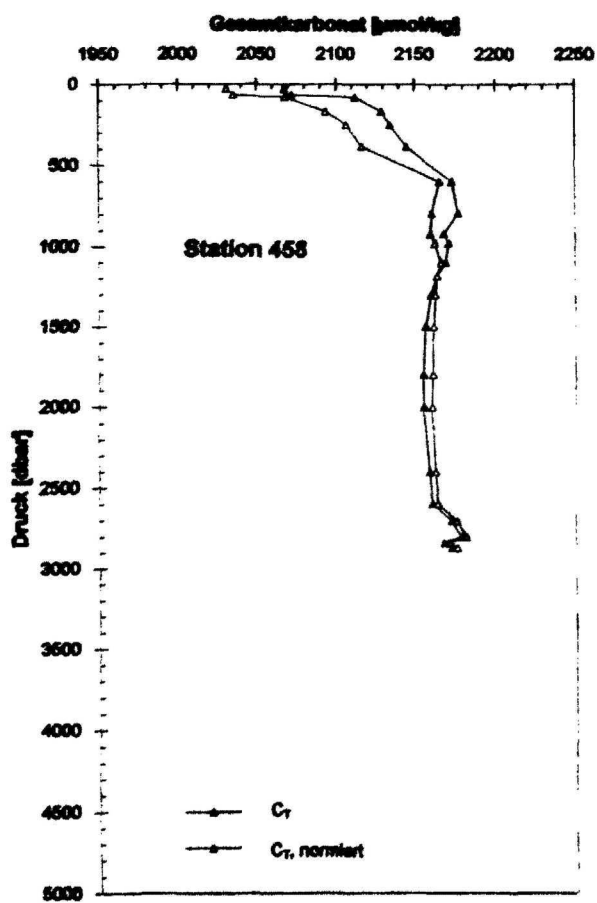
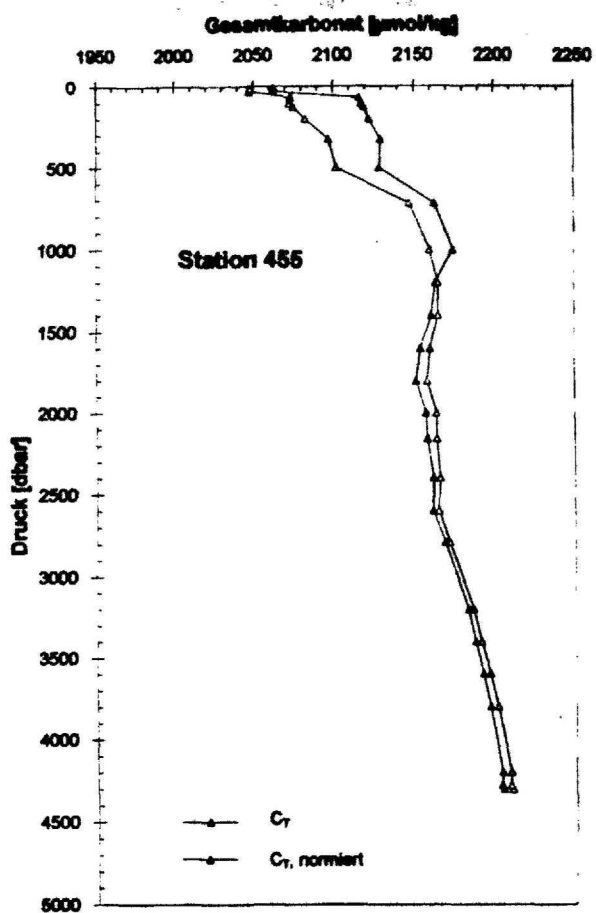
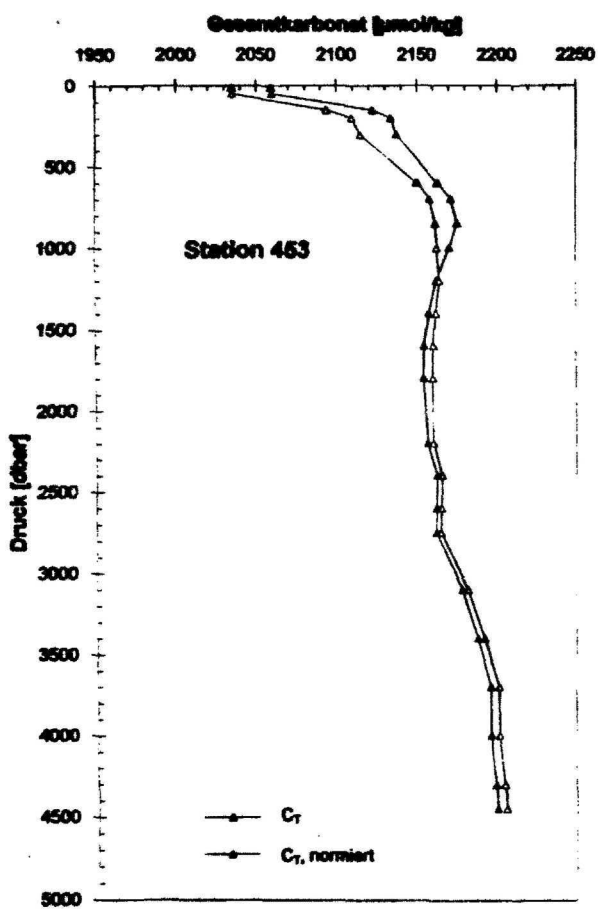


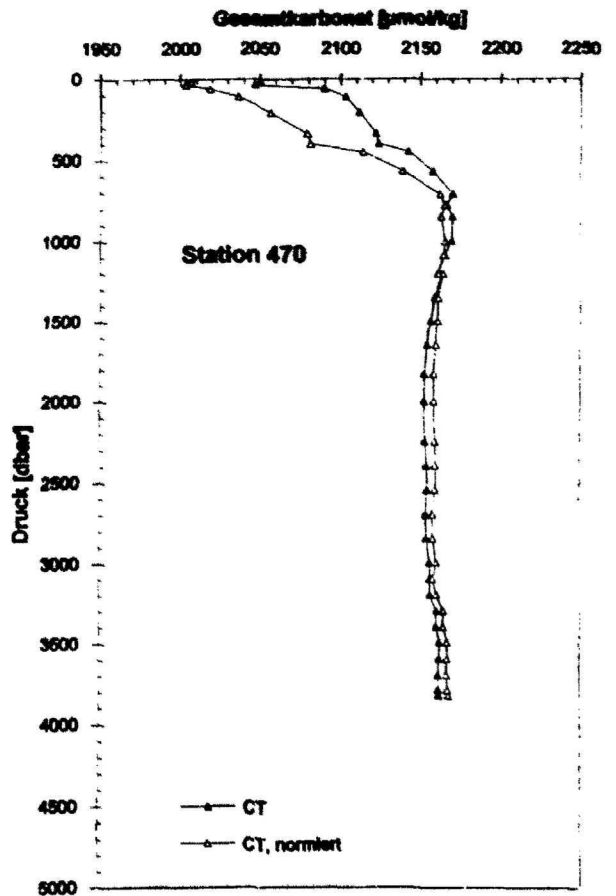
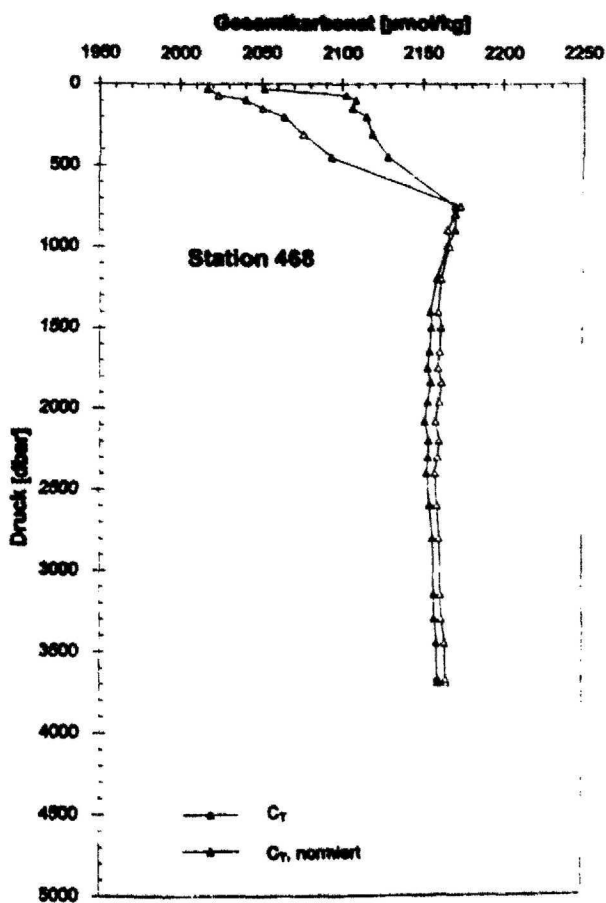
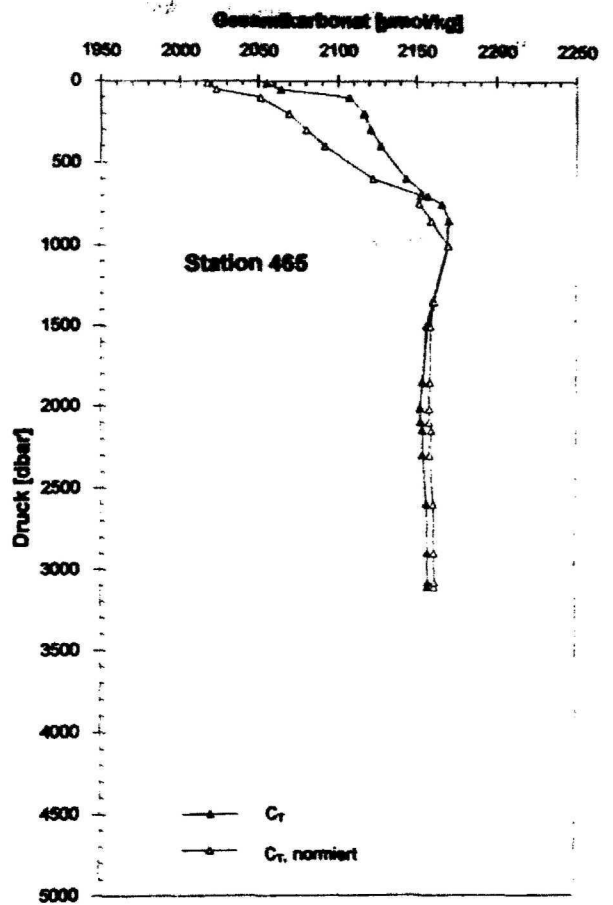
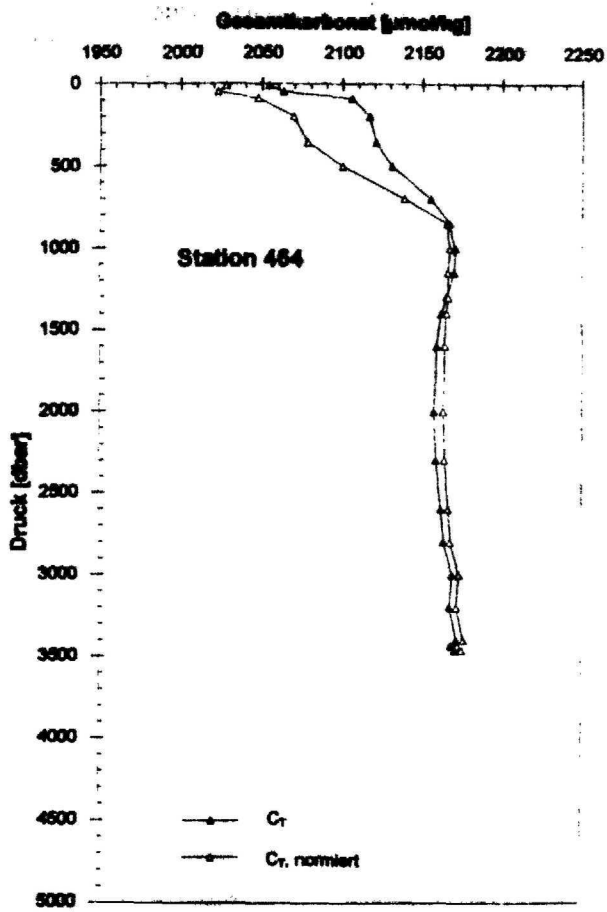
C_T^{int} [$\mu\text{mol/kg}$]

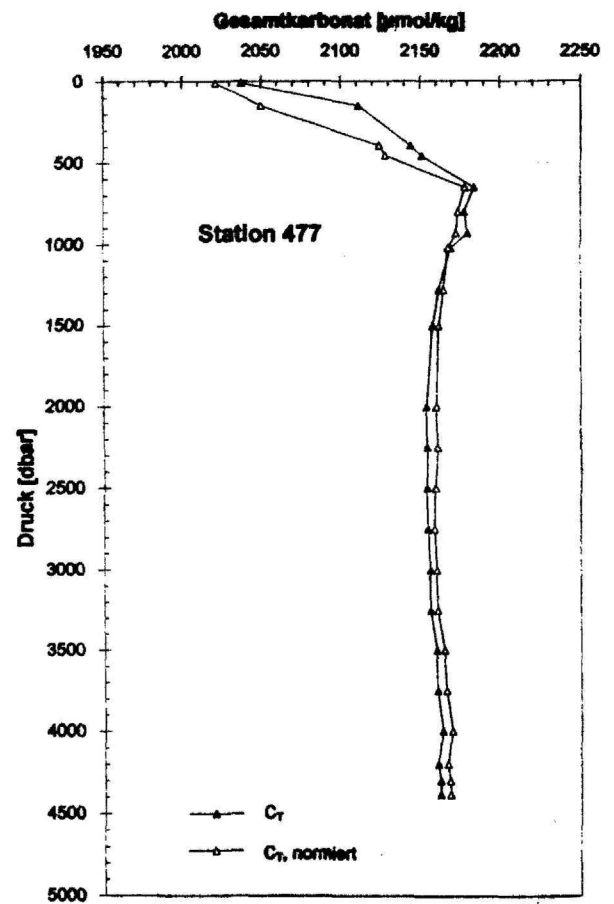
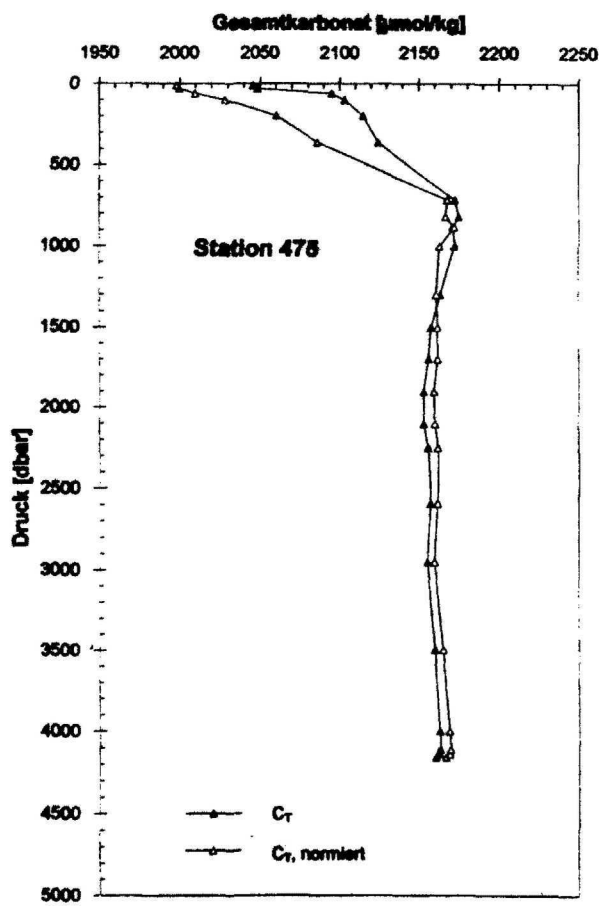
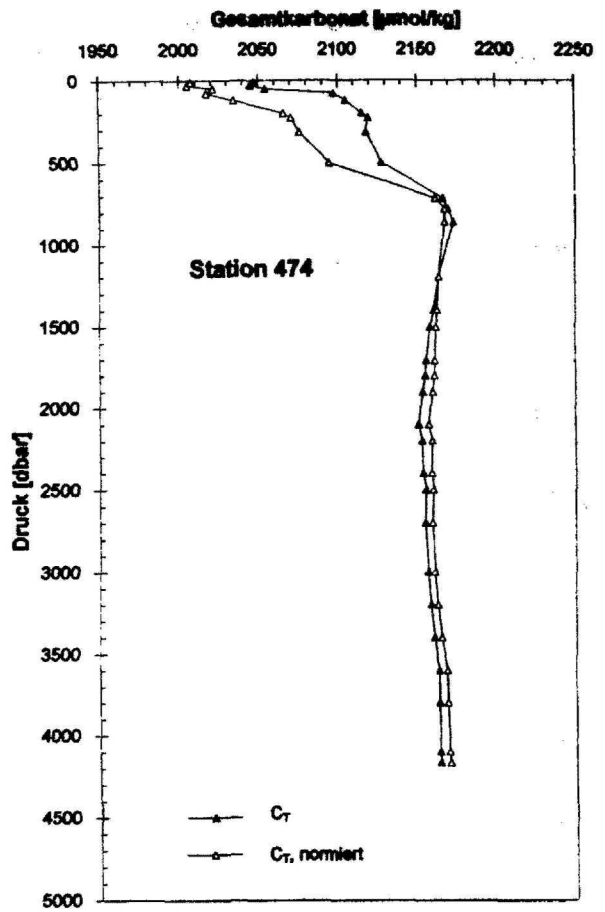
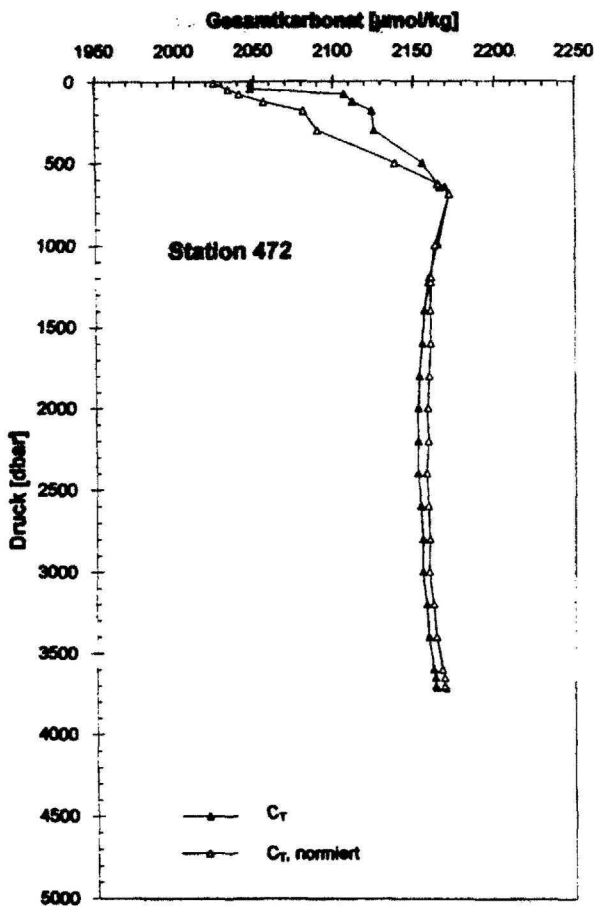
Anhang IV

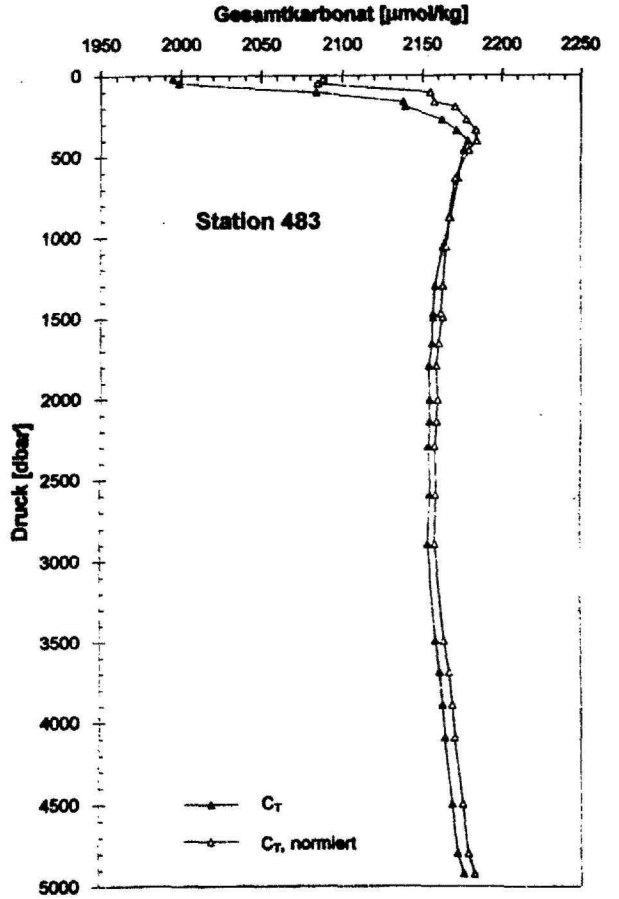
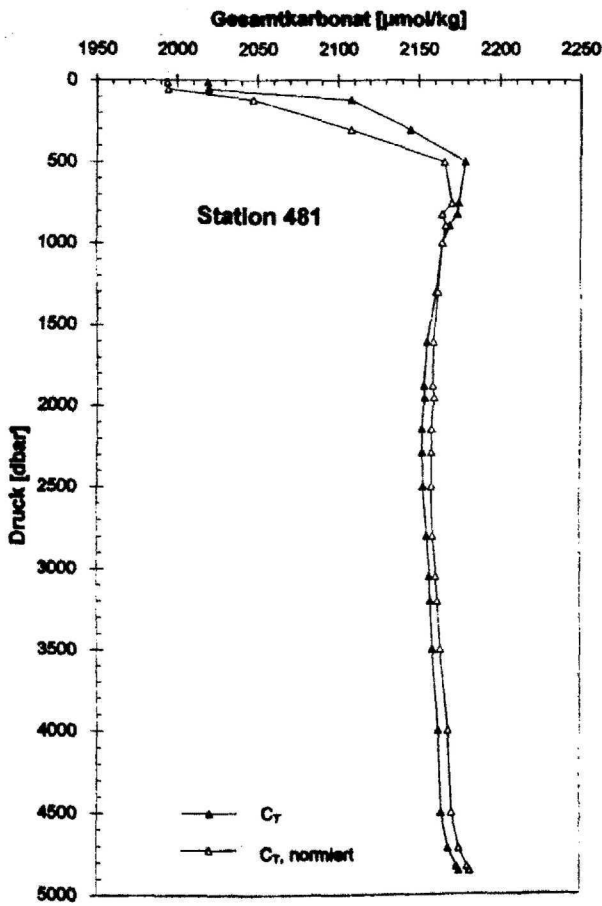
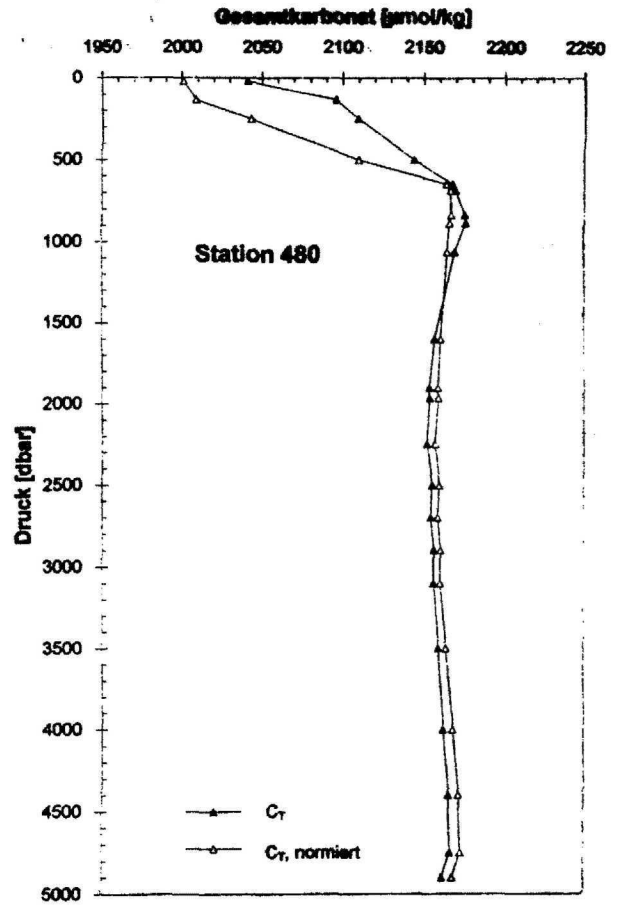
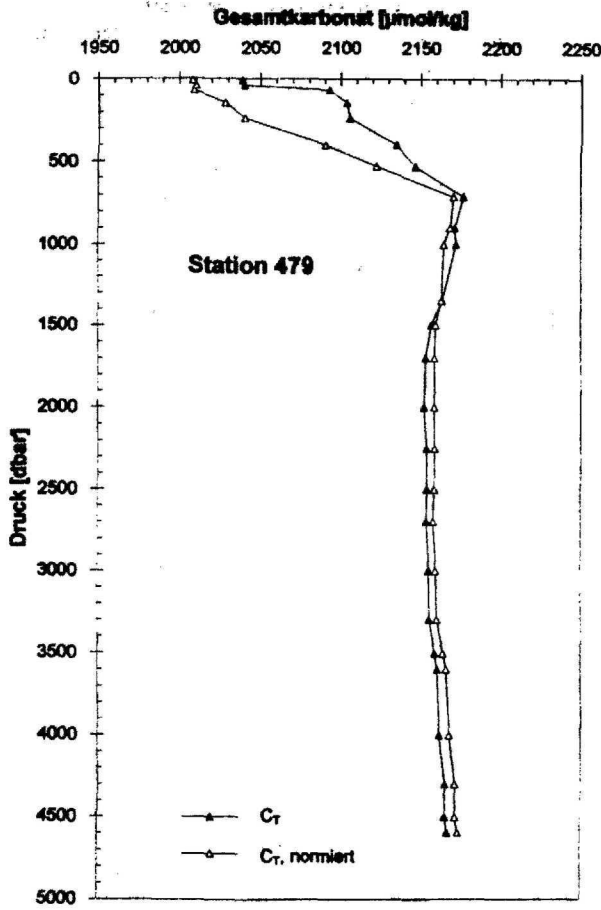


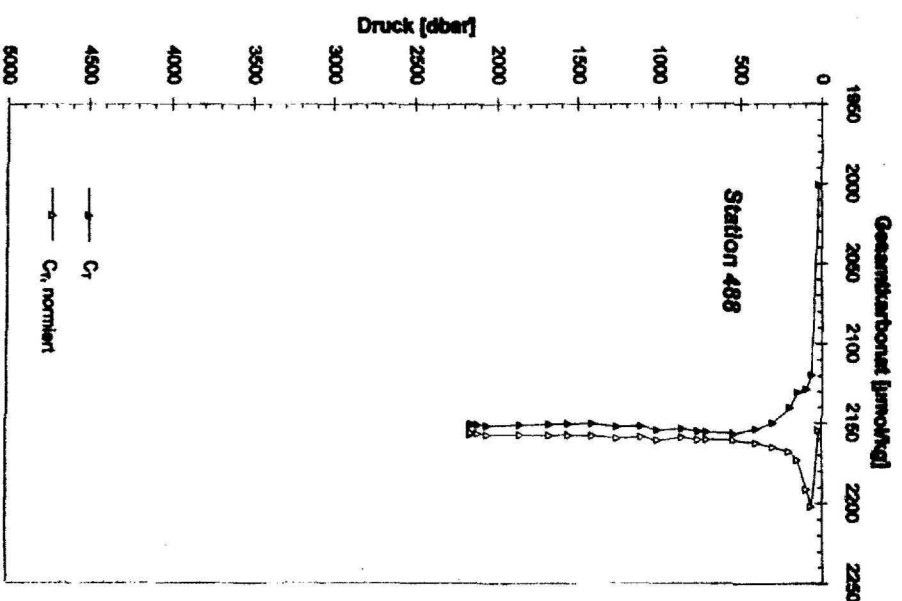
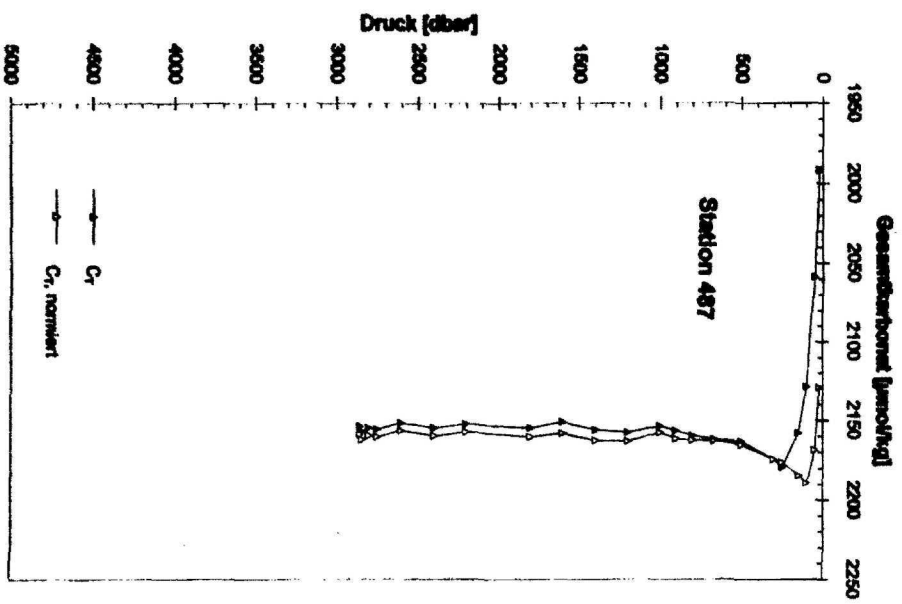
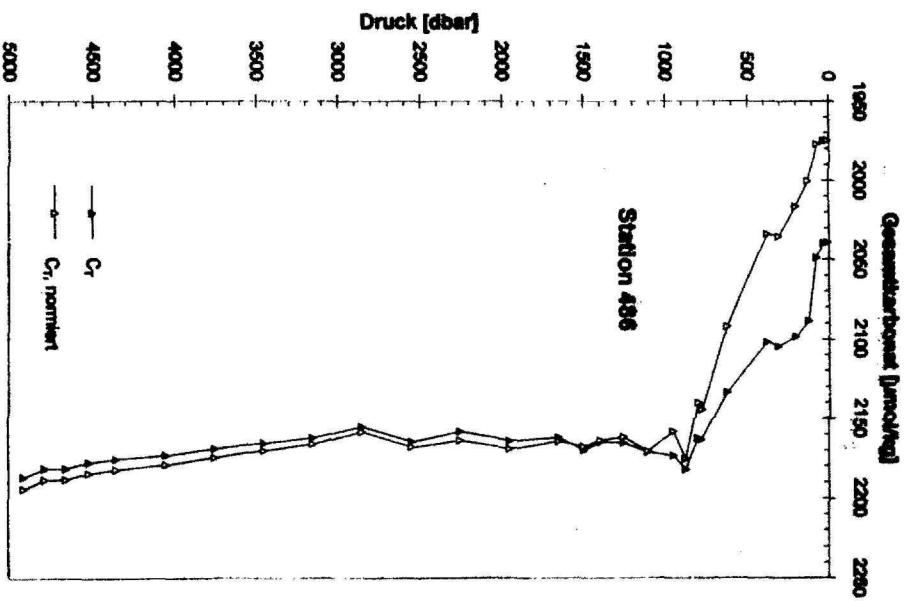
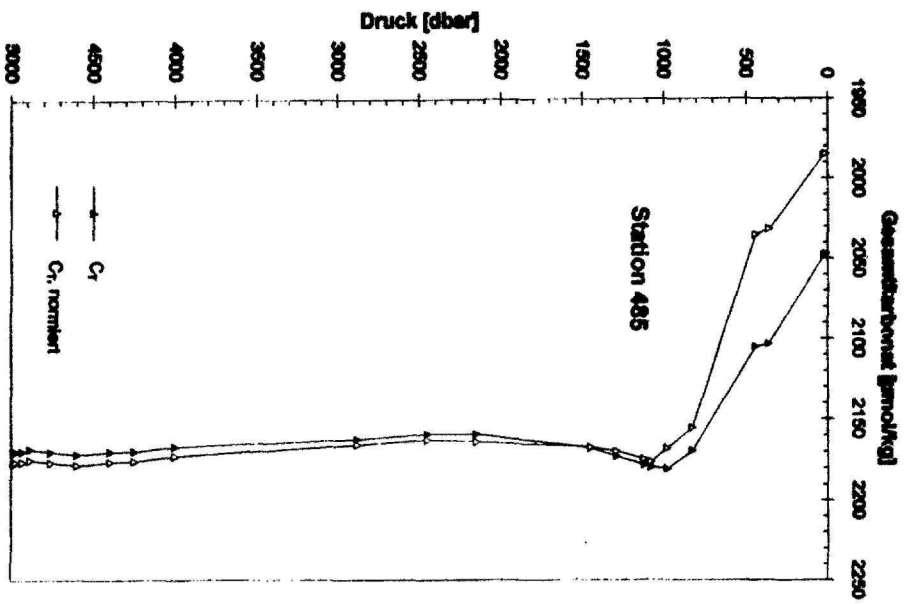












Anhang V

Die folgenden Abkürzungen wurden in der Tabelle verwendet:

$p_{CO_2,w}$	=	p_{CO_2} in der Atmosphäre
$p_{CO_2,a}$	=	p_{CO_2} im Meerwasser
Δp_{CO_2}	=	CO_2 -Partialdruckdifferenz
$x_{CO_2,a}$	=	CO_2 -Molenbruch in der Atmosphäre
p_{atm}	=	Luftdruck
$p_{atm}(H_2O)$	=	Luftdruck korrigiert auf 100 % Luftfeuchtigkeit
u_{38}	=	Windgeschwindigkeit in 38 m Höhe
u_{10}	=	Windgeschwindigkeit in 10 m Höhe
$u_{klimatol.}$	=	klimatologische Windgeschwindigkeit (Monatsmittel)
$T_{in-situ}$	=	<i>in-situ</i> Wassertemperatur
T_{skin}	=	Wassertemperatur an der Phasengrenzfläche zur Atmosphäre
K_H	=	dimensionsbehaftete Henry-Konstante nach WEISS (1974)
Sc	=	Schmidtzahl
$k_{20^\circ C}$	=	Transfergeschwindigkeit bei 20°C
k_t	=	Transfergeschwindigkeit bei Temperatur t (in °C)
$k_{aktuell}$	=	Transfergeschwindigkeit für aktuelle Windgeschwindigkeit
$k_{klimatol.}$	=	Transfergeschwindigkeit für klimatologische Windgeschwindigkeit
F	=	Netto- CO_2 -Fluß zwischen Ozean und Atmosphäre (negatives Vorzeichen = Fluß in den Ozean)
L&M	=	nach: LISS und MERLIVAT (1986)
W	=	nach: WANNINKHOF (1992)

Länge	$p\text{CO}_2, w$	$p\text{CO}_2, w$	$p\text{CO}_2, a$	$p\text{CO}_2, a$	$\Delta p\text{CO}_2$	$\Delta p\text{CO}_2$	$x\text{CO}_2, a$
	[μatm]	SD [μatm]	[μatm]	SD [μatm]	[μatm]	SD [μatm]	[ppmv]
8°-9°	323.3	2.0	362.5	3.8	-39.2	5.9	367.6
9°-10°	329.6	4.8	356.3	2.0	-26.7	6.8	361.9
10°-11°	327.4	3.7	349.9	2.2	-22.6	5.9	355.2
11°-12°	324.0	2.2	348.7	0.8	-24.7	3.0	354.1
12°-13°	321.1	2.1	348.9	0.5	-27.9	2.6	354.1
13°-14°	317.7	3.4	345.4	1.9	-27.7	5.4	353.6
14°-15°	310.2	2.2	339.7	1.2	-29.5	3.3	353.9
15°-16°	311.8		340.9		-29.1		354.0
16°-17°	313.3		342.1		-28.8		354.2
17°-18°	314.9	1.7	343.3	0.6	-28.4	2.3	354.3
18°-19°	319.1	1.1	340.5	1.5	-21.3	2.5	353.2
19°-20°	320.5	2.8	339.4	0.9	-18.9	3.7	353.5
20°-21°	319.5		345.8		-26.3	0.0	357.0
21°-22°	318.4	2.2	352.1		-33.7	2.2	360.6
22°-23°	322.2	3.5	358.4	0.0	-36.2	3.6	364.1
23°-24°	329.7	0.7	352.6	2.7	-22.9	3.4	357.9
24°-25°	327.6	1.9	351.1	0.4	-23.5	2.3	355.3
25°-26°	325.0	1.0	352.4	1.0	-27.5	2.0	356.4
26°-27°	320.4	2.1	350.4	1.7	-30.0	3.8	355.1
27°-28°	325.2	2.6	349.3	0.4	-24.1	3.0	355.2
28°-29°	325.4	1.3	351.7	0.6	-26.2	1.9	356.5
29°-30°	327.5	1.4	352.5	1.1	-25.0	2.6	357.1
30°-31°	324.4	1.6	355.1	0.6	-30.7	2.2	360.2
31°-32°	324.1	2.2	351.9	2.4	-27.8	4.5	358.5
32°-33°	323.1	1.7	349.3	1.6	-26.2	3.3	357.3
33°-34°	323.0	3.2	350.2	1.6	-27.2	4.8	356.0
34°-35°	318.7	1.4	350.4	1.0	-31.8	2.4	355.8
35°-36°	323.1	1.8	351.3	1.1	-28.2	2.9	358.0
36°-37°	321.5	1.2	353.7	1.0	-32.2	2.2	358.4
37°-38°	320.4	0.8	353.0	2.1	-32.6	2.9	357.3
38°-39°	316.4	2.0	350.3	0.2	-33.9	2.1	355.4
39°-40°	315.1	3.1	349.6	2.7	-34.5	5.8	360.1
40°-41°	311.8	1.1	347.1	1.7	-35.3	2.7	357.1
41°-42°	315.4	1.8	351.5	0.8	-36.2	2.7	357.2
42°-43°	313.5	1.6	352.8	2.0	-39.3	3.6	358.2
43°-44°	317.1	2.0	351.1	0.5	-34.0	2.6	357.5
44°-45°	316.2	2.2	349.9	1.9	-33.7	4.1	357.3
45°-46°	321.9	4.5	345.6	4.1	-23.7	8.6	358.7
46°-47°	320.4	1.7	342.9	1.3	-22.5	3.0	358.8
47°-48°	322.9		343.3		-20.3		358.5
48°-49°	325.5	8.7	343.7	1.4	-18.2	10.1	358.2
Mittelwert	320.7	2.3	349.2	1.4	-28.5	3.6	357.2

p_{atm}	p_{atm}	$p_{atm} (-H_2O)$	u_{36}	u_{36}	u_{10}	$u_{idmetrol}$
[kPa]	SD [kPa]	[kPa]	[m/s]	SD [m/s]	[m/s]	[m/s]
101.59	0.06	99.92	6.5	0.2	5.8	7.8
101.44	0.02	99.77	6.2	0.4	5.5	8.0
101.37	0.07	99.67	7.4	0.6	6.5	8.2
101.70	0.16	99.99	5.2	1.3	4.6	8.4
101.64	0.05	99.90	8.2	1.3	7.2	8.6
100.77	0.73	99.03	9.6	2.6	8.5	8.9
98.96	0.19	97.27	18.9	4.4	16.7	9.0
99.26	-	97.57	21.0	2.2	18.6	9.2
99.57	-	97.88	20.7	1.6	18.3	9.2
99.87	0.03	98.18	14.8	2.6	13.1	9.3
99.56	0.26	97.88	10.2	2.4	9.0	9.3
98.97	0.26	97.28	10.3	0.0	9.1	9.4
100.13	-	98.42	12.9	1.7	11.4	9.4
101.29	0.09	99.56	16.3	2.2	14.4	9.4
101.23	0.15	99.56	12.8	1.6	11.3	9.4
101.58	0.10	99.82	12.0	1.7	10.6	9.4
101.93	0.12	100.15	9.5	1.8	8.4	9.4
101.98	0.02	100.20	5.0	0.9	4.5	9.4
101.69	0.15	100.02	7.2	1.4	6.3	9.4
101.52	0.05	99.71	5.9	2.4	5.2	9.4
101.88	0.14	99.99	7.4	1.9	6.5	9.4
102.01	0.01	100.10	2.6	1.5	2.3	9.4
101.78	0.07	99.90	10.2	1.4	9.0	9.4
101.26	0.54	99.35	14.7	2.0	13.0	9.4
100.96	0.43	99.02	16.0	2.7	14.2	9.5
101.73	0.25	99.70	6.5	3.8	5.7	9.6
101.52	0.29	99.68	12.3	2.6	10.9	9.7
101.76	0.14	99.55	15.7	2.3	13.9	9.8
102.21	0.17	100.11	16.7	3.3	14.8	9.9
101.92	0.10	99.94	10.5	3.7	9.3	10.0
102.00	0.07	99.93	6.9	2.4	6.1	10.1
100.72	0.57	98.48	15.2	4.1	13.5	10.2
102.01	0.00	99.67	15.8	4.7	14.0	10.3
101.98	0.05	99.80	9.1	1.8	8.1	10.2
101.61	0.18	99.89	12.9	3.6	11.4	10.2
101.87	0.09	99.50	10.2	2.5	9.0	10.1
101.58	0.34	99.25	2.9	2.2	2.5	10.1
99.11	0.49	96.52	15.0	4.2	13.3	10.0
99.11	0.24	96.57	21.4	2.0	18.9	9.9
98.89	-	96.98	18.3	3.2	16.2	9.9
98.66	0.38	97.24	15.0	1.4	13.3	9.8
100.99	0.19	99.10	11.6	2.2	10.3	9.4

$T_{in-situ}$	$T_{in-situ}$	T_{skin}	Salzgehalt	Salzgehalt	$K^0(T_{in-situ})$	$K^0(T_{skin})$	$\Delta p CO_2^{skin}$
[°C]	SD [°C]	[°C]	(p.s.u.)	SD (p.s.u.)	[mol/L·atm]	[mol/L·atm]	[µatm]
15.31	0.11	15.10	35.018	0.031	0.0381	0.0383	-41.5
15.26	0.12	15.05	35.100	0.038	0.0381	0.0383	-28.9
15.62	0.25	15.41	35.215	0.039	0.0377	0.0379	-24.8
15.63	0.28	15.42	35.192	0.087	0.0377	0.0379	-26.9
15.98	0.19	15.77	35.158	0.016	0.0373	0.0375	-30.1
15.96	0.19	15.75	35.081	0.031	0.0373	0.0375	-29.9
15.53	0.11	15.32	35.053	0.032	0.0378	0.0380	-31.6
15.48	-	15.27	35.053	-	0.0379	0.0381	-31.3
15.44	-	15.23	35.053	-	0.0379	0.0382	-31.0
15.39	0.04	15.18	35.053	0.012	0.0380	0.0382	-30.6
15.44	0.05	15.23	35.082	0.014	0.0379	0.0381	-23.5
15.50	0.09	15.29	35.108	0.021	0.0378	0.0381	-21.1
15.64	-	15.43	35.091	-	0.0377	0.0379	-28.5
15.79	0.19	15.58	35.074	0.058	0.0375	0.0377	-36.0
15.21	0.42	15.00	34.980	0.108	0.0382	0.0384	-38.5
16.04	0.19	15.83	35.241	0.029	0.0372	0.0374	-25.1
16.21	0.10	16.00	35.247	0.044	0.0370	0.0372	-25.7
16.31	0.06	16.10	35.216	0.057	0.0369	0.0371	-29.7
15.27	0.30	15.06	34.996	0.080	0.0381	0.0384	-32.2
16.48	0.58	16.27	35.136	0.084	0.0367	0.0370	-26.3
17.22	0.08	17.01	35.318	0.134	0.0359	0.0361	-28.4
17.37	0.23	17.16	35.476	0.083	0.0357	0.0359	-27.2
17.16	0.44	16.95	34.946	0.173	0.0360	0.0363	-32.9
17.55	0.48	17.34	35.089	0.146	0.0356	0.0358	-30.0
17.65	0.92	17.44	35.136	0.216	0.0355	0.0357	-28.3
18.34	1.03	18.13	35.274	0.251	0.0348	0.0350	-29.3
16.81	0.43	16.60	34.976	0.060	0.0364	0.0366	-33.9
19.68	0.15	19.47	35.544	0.053	0.0334	0.0336	-30.3
18.89	0.55	18.68	35.287	0.202	0.0342	0.0344	-34.3
18.01	0.11	17.80	34.967	0.028	0.0351	0.0354	-34.8
18.67	0.56	18.46	35.201	0.113	0.0344	0.0347	-36.0
19.88	0.35	19.67	35.522	0.122	0.0332	0.0334	-36.6
20.58	0.08	20.37	35.266	0.063	0.0326	0.0328	-37.4
19.55	1.95	19.34	34.744	0.881	0.0337	0.0339	-38.3
15.75	0.60	15.54	33.138	0.230	0.0379	0.0381	-41.5
20.81	0.86	20.60	35.534	0.490	0.0324	0.0326	-36.0
20.54	0.36	20.33	35.839	0.045	0.0326	0.0328	-35.8
22.25	0.70	22.04	35.909	0.178	0.0311	0.0313	-25.6
22.00	0.34	21.79	35.767	0.118	0.0313	0.0315	-24.4
17.36	-	17.15	33.900	-	0.0360	0.0362	-22.5
12.73	1.17	12.52	32.034	0.250	0.0418	0.0421	-20.5
17.13	0.40	16.92	35.050	0.125	0.0362	0.0364	

Sc	$k_{20^{\circ}\text{C}}$ (L&M)	k_1 (L&M)	k_{aktuell} (W)	$k_{\text{klimatol.}}$ (W)	F (L&M)	F (W,akt.)	F (W,klim.)
[]	[cm/h]	[cm/h]	[cm/h]	[cm/h]	[mmol/m ² d]	[mmol/m ² d]	[mmol/m ² d]
845.0	6.8	5.8	9.2	20.7	-2.1	-3.3	-7.4
847.3	5.9	5.0	8.2	22.0	-1.2	-2.0	-5.4
831.3	8.9	7.6	11.7	23.4	-1.5	-2.4	-4.8
830.7	3.5	2.9	5.8	24.5	-0.7	-1.3	-5.5
815.8	11.0	9.4	14.6	25.9	-2.3	-3.6	-6.5
816.4	14.5	12.4	20.0	27.5	-3.1	-5.0	-6.8
835.2	49.3	41.8	76.9	28.1	-11.2	-20.6	-7.5
837.3	60.6	51.3	95.4	29.0	-13.6	-25.3	-7.7
839.4	59.0	49.8	92.5	29.3	-13.1	-24.2	-7.7
841.6	28.1	23.7	47.2	29.6	-6.1	-12.2	-7.7
839.2	16.0	13.6	22.3	29.9	-2.6	-4.3	-5.8
836.7	16.3	13.8	22.8	30.3	-2.4	-3.9	-5.2
830.3	22.8	19.4	35.8	30.7	-4.6	-8.5	-7.3
824.1	35.9	30.6	57.8	30.8	-9.3	-17.5	-9.4
849.4	22.7	19.0	35.1	30.4	-6.3	-11.8	-10.1
812.9	20.6	17.7	31.4	31.1	-3.6	-6.4	-6.3
806.1	14.2	12.3	19.7	31.2	-2.6	-4.1	-6.5
801.8	3.1	2.7	5.6	31.3	-0.6	-1.4	-7.6
846.9	8.4	7.1	11.0	30.4	-1.9	-3.0	-8.3
794.6	5.1	4.5	7.6	31.4	-0.9	-1.6	-6.7
764.8	8.9	7.9	12.2	32.0	-1.8	-2.8	-7.2
759.2	0.4	0.3	1.5	32.1	-0.1	-0.3	-6.9
767.3	16.0	14.2	23.4	32.0	-3.8	-6.2	-8.5
752.0	27.3	24.4	48.9	32.3	-5.8	-11.6	-7.7
748.5	34.2	30.7	58.4	33.1	-6.8	-13.0	-7.4
722.8	6.7	6.1	9.7	34.3	-1.4	-2.2	-7.8
781.3	21.4	18.7	33.7	33.7	-5.2	-9.4	-9.4
676.6	32.8	30.9	59.3	37.0	-7.0	-13.4	-8.4
703.2	38.0	35.1	65.8	37.0	-9.3	-17.4	-9.8
735.0	16.8	15.2	25.3	37.0	-4.2	-7.0	-10.2
711.1	7.9	7.2	11.3	38.3	-2.0	-3.2	-10.7
669.9	30.2	26.6	55.9	40.3	-7.9	-15.4	-11.1
647.6	33.2	31.9	61.1	41.4	-8.8	-16.9	-11.4
680.6	13.3	12.5	19.8	40.0	-3.7	-5.8	-11.7
625.7	22.8	19.4	35.9	35.9	-6.9	-12.8	-12.8
640.4	16.0	15.5	25.6	40.4	-4.1	-6.8	-10.7
648.7	0.4	0.4	2.0	39.7	-0.1	-0.5	-10.5
598.0	29.1	29.2	57.6	40.6	-5.2	-10.2	-7.2
605.1	62.4	62.2	116.1	39.9	-10.5	-19.6	-6.7
759.4	46.3	41.2	75.9	35.3	-7.2	-13.3	-6.2
972.9	29.1	22.9	45.1	30.8	-4.2	-8.3	-5.6
774.4	22.1	19.6	36.0	32.5	-4.8	-8.7	-8.0

Danksagung

Zuallererst möchte ich Herrn Professor Jan Duinker ganz besonders danken, der mir die Möglichkeit gab, ein so spannendes und vielseitiges Thema im Rahmen des Forschungsprojektes "Die Steuerfunktion der Karbonatsystems für die CO₂-Aufnahme durch den Ozean" bearbeiten zu dürfen, und mich bei meiner Arbeit stets sehr wohlwollend unterstützte.

Ich bedanke mich bei Professor Erwin Suess für die Übernahme des Korreferates.

Ich danke ganz besonders Dr. Ludger Mintrop für die viele Mühe mit den zur Verfügung gestellten Alkalinitätsdaten, die vielen anregenden Diskussionen und vor allem das fröhliche Arbeitsklima, das uns bei unserer bisherigen gemeinsamen Arbeit stets begleitet hat.

Meinen herzlichen Dank möchte ich auch Frau Susanne Schweinsberg, Hergen Johannsen und Frank Malien aussprechen, die mit ihrem Geschick auf See und an Land viel zu einer zuverlässigen Analytik und einwandfreien Daten beigetragen haben.

Herrn Thomas Viergutz möchte ich für die Entwicklung der Systemsoftware und die Geduld mit mir danken.

Vielen Dank an Frau Annette von Hippel für die Filtration und an Frau Cornelia Reinecke für die Messung der Chlorophyll-Proben.

Herrn Dr. Koltermann und seiner Arbeitsgruppe danke ich für die prima Kooperation vor, während und nach der Meteor-Reise 30-2.

Meinen Kollegen in der Abteilung Meereschemie danke ich für das gute Arbeitsklima und die offene Umgangsweise. Dr. Detlef Schulz-Bull sei ganz herzlich dafür gedankt, daß er auf vielfältige Weise und in ungezählten Fällen mit Rat und Tat zur Stelle war. Frau Ute Weidinger gilt mein Dank für das engagierte Korrekturlesen dieser Arbeit. Der Zentralwerkstatt bin ich für die liebevolle Herstellung meines Plexiglaschassis dankbar.

Viele Personen haben mit ihren kleinen alltäglichen Hilfestellungen dazu beigetragen, daß ich mich am Institut für Meereskunde sehr wohl fühle. Ihnen allen gilt mein Dank.

Schließlich möchte ich meiner Frau Andrea für die liebevolle Unterstützung während aller Phasen dieser Arbeit und meiner Tochter Nina für den Verzicht auf viele Stunden gemeinsamen Spiels aus tiefstem Herzen danken.

BERICHTE AUS DEM INSTITUT FÜR MEERESKUNDE
Verzeichnis der veröffentlichten Arbeiten

(Auskünfte über die vorangegangenen Veröffentlichungen erteilt die Bibliothek)

-
- 250 (1994) SAYIN, E. Modelling Water and Salt Exchange through the Belt and Sound
- 251 (1994) MEYERHÖFER, M. Plankton-Pigmente und deren Abbauprodukte als Biomarker zur Beschreibung und Abschätzung der Phytoplankton-Sukzession und -Sedimentation im Nordatlantik
- 252 (1994) THETMEYER, H. Respiration von *Gobiusculus flavescens* und *Pomatoschistus minutus* bei spontaner Schwimmaktivität
- 253 (1994) QUACK, B. Leichtflüchtige Halogenkohlenwasserstoffe in der marinen Atmosphäre: Bestand, Herkunft und Massenbilanzen über Nord- und Ostsee
- 254 (1994) REUSCH, T.B.H. Factors structuring the *Mytilus*- and *Zostera*-community in the Western Baltic: an experimental approach (Strukturbestimmende Faktoren für die *Mytilus*- und *Zostera*-Gemeinschaft der westlichen Ostsee: ein experimenteller Ansatz)
- 255 (1994) KOEVE, W. New Production of Phytoplankton in the tropical and subarctic North Atlantic
- 256 (1994) OSCHLIES, A. Assimilation of Satellite Altimeter Data into an Eddy-Resolving Primitive Equation Model of the North Atlantic Ocean
- 257 (1994) DÖSCHER, R. Die thermohaline Zirkulation in einem numerischen Modell des Nordatlantischen Ozeans: quasistationäre Zustände und Adaptationsprozesse
- 258 (1994) KRAUSS, W. Sonderforschungsbereich 133 "Warmwassersphäre des Atlantiks" — Eine Dokumentation —
- 259 (1994) NEHRING, ST. Dinoflagellaten-Dauercysten in deutschen Küstengewässern: Vorkommen, Verbreitung und Bedeutung als Rekrutierungspotential
- 260 (1994) HOLFORT, J. Großräumige Zirkulation und meridionale Transporte im Südatlantik
- 261 (1994) KÖSTER, F.W. Der Einfluß von Bruträubern auf die Sterblichkeit früher Jugendstadien des Dorsches (*Gadus morhua*) und der Sprotte (*Sprattus sprattus*) in der zentralen Ostsee
- 262 (1994) AUF DEM VENNE, H. Zur Verbreitung und ökologischen Bedeutung planktischer Ciliaten in zwei verschiedenen Meeresgebieten: Grönlandsee und Ostsee
- 263 (1995) DETMER, A. Verbreitung, Abundanz und Bedeutung von autotrophen Pico- und Nanoplankton in polaren, temperierten und subtropischen Regionen
- 264 (1995) HUMBORG, CH. Untersuchungen zum Verbleib der Nährstoff-Frachten der Donau
- 265 (1995) DIAZ, H.F.
ISEMER, H.-J. Proceedings of the International COADS Winds Workshop, Kiel, Germany, May 31 — June 2, 1994
(In Verbindung mit National Oceanic and Atmospheric Administration NOAA)
- 266 (1995) WIELAND, K. Einfluß der Hydrographie auf die Vertikalverteilung und Sterblichkeit der Eier des Ostseedorsches (*Gadus morhua callarias*) im Bornholmbecken, südliche zentrale Ostsee

-
- 267 (1995) FUHRHOP, R. Fehleranalyse passiver Mikrowellenmessungen des Special Sensor Microwave / Imager
- 268 (1995) PULFRICH, A. Reproduction and Recruitment in Schleswig-Holstein Wadden Sea Edible Mussel (*Mytilus edulis* L.) Populations
- 269 (1995) HEISE, S. Der Einfluß von Umweltfaktoren auf die Bildung von exopolymerer Substanz (EP) durch ein marines Bakterium
- 270 (1995) SENOCAK, T. Schwermetalluntersuchung an Fischen der deutschen Ostseeküste (Kliesche *Limanda limanda*; Flunder *Platichthys flesus*; Hering *Clupea harengus* und Dorsch *Gadus morhua*)
- 271 (1995) SCHORIES, D. Populationsökologie und Massenentwicklung von *Enteromorpha* spp. (Chlorophyta) im Sylter Wattenmeer
- 272 (1995) KÖRTZINGER, G. Anthropogenes CO₂ im Nordatlantik
Methodische Entwicklungen und Messungen zur Quantifizierung des anthropogenen CO₂-Signals

