

Reaktionen des oberflächennahen marinen Karbonatsystems im nordwestlichen Arabischen Meer auf den Südwest-Monsun

Dissertation

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

vorgelegt von

Ralf Lendt

aus

Hamburg

Hamburg
2000

Als Dissertation angenommen vom Fachbereich Geowissenschaften
der Universität Hamburg

auf Grund der Gutachten von Prof. Dr. V. Ittekkot
und Dr. Helmuth Thomas

Hamburg, den 14. Juli 2000

Prof. Dr. U. Bismayer
Dekan
des Fachbereichs Geowissenschaften

Inhalt

1 Einleitung	1
2 Theoretische Grundlagen	3
2.1 Treibhauseffekt und ozeanischer Kohlenstoffkreislauf	3
2.1.1 Ozeanische Kohlenstoffpumpen	4
2.1.2 Der anthropogene Treibhauseffekt	5
2.2 Das marine Karbonatsystem	7
2.2.1 Gleichgewichte im marinen Karbonatsystem	7
2.2.2 Meßgrößen im Karbonatsystem	9
2.2.3 Steuerprozesse des Karbonatsystems	13
2.3 CO ₂ -Austausch zwischen Ozean und Atmosphäre	17
2.3.1 Grundlagen und Modellvorstellungen zum Gasaustausch	18
2.3.2 Bestimmung des Austauschkoeffizienten k_w	21
3 Methodischer Teil	25
3.1 Messung des CO ₂ -Partialdrucks	25
3.1.1 Generelle Aspekte der $p\text{CO}_2$ -Messung	25
3.1.2 Aufbau des $p\text{CO}_2$ -Meßsystems	26
3.1.3 Kalibrierung	28
3.1.4 Steuerelektronik und Software	28
3.1.5 Berechnung des $p\text{CO}_2$ aus den $x\text{CO}_2$ -Meßwerten	29
3.2 DIC-Messung	30
3.2.1 Funktionsweise der Coulometrie	30
3.2.2 Kalibrierung	31
3.3 TA-Messung	32
3.4 Forschungsfahrten	34
4 Das Arabische Meer: Wind, Hydrographie und Biogeochemie	36
4.1 Entstehung der Monsune	36
4.2 Oberflächenzirkulation im nördlichen Indischen Ozean	37
4.3 Auftriebsgebiete im Arabischen Meer	40
4.4 Biogeochemische Charakteristika des Arabischen Meeres	41
5 Das oberflächennahe Karbonatsystem im Arabischen Meer	45
5.1 Physikalische und biogeochemische Prozesse in der oberen Wassersäule	45
5.1.1 Regionale Verteilung chemischer Meßgrößen im Arabischen Meer	45
5.1.2 Auftriebsbedingte Änderungen der physikalischen und biogeochemischen Meßgrößen in den oberen 500 m der Wassersäule	48
5.2 Oberflächenverteilungen der CO ₂ -Meßgrößen	51
5.3 Filamente	59
6 CO₂-Fluß zwischen Ozean und Atmosphäre	62
7 Biogeochemische Prozesse im Auftriebsgebiet	73
7.1 Bestimmung von $\Delta\text{DIC}_{\text{BIO}}$	73
7.2 Biologischer Entzug von CO ₂ und Nährstoffen im Auftriebsgebiet	78
7.3 Ein Gedankenexperiment	84
8 Zusammenfassung	87
Literaturverzeichnis	90

Abkürzungsverzeichnis

$\Delta\text{DIC}_{\text{BIO}}$	Änderungen des DIC durch biologische Prozesse
$\Delta\text{DIC}_{\text{FLUX}}$	Änderungen des DIC durch CO_2 -Abgabe an die Atmosphäre
$\Delta\text{DIC}_{\text{TOT}}$	Gesamtänderung des DIC
ΔNO_3	Änderungen der Nitratkonzentration
ΔPO_4	Änderungen der Phosphatkonzentration
ΔSiO_2	Änderungen der Silikatkonzentration
$\Delta p\text{CO}_2$	Differenz zwischen $p\text{CO}_2_{\text{SW}}$ und $p\text{CO}_2_{\text{ATM}}$
β	Revelle-Faktor
Ω	Sättigungsindex von Kalzit bzw. Aragonit
CaCO_3	Kalziumkarbonat
CO_2	Kohlendioxid
$\text{CO}_{2(\text{aq})}$	physikalisch in Wasser gelöstes CO_2
$\text{CO}_2^*_{(\text{aq})}$	$\text{CO}_{2(\text{aq})} + \text{H}_2\text{CO}_3^{2-}_{(\text{aq})}$
$\text{CO}_{2(\text{g})}$	gasförmiges CO_2
CO_3^{2-}	Karbonat-Ion
C_{org}	organischer Kohlenstoff
CTD	Sonde zur Messung von Salzgehalt, Temperatur und Tiefe
DIC	(Dissolved Inorganic Carbon) gesamter gelöster, anorganischer Kohlenstoff
F	Netto-Gasfluß zwischen Ozean und Atmosphäre
$f\text{CO}_2$	CO_2 -Fugazität
Gt	Gigatonne (1 Gt = 10^9 Tonnen)
H	dimensionslose Henry-Konstante
H_2CO_3	Kohlensäure
$\text{H}_2\text{CO}_3^*_{(\text{aq})}$	in Wasser gelöste Kohlensäure
HCO_3^-	Hydrogenkarbonat-Ion
JGOFS	Joint Global Ocean Flux Study
K_0	Löslichkeitskonstante
K_0^*	stöchiometrischer, dimensionsloser Verteilungskoeffizient von $\text{CO}_{2(\text{aq})}$
K_1^*, K_2^*	erste und zweite stöchiometrische Dissoziationskonstante von $\text{CO}_{2(\text{aq})}$
KA	Karbonatalkalinität
K_{H}^*	stöchiometrische, dimensionsbehaftete Henry-Konstante von $\text{CO}_{2(\text{aq})}$
K_{sp}	stöchiometrisches Löslichkeitsprodukt
N_2	molekularer Stickstoff
NO_3	Nitrat
NPP	Netto-Primärproduktion
O_2	molekularer Sauerstoff
OMZ	(oxygen minimum zone) Sauerstoffminimumzone
p	Druck
$p\text{CO}_2$	CO_2 -Partialdruck
$p\text{CO}_2_{\text{ATM}}$	$p\text{CO}_2$ der Atmosphäre
$p\text{CO}_2_{\text{SW}}$	$p\text{CO}_2$ des Seewassers
pH	pH-Wert (= $-\log[\text{H}^+]$)
PO_4	Phosphat
R	Gaskonstante
S	Salzgehalt
Sc	Schmidtzahl
SiO_2	Silikat
T	Temperatur
TA	(Total Alkalinity) Gesamtalkalinität
Tg	Terragramm (1Tg = 10^{12} g)
$x\text{CO}_2$	CO_2 -Molfraktion

1. Einleitung

Die mögliche Änderung des globalen Klimas durch menschliche Aktivitäten ist in den letzten Jahrzehnten zu einem der brennenden Probleme unserer Zeit geworden. Die Verbrennung fossiler Rohstoffe im Zuge der Industrialisierung und des wachsenden Energiebedarfs einer immer größer werdenden Erdbevölkerung, zunehmend aber auch die Zerstörung tropischer Regenwälder, haben dazu geführt, daß der Kohlendioxidgehalt der Atmosphäre in den letzten 250 Jahren von 280 ppmv auf 365 ppmv angestiegen ist (KEELING & WHORF, 1999). Kohlendioxid (CO_2) ist neben Wasserdampf das wichtigste Treibhausgas unserer Atmosphäre. Treibhausgase absorbieren die Infrarotrückstrahlung der Erde und reflektieren sie teilweise zur Oberfläche zurück. Dieser natürliche Treibhauseffekt führt zu einer Erwärmung der erdnahen Luftschichten und ermöglicht damit die Existenz irdischen Lebens. Das anthropogen freigesetzte CO_2 greift jedoch zunehmend in die Strahlungsbilanz der Erde ein und verstärkt so den Treibhauseffekt. Derzeit werden durch menschliche Aktivitäten ca. 6.5 Gt C (Gigatonnen Kohlenstoff, 1 Gt = 10^9 t) in Form von CO_2 in die Atmosphäre emittiert (MARLAND et al., 1999), Tendenz steigend. Dabei verbleiben nur ca. 45% des anthropogenen CO_2 in der Atmosphäre; der Rest wird von CO_2 -Senken aufgenommen.

Die Ozeane sind seit langem als wichtige CO_2 -Senke bekannt. Da das ozeanische Reservoir des anorganischen Kohlenstoffs 60 mal so groß ist wie das der Atmosphäre, haben die Weltmeere einen erheblichen Anteil an der Steuerung des Atmosphärischen CO_2 -Gehaltes und sind daher von essentieller Bedeutung für die Entwicklung des globalen Klimas (DUINKER & WEFER, 1994). Die Netto- CO_2 -Aufnahme durch den Ozean erfolgt über die Grenzfläche Luft-Wasser und wird einerseits durch die Pufferkapazität des marinen Karbonatsystems und andererseits durch den Austausch zwischen Oberflächen- und Tiefenwasser reguliert. Ohne die Pufferwirkung des Karbonatsystems könnten die Ozeane lediglich 3% des anthropogenen CO_2 binden (BROEKER & PENG, 1982). CO_2 wird durch zwei Mechanismen in das Tiefenwasser transportiert: 1. Aufgrund der höheren Löslichkeit von CO_2 in kaltem Wasser wird in den Tiefenwasserbildungsgebieten der Nord- und Südpolarmeere verstärkt CO_2 aufgenommen und durch die globale ozeanische Zirkulation in die Tiefsee exportiert ("Löslichkeitspumpe"). 2. Die "organische Pumpe" beschreibt die CO_2 -Fixierung beim Aufbau organischer und karbonatischer Partikel durch Meeresorganismen. Nach deren Absterben sinkt ein Teil des partikulären Materials in die Tiefe und wird dort unter Freisetzung von CO_2 wieder zersetzt. Im Zuge der Umwälzung des Ozeans wird das CO_2 -reiche Tiefenwasser nach etwa 1000 Jahren in den Auftriebsgebieten zurück an die Oberfläche befördert. Bei der Erwärmung des Auftriebswassers wird das CO_2 wieder an die Atmosphäre abgegeben.

Für zuverlässige Klimavorhersagen ist es daher wichtig, sowohl den CO₂-Austausch zwischen Ozean und Atmosphäre als auch die steuernden Prozesse zu kennen. Das Arabische Meer ist diesbezüglich ein besonders interessantes Untersuchungsgebiet, weil die halbjährlich wechselnden Monsunwinde in Verbindung mit der ozeanischen Zirkulation zur Ausbildung global bedeutender biogeochemischer Provinzen führen, in denen die oben genannten Prozesse und Stoffflüsse in ihrer maximalen Ausbildung beobachtet werden können. Vor der Küste Omans kommt es während des SW-Monsuns durch den Auftrieb CO₂-reichen Wassers aus größeren Tiefen zu erhöhten CO₂-Flüssen in die Atmosphäre. Da im Küstenauftrieb auch große Mengen an Nährstoffen in die ozeanische Deckschicht eingetragen werden, die die Primärproduktion antreiben, können signifikante Mengen an CO₂ fixiert werden. Das so gebundene CO₂ wird durch die hohen Partikelflüsse im Arabischen Meer (HAAKE et al., 1993) in die Tiefsee exportiert.

Im Rahmen der deutschen Beteiligung am Joint Global Ocean Flux Study Programm (JGOFS) wurden von Mai bis Juli 1997 die Forschungsfahrten SO119 und SO120 durchgeführt. Die Untersuchungen umfaßten u.a. Messungen zur Charakterisierung des marinen Karbonatsystems und seiner Steuerprozesse. Der gewonnene hochauflösende Datensatz des CO₂-Partialdruckes des Oberflächenwassers und der Atmosphäre ermöglicht die Berechnung des CO₂-Flusses zwischen Ozean und Atmosphäre (LISS & MERLIVAT, 1986; WANNINKHOF, 1992; WANNINKHOF & MCGILLIS, 1999) und die Quantifizierung der CO₂-Emissionen aus dem Arabischen Meer während des Untersuchungszeitraums. Weiterhin wurde eine Methode zur Abschätzung des biologischen CO₂-Entzuges in einem Auftriebswasserkörper entwickelt, mit der es möglich ist, abzuschätzen, inwieweit die Primärproduktion den auftriebsinduzierten CO₂-Emissionen entgegenwirken kann.

2. Theoretische Grundlagen

2.1 Treibhauseffekt und ozeanischer Kohlenstoffkreislauf

Zusammen mit anderen Spurengasen wie Methan, Distickstoffmonoxid, Ozon, Wasserdampf und Fluorchlorkohlenwasserstoffen ist Kohlendioxid (CO_2) wesentlich am sogenannten Treibhauseffekt der Erdatmosphäre beteiligt. Die Treibhausgase sind zwar für Sonnenstrahlung durchlässig, absorbieren jedoch die von der Erdatmosphäre abgegebene infrarote Wärmestrahlung und reflektieren sie teilweise zur Erdoberfläche zurück. Die damit verbundene Erwärmung der erdnahen Luftschichten (z.B. KASTING et al., 1988, RAMANATHAN, 1988) schafft mit einem gemäßigten Klima die Voraussetzung für die Entstehung von Leben auf der Erde. Geochemische und geologische Vorgänge regulieren den CO_2 -Gehalt der Atmosphäre langfristig (Jahrmillionen) indem sie den Austausch von Kohlenstoff zwischen Atmosphäre, Festland und Ozeanen steuern. Durch Niederschläge wird atmosphärisches CO_2 ausgewaschen, das die chemische Verwitterung von Karbonat- und Silikatgesteinen verursacht. Die Verwitterungsprodukte (z.B. Kalzium- und Hydrogenkarbonationen) werden durch Flüsse und Grundwasser in die Ozeane transportiert und dort von kalzifizierenden Organismen in Schalen und Skelette eingebaut. Nach deren Absinken entstehen Sedimentgesteine, die durch Subduktion an den Kontinentalrändern in das Erdinnere befördert werden. Infolge vulkanischer Aktivität wird das in der karbonathaltigen ozeanischen Kruste gebundene CO_2 letztendlich wieder in die Atmosphäre freigesetzt. Der Austausch von CO_2 zwischen Atmosphäre, Lithosphäre, Hydrosphäre und Biosphäre hält die atmosphärische CO_2 -Konzentration seit Jahrmillionen konstant unter 1% (BERNER & LASAGA, 1989). Ohne den natürlichen Treibhauseffekt könnte die Wärmeenergie ungehindert in den Weltraum entweichen, die Temperatur an der Erdoberfläche würde durchschnittlich etwa $-15\text{ }^\circ\text{C}$ betragen, und die Ozeane würden wahrscheinlich einfrieren (IPCC, 1990).

Die durchschnittlich 17 km mächtige Erdkruste enthält 65-75 Millionen Gt C (Gigatonnen Kohlenstoff, $1\text{ Gt} = 10^9\text{ t}$, KEMPE, 1979a; OLSON et al., 1985). Damit ist die Lithosphäre zwar sehr wichtig für die langfristige Kontrolle des atmosphärischen CO_2 -Gehalts, hat aber aufgrund der langen Verweildauer des Kohlenstoffs (ca. 400 Millionen Jahre, SCHLESINGER, 1997) nur einen geringen Einfluß auf kurzfristige Änderungen im Kohlenstoffkreislauf. Das größte Reservoir des aktuellen Kohlenstoffkreislaufs stellen mit ca. 40.000 Gt C die Ozeane dar. Aufgrund der guten Löslichkeit von CO_2 in Wasser sind sie eine wichtige Senke für atmosphärisches CO_2 und daher von großer Bedeutung für das Klima der Erde (z.B. SIEGENTHALER & SARMIENTO, 1993; DUINKER & WEFER, 1994). Das CO_2 der Atmosphäre

steht in ständiger Wechselwirkung mit dem im Meerwasser gelösten CO_2 . Ein direkter Gasaustausch findet ausschließlich an der Phasengrenzfläche Luft / Wasser statt. Dabei kann durch die Pufferwirkung des Karbonatsystems im Vergleich zu anderen Gasen wie Sauerstoff oder Stickstoff im Oberflächenwasser der Ozeane wesentlich mehr CO_2 gelöst werden. Der Transport von CO_2 in die Tiefsee erfolgt über die "Löslichkeitspumpe" und die "biologische Kohlenstoffpumpe" und führt dort zu einer CO_2 -Anreicherung. Das CO_2 -reiche Tiefenwasser wird über die thermohaline Zirkulation des Ozeans in die Auftriebsregionen befördert, wo es an die Oberfläche gelangt. Die einhergehende Erwärmung dieses Wassers führt zur CO_2 -Abgabe an die Atmosphäre. Bedeutende Auftriebsgebiete finden sich im äquatorialen Pazifik, an den Ostrandströmungen (Westküstenauftrieb vor Kalifornien, Peru, Westafrika) und im nördlichen Indischen Ozean.

2.1.1 Ozeanische Kohlenstoffpumpen

Als Kohlenstoffpumpen werden die Abschnitte des Kohlenstoffkreislaufs bezeichnet, die Kohlenstoff in die Tiefe transportieren und die an die globale ozeanische Zirkulation gekoppelt sind. Dabei kann Kohlenstoff in Form von CO_2 sowohl durch physikalische Mechanismen (Löslichkeitspumpe) als auch durch biologische Prozesse (biologische Kohlenstoffpumpe) in die tiefere Wassersäule der Ozeane eingetragen werden (Abb. 2.1).

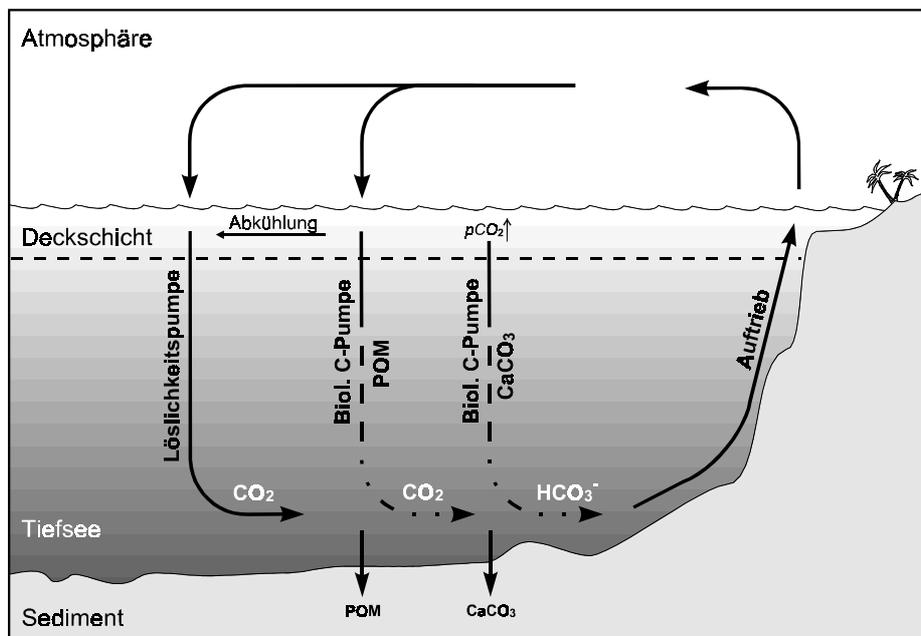


Abb. 2.1: Schematische Darstellung der ozeanischen Kohlenstoffpumpen

Löslichkeitspumpe

Die Löslichkeitspumpe wird durch die Abhängigkeit des CO_2 -Partialdruckes ($p\text{CO}_2$) von Wassertemperatur und Salzgehalt gesteuert. In Kaltwassergebieten, in denen Tiefenwasser gebildet wird, ist der $p\text{CO}_2$ niedrig und die CO_2 -Löslichkeit hoch, so daß der Atmosphäre CO_2 entzogen und in die Tiefe transportiert wird. Daher sind Regionen wie der nördliche Nordatlantik und das Weddellmeer starke CO_2 -Senken.

Biologische Pumpe

Im Oberflächenwasser gelöstes CO_2 wird, vorausgesetzt Nährstoffe und Licht sind in ausreichender Menge vorhanden, von Primärproduzenten durch Photosynthese entzogen und für den Aufbau von partikulärer organischer Substanz verwendet (Kap. 2.2.3). Das dabei verbrauchte CO_2 wird durch Aufnahme aus der Atmosphäre ersetzt. Nach dem Absterben der Organismen sinkt das organische Material in die Tiefe. Durchschnittlich 90% des photosynthetisch fixierten Kohlenstoffs werden bereits in der euphotischen Zone beim Abbau der organischen Substanz durch Bakterien und Zooplankton wieder freigesetzt (BANSE, 1991) und innerhalb von Tagen bis Monaten wieder an die Atmosphäre abgegeben. Die restlichen 10% der Partikel sinken in größere Tiefen, unterliegen dort einer Vielzahl von Wechselwirkungen und Transformationen und führen so zu einem Kohlenstoffexport aus der ozeanischen Deckschicht. Durch diese Prozesse wird CO_2 im Tiefenwasser der Ozeane angereichert und bis zu 1000 Jahre gespeichert, weil es durch darüberliegende Wasserschichten (vertikale Schichtung aufgrund unterschiedlicher Dichte) vom Austausch mit der Atmosphäre abgeschirmt wird. Weniger als 1% des partikulären organischen Materials erreichen den Meeresboden (z.B. LIBES, 1992; SCHLESINGER, 1997). Dieser Anteil ist dem Kohlenstoffkreislauf langfristig entzogen. Kohlenstoff kann zusätzlich durch Biomineralisation kalzifizierender Organismen fixiert und in Form von Karbonatpartikeln aus der ozeanischen Deckschicht exportiert werden. Bei der Kalzifizierung wird allerdings im Oberflächenwasser der $p\text{CO}_2$ erhöht (s. Kap. 2.2.3).

2.1.2 Der anthropogene Treibhauseffekt

Seit der industriellen Revolution und der Intensivierung der Landwirtschaft im letzten Jahrhundert steigt der CO_2 -Gehalt und der Gehalt anderer Treibhausgase in der Atmosphäre ständig an (z.B. KEELING et al., 1989, KEELING & WHORF, 1999; MARLAND et al., 1999). Ursache dafür ist die Energiegewinnung aus fossilen Brennstoffe (Kohle, Erdöl, Erdgas), zunehmend aber auch die Rodung der tropischen Wälder und die damit verbundene Oxidation der Humusschicht und die Zementproduktion (z.B. MARLAND et al., 1999). 1996 wurde mit 6.5 Gt C der bisher höchste anthropogene CO_2 -Eintrag durch Verbrennung fossiler

Energieträger gemessen (MARLAND et al., 1999), Tendenz steigend. Dabei ist CO_2 als wichtigstes Treibhausgas zu 64% am anthropogenen Treibhauseffekt beteiligt (HOUGHTON et al., 1996). Diese Entwicklung kann nach HOUGHTON et al. (1992, 1995) nicht ohne Folgen für das globale Klima bleiben. Von 1860 bis 1989 gelangten etwa 345 Gt C durch menschliche Aktivitäten in die Atmosphäre, das sind über 50% des gesamten vorindustriellen Kohlenstoffgehaltes der Atmosphäre (600 Gt C, IPCC, 1992, SIEGENTHALER & SARMIENTO, 1993). Der $p\text{CO}_2$ der Atmosphäre ist vom präindustriellen Wert von 280 ppmv - von BARNOLA et al. (1987) und NEFTEL et al. (1994) aus Eiskernbohrungen rekonstruiert - auf über 366 ppmv im Jahre 1998 (KEELING & WHORF, 1999) angestiegen. Allein der seit 1958 betriebene "Mauna Loa Record" (Abb. 2.2) verzeichnet eine 16%ige $p\text{CO}_2$ -Zunahme von 315 ppmv auf 366 ppmv in den letzten 41 Jahren (KEELING & WHORF, 1998; KEELING & WHORF 1999). Daraus ergibt sich für diesen Zeitraum ein jährlicher $p\text{CO}_2$ -Anstieg von durchschnittlich 1.2 ppmv. Die stärkste bisher gemessene jährliche Zuwachsrate beträgt 2.9 ppmv von 1997-1998 (KEELING & WHORF, 1999).

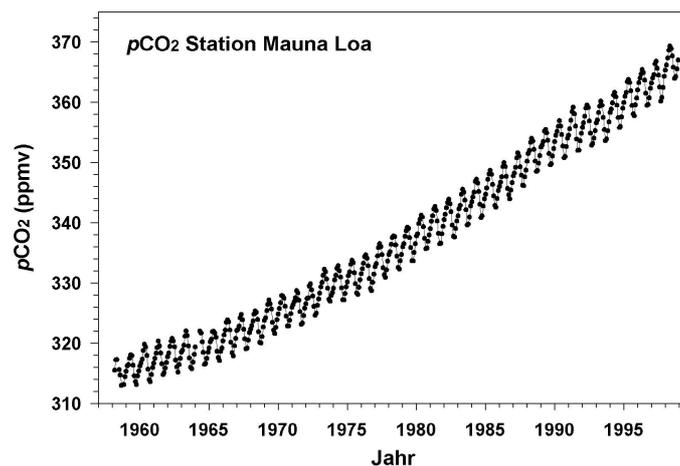


Abb. 2.2: Anstieg des atmosphärischen $p\text{CO}_2$ von 1958 bis 1998, gemessen auf der Station Mauna Loa, Hawaii (nach Keeling & Whorf, 1999).

Etwa 3.2 Gt C pro Jahr bzw. 45% der anthropogenen CO_2 -Emissionen verbleiben langfristig in der Atmosphäre. Der Rest wird von CO_2 -Senken aufgenommen, wobei die Ozeane von großer Bedeutung sind. Modellrechnungen zum globalen Kohlenstoffkreislauf (HOUGHTON et al., 1990; SARMIENTO & SUNDQUIST, 1992; SIEGENTHALER & SARMIENTO, 1993; HEIMANN & MAIER-REIMER, 1996) ergaben, daß die Ozeane ca. ein Drittel (2.0 ± 0.6 Gt C pro Jahr) des anthropogenen CO_2 speichern. Diese Ergebnisse werden von Berechnungen, die auf $p\text{CO}_2$ -Messungen basieren (TAKAHASHI et al., 1997) und CO_2 -Flußberechnungen (WANNINKHOF & MCGILLIS, 1999) bestätigt. Die übrigen ~20% werden vermutlich von einer terrestrischen Senke in der Nordhemisphäre aufgenommen. Das Verhältnis der CO_2 -Speicherkapazitäten

von Ozeanen und terrestrischer Biosphäre ist allerdings bis heute umstritten (z.B. TANS et al., 1990; SIEGENTHALER & SARMIENTO, 1993; SCHINDLER, 1999).

2.2 Das marine Karbonatsystem

Im folgenden Kapitel wird ein kurzer Überblick über das Karbonatsystem im Meerwasser gegeben. Ausführlichere Beschreibungen finden sich unter anderem bei STUMM & MORGAN (1981); BROECKER & PENG (1982), MILLERO & SOHN (1992), SIGG & STUMM (1994) und MILLERO (1995), auf die bei weitergehenden Fragen verwiesen sei.

2.2.1 Gleichgewichte im marinen Karbonatsystem

Das marine Karbonatsystem spielt im Meerwasser eine sehr wichtige Rolle, weil seine Pufferkapazität einerseits den für viele biogeochemische Prozesse wichtigen pH-Wert reguliert und andererseits den CO_2 Austausch zwischen Atmosphäre, Hydrosphäre, Lithosphäre und Biosphäre steuert. Es wird durch die vier gelösten Komponenten Kohlendioxid (CO_2), Kohlensäure (H_2CO_3), Hydrogenkarbonat (HCO_3^-) und Karbonat (CO_3^{2-}) sowie deren Gleichgewichtsreaktionen untereinander beschrieben. Bei der Lösung von gasförmigem, atmosphärischem CO_2 ($\text{CO}_{2(g)}$) in Wasser entsteht zunächst hydratisiertes $\text{CO}_{2(aq)}$:



Die Gleichgewichtslage wird durch den Verteilungskoeffizienten K_0 (Kehrwert der dimensionslosen Henry-Konstante H) beschrieben:

$$\text{CO}_{2(aq)} / \text{CO}_{2(g)} = 1 / H = K_0 \quad (2.2)$$

Ein sehr geringer Anteil des $\text{CO}_{2(aq)}$ reagiert im Meerwasser zur Kohlensäure:



Im Gleichgewicht ist die Konzentration der Edukte etwa 670 mal so groß wie die der Kohlensäure (MILLERO & SOHN, 1992). Da $\text{CO}_{2(aq)}$ und H_2CO_3 analytisch schwer zu differenzieren sind, wird die Summe beider Spezies laut Vereinbarung als $\text{CO}_2^*_{(aq)}$ zusammengefaßt:

$$\text{CO}_2^*_{(aq)} = \text{CO}_{2(aq)} + \text{H}_2\text{CO}_{3(aq)} \quad (2.4)$$

Die Löslichkeit von CO_2 in Meerwasser nimmt wie die Löslichkeit aller Gase bei einem Anstieg von Temperatur und Salzgehalt ab. Die Löslichkeit von CO_2 ist aufgrund seiner chemischen Reaktivität und der Pufferkapazität des Karbonatsystems, gemessen am

Molgewicht, sehr hoch. Dies wird durch das Verhältnis von CO_2 zu den chemisch inaktiven Gasen Stickstoff und Sauerstoff in Atmosphäre und Meerwasser verdeutlicht. Im Gegensatz zur Atmosphäre ($\text{N}_2:\text{O}_2:\text{CO}_2 = 2200:600:1$) ist CO_2 im Meerwasser deutlich angereichert: 40:24:1 (bei 24°C).

$\text{CO}_2^*_{(\text{aq})}$ reagiert in Lösung als schwache Säure und dissoziiert in zwei Stufen zu Hydrogenkarbonat- und Karbonationen:



Das Verhältnis der Konzentrationen ist bei gegebener Temperatur, gegebenem Salzgehalt und hydrostatischem Druck festgelegt. Nach dem Massenwirkungsgesetz werden die Reaktionsgleichgewichte bei der zweistufigen Dissoziation von $\text{CO}_2^*_{(\text{aq})}$ durch die thermodynamischen Dissoziationskonstanten K_1^* und K_2^* wiedergegeben (z.B. HANSSON, 1973, MEHRBACH et. al., 1973, GOYET & POISSON, 1989, ROY et al., 1993)

$$K_1^* (T, S, p) = [\text{H}^+] [\text{HCO}_3^-] / [\text{CO}_2^*] \quad (2.7)$$

$$K_2^* (T, S, p) = [\text{H}^+] [\text{CO}_3^{2-}] / [\text{HCO}_3^-] \quad (2.8)$$

Beide Gleichgewichte sind miteinander gekoppelt, da die Endprodukte aus Gleichung 2.5 die Anfangsprodukte aus Gleichung 2.6 darstellen. Faßt man die Gleichungen 2.7 und 2.8 zusammen, ergibt sich:

$$K_2^* / K_1^* = [\text{CO}_2^*] [\text{CO}_3^{2-}] / [\text{HCO}_3^-] \quad (2.9)$$

Mit einem Anstieg von Temperatur und Salzgehalt wird der Wert für K_2^* / K_1^* größer, weil K_2^* stärker ansteigt als K_1^* . Demzufolge nehmen die Konzentrationen von CO_2^* und CO_3^{2-} zu, während die Konzentration von HCO_3^- leicht abnimmt. Diese gegenläufige Konzentrationsänderung beruht auf der Kopplung beider Gleichgewichte.

Die eckigen Klammern in den Gleichungen 2.7, 2.8 und 2.9 stellen die absoluten Konzentrationen der jeweiligen chemischen Spezies in einer ideal verdünnten Lösung dar. Bei einem starken Elektrolyten wie Meerwasser ist jedoch der Begriff Aktivität (A), der die effektive Konzentration eines Stoffes beschreibt, treffender. Aktivität und Konzentration sind über den Aktivitätskoeffizienten (f_A) miteinander verbunden:

$$A = f_A \times m \quad (2.10)$$

wobei m für die molare Konzentration steht. Der Aktivitätskoeffizient berücksichtigt die Tatsache, daß gelöste Teilchen - sowohl geladene als auch ungeladene - in einer wäßrigen Lösung gegenseitigen Wechselwirkungen unterliegen. In stark verdünnten Lösungen ($f_A \sim 1$) sind Aktivität und Konzentration gleich, während bei stark konzentrierten Lösungen ($f_A < 1$) die Aktivität geringer ist als die absolute Konzentration. Aus praktischen Gründen wurden für alle Spezies außer den H^+ -Ionen, für die weiterhin die Aktivität verwendet wird, die sogenannten "scheinbaren Dissoziationskonstanten" K_1^{**} und K_2^{**} eingeführt, die sich aus gemessenen Konzentrationen ableiten. Die in dieser Arbeit verwendeten Gleichgewichtskonstanten beziehen sich auf die "total seawater pH_{SWS} scale" (DICKSON, 1984; DICKSON & MILLERO, 1987) und gelten nur für das Medium Meerwasser in einem bestimmten Temperatur- und Salzgehaltsbereich.

2.2.2 Meßgrößen im Karbonatsystem

Da die chemischen Spezies $CO_2^*_{(aq)}$, HCO_3^- , CO_3^{2-} und H^+ analytisch nur schwer zugänglich sind, erfolgt die Beschreibung des Karbonatsystems anhand von vier Meßgrößen: **pH-Wert**, **Gesamtalkalität (TA)**, **gelöster anorganischer Kohlenstoff (DIC)** und **CO_2 Partialdruck (pCO_2)**. Sind zwei dieser Parameter bekannt, können über ihre thermodynamischen Beziehungen die anderen beiden und damit das Karbonatsystem vollständig beschrieben werden (ALMGREN et al., 1983).

Abhängig vom pH-Wert liegen die verschiedenen Karbonatspezies in einer wäßrigen Lösung in unterschiedlichen Konzentrationen vor. Bei $pH < 4$ dominiert CO_2^* , bei $pH = 8$ wird der maximale Anteil an HCO_3^- -Ionen erreicht und bei $pH > 9$ sind hauptsächlich CO_3^{2-} -Ionen vorhanden. Da der pH von Meerwasser einen Bereich von 7.8 bis 8.3 abdeckt, liegen alle Spezies in meßbaren Konzentrationen ($CO_2^* : HCO_3^- : CO_3^{2-} \sim 1 : 90 : 9$) vor.

Der pH-Wert ist als der negative, dekadische Logarithmus der H^+ -Ionenkonzentration definiert:

$$pH = -\log[H^+] \quad (2.11)$$

Für die potentiometrische pH-Messung haben sich im wesentlichen drei pH-Skalen (pH_{NBS} , pH_{SWS} , pH_i) durchgesetzt, die verschiedene thermodynamische Konzepte umsetzen und die Messung spezieller Standards erfordern. Detaillierte Beschreibungen hierzu finden sich bei HANSSON (1972, 1973b), MEHRBACH et al. (1973), BATES & CULBERSON (1977) und GOYET & POISSON (1989). Die verschiedenen Skalen lassen sich ineinander umrechnen (DICKSON, 1984, 1993b). Weiterhin ist eine photometrische pH-Bestimmung möglich, die offenbar

weniger störungsanfällig als die potentiometrische Methode ist (BYRNE & BRELAND, 1989; DOE, 1994; MILLERO, 1995).

Der relativ hohe pH des Meerwassers erklärt sich durch einen Überschuß an Kationen starker Basen (z.B. Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}) gegenüber den Anionen starker Säuren (z.B. Cl^- , SO_4^{2-} , Br^-) von etwa $2300 \mu\text{mol kg}^{-1}$ (BROECKER & PENG, 1982). Dieser Ladungsüberschuß, Gesamtalkalinität genannt, wird von Anionen schwacher Säuren (z.B. CO_3^{2-} , HCO_3^- , $\text{B}(\text{OH})_4^-$, HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} , $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$) kompensiert (z.B. STUMM & MORGAN, 1981; BROECKER & PENG, 1982; STOLL, 1994). Die TA wurde von DICKSON (1981) aus analytischer Sicht als die Molmenge an H^+ -Ionen definiert, die in einem kg Meerwasser den Überschuß an Protonenakzeptoren (konjugierte Basen schwacher Säuren mit einer Dissoziationskonstante $K \geq 10^{-4.5}$ bei 25°C) gegenüber den Protonendonatoren (Säuren mit $K \leq 10^{-4.5}$ bei 25°C) ausgleicht. Damit drückt die Gesamtalkalinität die Pufferkapazität von Meerwasser aus.

$$\text{TA} = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{B}(\text{OH})_4^-] + [\text{OH}^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + 2[\text{PO}_4^{3-}] + [\text{Si}(\text{OH})_3^-] + [\text{HS}^-] + 2[\text{S}^{2-}] + [\text{NH}_3] + \dots - [\text{H}^+] - [\text{HSO}_4^-] - [\text{HF}] - [\text{H}_3\text{PO}_4] - \dots \quad (2.12)$$

Der größte Anteil an der Gesamtalkalinität (ca. 98 %) kommt der Karbonatalkalinität (KA) zu. Sie ist definiert als:

$$\text{KA} = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] \quad (2.13)$$

Im Gegensatz zur Alkalinität handelt es sich beim gesamten gelösten anorganischen Kohlenstoff (DIC = Dissolved Inorganic Carbon) um einen Summenparameter, der alle im Karbonatsystem enthaltenen Spezies umfaßt:

$$\text{DIC} = [\text{CO}_2^*] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] \quad (2.14)$$

Nach BROECKER & PENG (1982) betragen die oberflächennahen Konzentrationen der Hydrogenkarbonat- und Karbonationen im Weltozean im Durchschnitt $1800 \mu\text{mol kg}^{-1}$ bzw. $200 \mu\text{mol kg}^{-1}$ ($\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-} = 9/1$). Daraus resultieren ein durchschnittlicher DIC von ca. $2010 \mu\text{mol kg}^{-1}$ und eine TA von $2280 \mu\text{mol kg}^{-1}$ bei 20°C und einem Salzgehalt von 35. Für Tiefenwasser werden $2140 \mu\text{mol kg}^{-1}$ bzw. $60 \mu\text{mol kg}^{-1}$ ($\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-} = 35/1$) angegeben, was einem DIC von $2240 \mu\text{mol kg}^{-1}$ und einer TA von $2295 \mu\text{mol kg}^{-1}$ entspricht.

DIC und TA verhalten sich in natürlichen Gewässern annähernd konservativ zum Salzgehalt (S), solange keine biogeochemischen Prozesse (z.B. biologischer CO_2 -Entzug, CO_2 -Austausch zwischen Ozean und Atmosphäre) in die Stoffbilanz eingreifen (z.B. DICKSON, 1981; BROECKER & PENG, 1982). Um salzgehaltsbedingte Änderungen von DIC und TA

auszuschließen, werden beide Parameter auf einen einheitlichen Salzgehalt (hier 35) normiert:

$$\text{DIC}_{35} / (\text{TA}_{35}) = \text{DIC} / (\text{TA}) \times 35 / S \quad (2.15)$$

Für einen mittleren DIC von $2100 \mu\text{mol kg}^{-1}$ und $S = 35$ betrüge demnach die salzkonservative Steigung $60 \mu\text{mol kg}^{-1} \text{ S}^{-1}$ ($2100:35$) und für eine mittlere TA von $2300 \mu\text{mol kg}^{-1}$ etwa $66 \mu\text{mol kg}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ($2300:35$). Insbesondere für die Charakterisierung von biogeochemischen Prozessen im Oberflächenwasser werden aufgrund der großen Variabilität im Salzgehalt bevorzugt normierte DIC und TA Konzentrationen verwendet.

Der $p\text{CO}_2$ ist gemäß dem allgemeinen Gasgesetz als Produkt aus dem CO_2 -Molenbruch ($x\text{CO}_2$) des in der Gasphase (Luft über der Meeresoberfläche) vorhandenen CO_2 und dem Gesamtdruck (p) definiert:

$$p\text{CO}_2 = x\text{CO}_2 \times p \quad (2.16)$$

Der Partialdruck von CO_2 in Seewasser ($p\text{CO}_{2\text{w}}$) wird über die Henry-Konstante K_{H}^* durch $\text{CO}_{2(\text{aq})}^*$ berechnet und ist von Temperatur, Salzgehalt, DIC und TA des Wassers abhängig (Abb. 2.3 und 2.4). Bei konstanten DIC- und TA-Werten steigt der $p\text{CO}_2$ mit zunehmender Temperatur und Salzgehalt um etwa 4.1 % pro $^\circ\text{C}$ bzw. 4 % pro Einheit Salzgehalt (WEISS et al., 1982). Da TA und DIC gemäß Gleichung 2.12 bzw. 2.14 mit den Gleichgewichten des Karbonatsystems in Verbindung stehen, wird der $p\text{CO}_2$ auch durch diese Meßgrößen gesteuert.

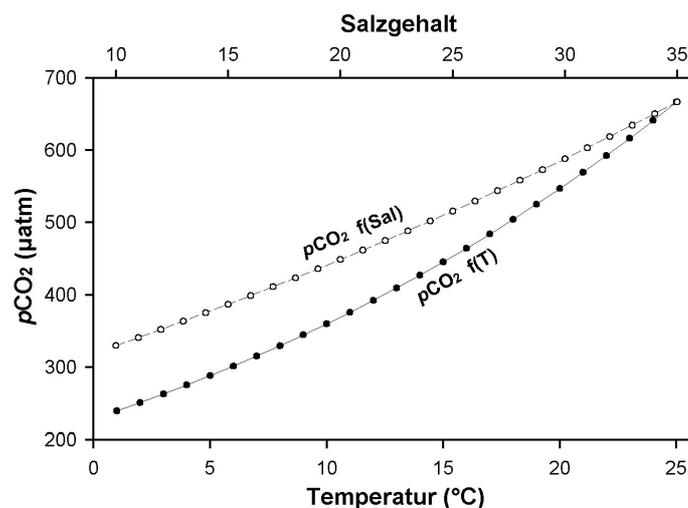


Abb. 2.3: Einfluß von Temperatur- und Salzgehaltsänderungen auf den $p\text{CO}_2$ in einem System mit konstantem DIC ($2100 \mu\text{mol kg}^{-1}$) und konstanter TA ($2300 \mu\text{mol kg}^{-1}$).

Abb. 2.4 zeigt die Abhängigkeit des $p\text{CO}_2$ von DIC und TA bei konstanter Temperatur (25°C) und Salzgehalt (35). Bei einem DIC-Anstieg und gleichbleibender TA steigt auch $\text{CO}_2^*_{(\text{aq})}$ an, was nach Gleichung 2.17 zu einer Erhöhung des $p\text{CO}_2$ führt. Eine Erhöhung der TA bei konstantem DIC muß nach den Gleichungen 2.12 und 2.14 in einer Abnahme von $\text{CO}_2^*_{(\text{aq})}$ und folglich in einer Absenkung des $p\text{CO}_2$ resultieren. Dabei sind die relativen Änderungen viel höher als die Änderungen von Temperatur, Salzgehalt, DIC und TA, was die empfindliche Reaktion des $p\text{CO}_2$ auf Variationen im Gesamtsystem aufzeigt.

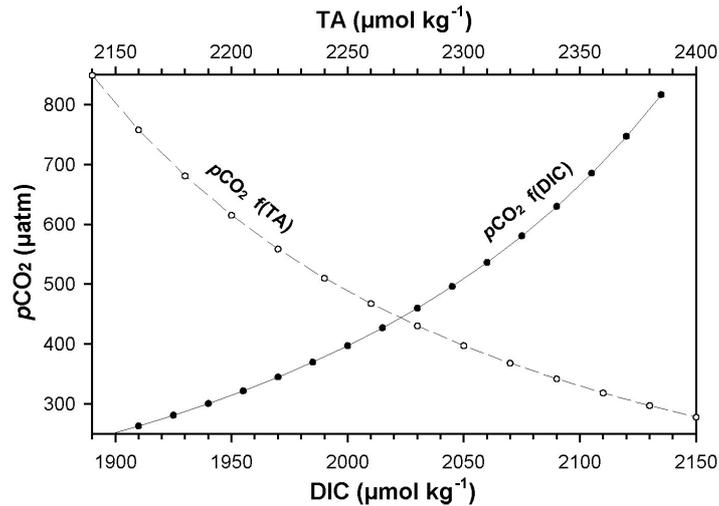


Abb. 2.4: Einfluß von DIC und TA auf den $p\text{CO}_2$ in einem System mit konstanter Temperatur (25°C) und konstanten Salzgehalt (35).

K_{H}^* beschreibt den Gleichgewichtszustand zwischen dem $p\text{CO}_2$ in der Gasphase und der Konzentration des in Lösung befindlichen CO_2 :

$$[\text{CO}_2^*_{(\text{aq})}] / p\text{CO}_2 = K_{\text{H}}^* = K_0^* / R \times T \quad (2.17)$$

Dabei repräsentiert K_0^* den dimensionslosen Verteilungskoeffizienten von CO_2^* , R die Gaskonstante und T die Temperatur. In der Regel ist ein Gleichgewicht gemäß Gleichung 2.17 jedoch nicht eingestellt, weil einerseits die Faktoren, die den $p\text{CO}_2$ im Seewasser ($p\text{CO}_{2\text{SW}}$) steuern, hohen Variationen unterliegen und andererseits der CO_2 -Austausch zwischen Ozean und Atmosphäre aufgrund der Gleichgewichtsreaktionen des Karbonatsystems relativ langsam ist (Broecker & Peng, 1982; KEELING et al., 1993). Die daraus resultierende Differenz zwischen $p\text{CO}_{2\text{SW}}$ und atmosphärischem $p\text{CO}_2$ ($p\text{CO}_{2\text{ATM}}$)

$$\Delta p\text{CO}_2 = p\text{CO}_{2\text{SW}} - p\text{CO}_{2\text{ATM}} \quad (2.18)$$

ist die "treibende Kraft" des CO_2 -Austausches zwischen Atmosphäre und Ozeanoberfläche. Theoretisch ist aufgrund des nicht idealen Verhaltens von CO_2 statt des Partialdruckes die

Fugazität (f_{CO_2}) zu verwenden, die sich aus dem Partialdruck über den Fugazitätskoeffizienten ($\gamma_{f_{\text{CO}_2}}$) ableiten läßt:

$$f_{\text{CO}_2} = \gamma_{f_{\text{CO}_2}} \times p_{\text{CO}_2} \quad (2.19)$$

Da diese Korrektur, die in der Regel kleiner 0,5 % ist, bei der Berechnung von Δp_{CO_2} nahezu eliminiert wird, wird sie in der Praxis oft vernachlässigt. Der Fugazitätskoeffizient für CO_2 in Luft beträgt bei 20°C und 1 atm ca. 0.9966, d.h. bei einem p_{CO_2} von beispielsweise 350 μatm beträgt die Fugazität 348.8 μatm .

2.2.3 Steuerprozesse des Karbonatsystems

Drei grundlegende biogeochemische Prozesse sind in der aeroben Wassersäule des Ozeans an Änderungen des Karbonatsystems beteiligt:

1. der CO_2 -Austausch zwischen Atmosphäre und Oberflächenwasser
2. Photosynthese und Respiration (Auf- und Abbau organischer Substanz)
3. die Bildung und Lösung von Karbonatmineralen.

Die Auswirkungen dieser Prozesse sind in Abb. 2.5 zusammengefaßt.

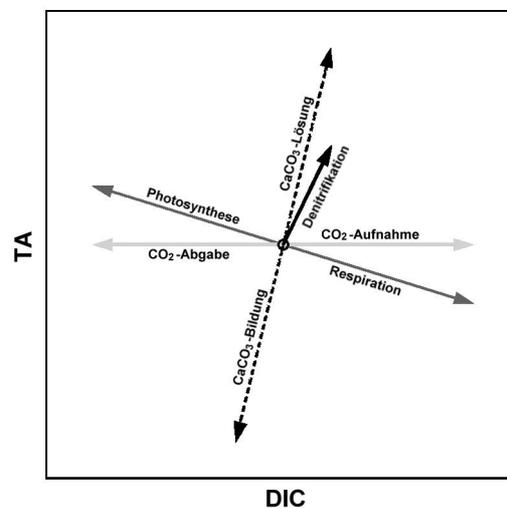
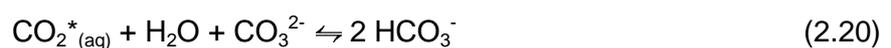


Abb. 2.5: Einfluß der Steuerprozesse des Karbonatsystems auf DIC und TA. Abgebildet sind die relativen DIC- und TA-Änderungen durch die jeweiligen Prozesse.

CO₂-Austausch zwischen Atmosphäre und Oberflächenwasser

Bei der Lösung von atmosphärischem CO_2 im Oberflächenwasser entsteht zunächst $\text{CO}_2^*_{(\text{aq})}$, was zu einem Anstieg des DIC und des p_{CO_2} führt. Durch die Reaktion von $\text{CO}_2^*_{(\text{aq})}$ mit CO_3^{2-} erhöht sich die Konzentration der HCO_3^- -Ionen:



Dadurch wird zwar das Gleichgewicht zugunsten der HCO_3^- -Ionen verschoben, die Ladungsbilanz bleibt jedoch erhalten. Deshalb bleibt die TA unbeeinflusst. Umgekehrt sinken DIC und $p\text{CO}_2$ bei CO_2 -Abgabe an die Atmosphäre um den entsprechenden Betrag.

Aufgrund der Pufferkapazität des Karbonatsystems können die Ozeane mehr CO_2 aufnehmen als chemisch inerte Gase wie Sauerstoff oder Stickstoff. Sie sind somit in der Lage, auch einen Teil des anthropogenen CO_2 chemisch zu puffern. Zur quantitativen Erfassung der Pufferkapazität wurde der Revellefaktor (β) eingeführt, der - ausgehend von konstanter Temperatur, Salzgehalt und Alkalinität - die relativen Änderungen des DIC bei einem Anstieg des $p\text{CO}_2$ ausdrückt (z.B. BROECKER & PENG, 1982; DE BAAR & STOLL, 1989):

$$\beta = \Delta p\text{CO}_2 / p\text{CO}_2 / \Delta \text{DIC} / \text{DIC} \sim 10 \quad (2.21)$$

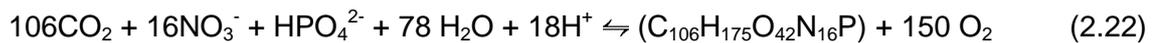
Der Revellefaktor hat im Oberflächenwasser durchschnittlich einen Wert von 10 (BROECKER et al., 1979; BROECKER & PENG, 1982; REVELLE & SUESS, 1957; BOLIN, 1986). Demnach ging die $p\text{CO}_2$ -Zunahme in den letzten 100 Jahren um etwa 25% bei gleichbleibender Temperatur, Salzgehalt und Alkalinität mit einem Anstieg des DIC im Oberflächenwasser von nur 2.5% einher. Limitierender Faktor der Pufferkapazität sind gemäß Gleichung 2.21 die CO_3^{2-} -Ionen; je höher ihre Konzentration ist, desto größer ist die Pufferkapazität und desto kleiner wird der Revellefaktor. So geben BROECKER & PENG (1982) für subtropische Gewässer ($[\text{CO}_3^{2-}] \sim 275 \mu\text{mol kg}^{-1}$) beispielsweise einen Revellefaktor von ~ 8.5 an, während β in subpolaren Gewässern ($[\text{CO}_3^{2-}] \sim 120 \mu\text{mol kg}^{-1}$) ~ 14 beträgt.

Photosynthese und Respiration

Die Aufnahme von atmosphärischem CO_2 durch die biologische Pumpe erfolgt über die Produktion partikulärer organischer Substanz (POM) und deren Export in die tiefere Wassersäule. Das POM wird durch marines Phytoplankton während der Photosynthese in der euphotischen (lichtdurchfluteten) Zone des Ozeans produziert. Dabei werden dem Meerwasser CO_2 und die Nährstoffe Nitrat (NO_3^-) und Phosphat (HPO_4^{2-}) entzogen. Limitierender Faktor der Photosynthese ist außer der Lichtintensität in erster Linie die Verfügbarkeit der Nährstoffe (z.B. TYRELL, 1999) und in einigen Seegebieten auch die Konzentration von gelöstem Eisen (z.B. DE BAAR et al., 1995). Der DIC nimmt durch die Photosynthese um den Betrag des in der organischen Substanz fixierten CO_2 ab. Beim Entzug von Nährstoffen werden auch H^+ -Ionen verbraucht (BREWER & GOLDMAN, 1986). Im Gegensatz zu Phosphat fließt Nitrat als Anion einer starken Säure nicht in die Definition der TA ein (Gleichung 2.12). Daher steigt die TA um den Betrag des entzogenen Nitrats an. Nach REDFIELD et al. (1963) beträgt das Elementarverhältnis von Kohlenstoff (C), Stickstoff

(N) und Phosphor (P) in frischem POM 106/16/1 (Redfield-Verhältnis). Untersuchungen zeigten jedoch, daß die Aufnahme von DIC und Nährstoffen bereits während der Bildung von POM nicht notwendigerweise das Redfield-Verhältnis wiedergibt (BANSE, 1994; THOMAS et al, 1999; COPIN-MONTEGUT, 2000; KÖRTZINGER et al, einger.).

Der Aufbau organischer Substanz durch marines Phytoplankton wurde von (ANDERSON, 1995) wie folgt formuliert:



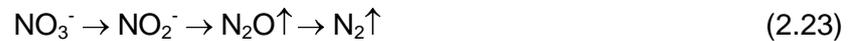
Die Stöchiometrie von ANDERSON (1995) basiert auf dem Redfield-Verhältnis und berücksichtigt, daß der organische Kohlenstoff - im Gegensatz zu REDFIELD et al. (1963) - nicht vollständig in Form von Kohlehydraten vorliegt. Dementsprechend ist der idealisierte Wasserstoff- und Sauerstoffgehalt des POM niedriger als in der Formulierung letzterer Autoren.

Bei der Remineralisierung des POM durch heterotrophe Organismen werden die Nährstoffe und der DIC in der Wassersäule wieder freigesetzt. Dabei wurde lange von der These Redfields - einer Freisetzung von C, N und P im gleichen Verhältnis, wie sie im POM fixiert sind - ausgegangen. Diese Betrachtung wird allerdings in den letzten Jahren immer häufiger in Frage gestellt. So fanden THOMAS et al (1999) HUPE & KARSTENSEN (2000) in ihren Untersuchungen heraus, daß die Nährstoffe Nitrat und Phosphat schneller remineralisiert werden als der DIC. Damit stehen sie der Primärproduktion eher wieder zur Verfügung, was zu einer höheren Effektivität der biologischen Pumpe führt. Die Remineralisierungsverhältnisse können allerdings auch aufgrund äußerer Einflüsse variieren. So beobachteten PAHLOW & RIEBESELL (2000) einen Anstieg des N/P-Verhältnisses im Nordatlantik während der letzten 50 Jahre, der vermutlich durch erhöhte Distickstoffoxid-Emissionen angetrieben wird. Die gleichen Autoren führen eine erhöhte Exportproduktion und die damit verbundenen steigenden C/N und C/P-Verhältnisse im Nordpazifik auf einen erhöhten äolischen Eintrag von Eisen zurück.

Der $p\text{CO}_2$ wird bei der Photosynthese abgesenkt. WATSON et al. (1991) beobachteten bei starker Primärproduktion im Nordatlantik eine $p\text{CO}_2$ -Abnahme von 200 μatm innerhalb weniger Wochen. Ähnliche Auswirkungen wurden von TAKAHASHI (1961) ebenfalls im Atlantik und von PEGLER & KEMPE (1988), KEMPE & PEGLER (1991) in der Nordsee festgestellt.

Eine besondere Form der Respiration, die Denitrifikation, findet nur unter suboxischen Bedingungen ($[\text{O}_2] < 10 \mu\text{mol kg}^{-1}$, MANTOURA et al., 1993, MORRISON et al., 1998) insbesondere im Bereich der Ostrandströmungen (CODISPOTI & CHRISTENSEN, 1985) und im

Arabischen Meer (z.B. NAQVI, 1987; NAQVI, 1991) sowohl in der Wassersäule als auch in Sedimenten statt. Unter diesen Bedingungen benutzen einige heterotrophe Bakterien Nitrat für die Remineralisierung organischer Substanz. Dabei wird Nitrat zu Nitrit (NO_2^-) reduziert. Durch weitere Reduktion entsteht schließlich Distickstoffmonoxid (N_2O) und molekularer Stickstoff (N_2):



Im Gegensatz zur assimilativen Nitratreduktion wird bei diesem Prozeß, der auch als dissimilative Nitratreduktion bezeichnet wird, das Nitrat nicht zum Aufbau organischer Substanz verwendet. Da der hierbei freigesetzte Stickstoff und in geringen Maße auch Distickstoffoxid an die Atmosphäre abgegeben werden, ist die Denitrifikation eine Stickstoffsенke für den Ozean. Bei der Oxidation von organischem Material wird CO_2 freigesetzt, was den DIC in dem Maße erhöht, in dem Nitrat reduziert wird. Die Alkalinität steigt ebenfalls um den Betrag des verbrauchten Nitrats an.

Bildung und Lösung von Karbonatmineralen

Ein weiterer für die Gleichgewichtschemie von CO_2 im Meerwasser wichtiger Prozeß ist die Bildung und Lösung von Kalziumkarbonat. Dabei werden CO_3^{2-} -Ionen freigesetzt, die DIC und TA erhöhen:



Die Konzentration der CO_3^{2-} -Ionen geht definitionsgemäß einfach in den DIC und zweifach in die TA ein. Die TA nimmt daher bei Karbonatlösung um den Faktor zwei gegenüber dem DIC zu. Bei der Biomineralisation von Karbonatmineralen kommt es dementsprechend zur Abnahme beider Meßgrößen im gleichen Verhältnis (Gleichung 2.24).

Die Löslichkeit von CaCO_3 wird durch sein stöchiometrisches Löslichkeitsprodukt (K_{sp}) beschrieben, das sich aus den Konzentrationen der beteiligten Ionen errechnet und abhängig von Temperatur, Salzgehalt und Umgebungsdruck ist (MUCCI, 1983):

$$K_{\text{sp}} = [\text{Ca}^{2+}]_{\text{sat}} \times [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{sat}} \quad (2.25)$$

Je kleiner das Löslichkeitsprodukt ist, desto schwerer löslich ist die entsprechende Substanz. Das Löslichkeitsprodukt wird mit zunehmendem Druck, sinkender Temperatur und sinkendem pH größer, d.h. die Löslichkeit von CaCO_3 nimmt im Ozean mit der Tiefe zu. In der Praxis wird K_{sp} für einen bestimmten Temperatur- und Salzgehaltsbereich verwendet.

Die Löslichkeit von CaCO_3 wird zusätzlich durch den mit der Tiefe steigenden CO_2 -Gehalt erhöht. Berücksichtigt man die Gleichgewichte der Karbonatspezies, ergibt sich für die Karbonatlösung durch Kombination der Gleichungen 2.20 und 2.24:



Da im Tiefenwasser der Ozeane aufgrund der niedrigeren Temperatur und des höheren Druckes mehr gelöstes CO_2 vorliegt, kommt es hier zu erhöhter Korrosion von Kalziumkarbonat. Das Oberflächenwasser hingegen ist mit CaCO_3 übersättigt, und zwar um so stärker, je höher die Wassertemperatur und je niedriger der $p\text{CO}_2$ ist. Die Übersättigung kann nach BROECKER & PENG (1982) bis zu 300 % erreichen. HUPE (1999) stellte im Arabischen Meer Übersättigungen von über 300 % fest. Marine Organismen wie kalzifizierendes Phytoplankton (z.B. Coccolithophoriden) bauen in diesem übersättigten Milieu Kalzit- und Aragonitschalen auf. Nach Gleichung 2.26 wird bei diesem Prozeß CO_2 freigesetzt, das den $p\text{CO}_2$ erhöht, während die Alkalinität aufgrund des Entzuges von HCO_3^- -Ionen sinkt. Demzufolge wirkt die Biomineralisation kalzifizierender Organismen dem photosynthetischen CO_2 -Entzug entgegen. Modellversuche von CRAWFORD & PURDIE (1997) zeigten, daß es jedoch erst zu einem Nettoanstieg des $p\text{CO}_2$ kommt, wenn das Verhältnis Kalzifizierung : Photosynthese größer als 1 ist. Das ist in der Regel jedoch nicht der Fall. Bei der Lösung von CaCO_3 hingegen kommt es zu einer erhöhten CO_2 -Aufnahme, da das Seewasser aufgrund der freiwerdenden CO_3^{2-} -Ionen alkalischer wird. Dieser Vorgang wird von BERGER (1991) als "alkalische Pumpe" bezeichnet.

Der Sättigungszustand (Ω) zeigt an, ab welcher Tiefe die Lösung von CaCO_3 beginnt:

$$\Omega = [\text{Ca}^{2+}] \times [\text{CO}_3^{2-}] / K_{\text{sp}} \quad (2.27)$$

$\Omega > 1$ zeigt Übersättigung, $\Omega < 1$ Untersättigung an. CaCO_3 liegt im marinen Milieu entweder als stabiles Kalzit oder als metastabiles Aragonit vor. Nach BERNER (1976) ist die Löslichkeit von Aragonit 1.48 mal höher, als die von Kalzit.

2.3 CO_2 -Austausch zwischen Ozean und Atmosphäre

Im folgenden wird ein Überblick über die grundlegenden Methoden und die verschiedenen Ansätze zur Berechnung des Gasaustausches zwischen Ozean und Atmosphäre gegeben. Da der Gasaustausch in den seltensten Fällen direkt gemessen werden kann, erfolgt seine Quantifizierung durch meßbare Größen, die mit Modellvorstellungen verknüpft werden. Gute

Übersichten hierzu finden sich u.a. bei LISS (1983), LISS & MERLIVAT (1986), WANNINKHOF (1992) sowie ASHER & WANNINKHOF (1998b).

2.3.1 Grundlagen und Modellvorstellungen zum Gasaustausch

Treibende Kraft für einen Nettoaustausch eines Gases über die Wasser-Luft-Phasengrenze ist die Konzentrationsdifferenz ΔC . Der daraus resultierende Nettofluß F ist sowohl nach Größe als auch nach Vorzeichen der Differenz ΔC direkt proportional (z.B. ASHER & WANNINKHOF, 1998b):

$$F = K \times \Delta C \quad (2.28)$$

Die Proportionalitätskonstante K wird als Austauschkoeffizient, Transferkoeffizient oder Transfargeschwindigkeit bezeichnet, die die Dimension einer Geschwindigkeit besitzt. Der Gasaustausch zwischen Ozeanoberfläche und Atmosphäre wird im "stagnant film"-Modell von LISS & SLATER (1974) anschaulich dargestellt (Abb. 2.6).

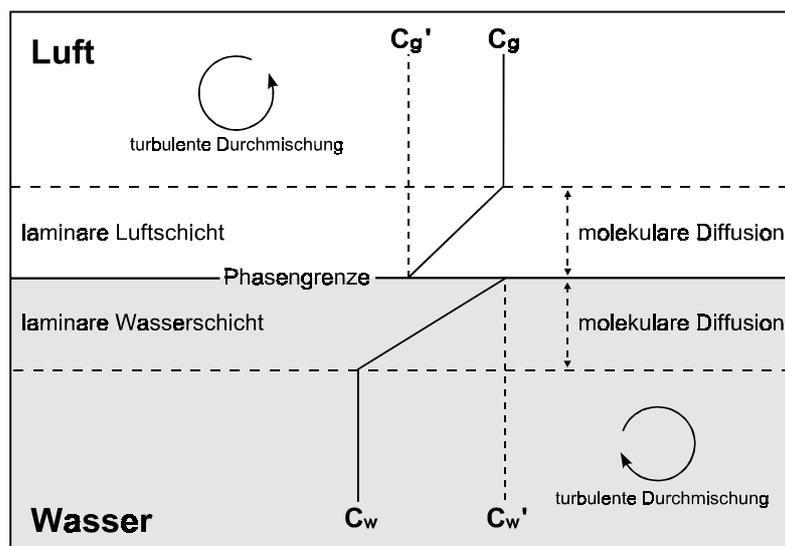


Abb. 2.6: Schematische Darstellung der Konzentrationsgradienten beim Gasaustausch durch die Luft/Wasser Phasengrenzfläche. C_g = Konzentration in der turbulent durchmischten Gasphase, C_g' = luftseitige Konzentration an der Phasengrenze, C_w = Konzentration in der turbulent durchmischten Wasserphase, C_w' = wasserseitige Konzentration an der Phasengrenze (nach LISS & SLATER, 1974).

Diesem Modell zufolge existiert sowohl luft- als auch wasserseitig eine stagnierende, laminare Grenzschicht direkt an der Phasengrenze, durch die ein Massentransport ausschließlich über molekulare Diffusion erfolgt (WHITMAN, 1923). Konzentrationsgradienten treten nur in den beiden Grenzschichten auf, während in den darüber bzw. darunter gelegenen Schichten turbulente Durchmischung die Ausbildung von Gradienten verhindert.

Der Austauschkoefizient K ist proportional zu der molekularen Diffusionskonstante (D) des jeweiligen Stoffes und der Dicke (z) der stagnierenden Grenzschichten:

$$K = D/z \quad (2.29)$$

Der Fluß durch die Phasengrenze F kann wie folgt formuliert werden:

$$F = k_g (C_g - C_g') = k_w (C_w' - C_w) \quad (2.30)$$

k_g	=	Austauschkoefizient in der Gasphase
k_w	=	Austauschkoefizient in der Wasserphase
C_g	=	Konzentration in der turbulent durchmischten Gasphase
C_g'	=	luftseitige Konzentration an der Phasengrenze
C_w	=	Konzentration in der turbulent durchmischten Wasserphase
C_w'	=	wasserseitige Konzentration an der Phasengrenze

Dabei wird angenommen, daß sich die Konzentrationen direkt an der Phasengrenze nach dem Henry-Gesetz im Gleichgewicht befinden:

$$H = C_g' / C_w' \quad (2.31)$$

H repräsentiert die dimensionslose Henrykonstante. Für den Fluß von einer Phase in die andere müssen beide Grenzschichten durchquert werden. Der dabei zu überwindende Widerstand wird durch den Reziprokwert des Transferkoefizienten beschrieben. Der Gesamtwiderstand R_w und damit die Nettotransfergeschwindigkeit ist die Summe der einzelnen Beiträge aus Gas- und Wasserphase (Liss, 1983):

$$R_w = r_w + r_g = (1 / \alpha k_w) + (1 / H k_g) = 1 / K_w \quad (2.32)$$

R_w	=	Transferwiderstand des gesamten Phasenübergangs (Wasserphase)
r_w	=	Transferwiderstand der wasserseitigen laminaren Grenzschicht
r_g	=	Transferwiderstand der gasseitigen laminaren Grenzschicht
K_w	=	Transferkoefizient des gesamten Phasenübergangs (Wasserphase)
α	=	Faktor für chemische Beschleunigung

Der Faktor α berücksichtigt die Vergrößerung des Transferkoefizienten in der Wasserphase durch die chemische Reaktivität des betreffenden Gases mit dem umgebenden Wasser.

Für die meisten Gase dominiert einer der beiden Widerstände. In der Regel ist für schwerlösliche Gase ohne oder mit nur geringer Reaktivität in Wasser (z.B. Edelgase, O_2 , N_2 , CH_4 , Freone und CO_2) der luftseitige Transferwiderstand vernachlässigbar klein ($r_w \gg r_g$),

da die Diffusionskonstante in Wasser um Größenordnungen kleiner ist als in Luft (LISS & MERLIVAT, 1986). Damit wird die Diffusion durch die wasserseitige Grenzschicht zum geschwindigkeitsbestimmenden Faktor des Gasaustausches. Für leichtlösliche Gase und in Wasser hochreaktive Gase (z.B. NH_3 , SO_2) ist der Transferwiderstand in der wasserseitigen Grenzschicht vernachlässigbar ($r_g \gg r_w$). Im ersten Fall, d.h. auch für CO_2 tritt an der gaseitigen Phasengrenze kein Gradient auf, weil hier spontan ein Konzentrationsausgleich stattfindet. Es gilt in erster Näherung : $c_g = c_g'$ und $K_w = k_w$. Daher kann man die Gleichung für den Nettofluß vereinfacht darstellen:

$$F = k_w [c_w - (c_g/H)] \quad (2.33)$$

wobei $c_g/H = c_w'$

Mit Hilfe der dimensionsbehafteten auf CO_2^* bezogenen Henry-Konstante K_H^* (siehe Gleichung 2.17) läßt sich aus dem $p\text{CO}_2$ die Konzentrationsdifferenz zwischen Ozean und Atmosphäre ableiten, so daß sich für die Berechnung des CO_2 -Flusses ergibt:

$$F = K_w \times \Delta p\text{CO}_2 \quad (2.34)$$

Das "stagnant film"-Modell von LISS & SLATER (1974) hat breite Anwendung gefunden und wird bis heute in modifizierter Form eingesetzt. Weiterentwicklungen von HIGBIE (1935) sowie DANKWERTS (1951) stellen die unrealistische Annahme zeitlich und räumlich unveränderlicher Grenzschichten in Frage. In den sogenannten Oberflächenerneuerungs-Modellen werden die stagnierenden Grenzschichten periodisch durch Volumina aus den turbulent durchmischten Schichten ersetzt. Dabei wird der Gastransfer durch die Erneuerungsrate limitiert und k_w ist proportional zu $D^{1/2}$. Aufgrund ihrer Komplexität ist die Anwendung dieser Modelle jedoch stark eingeschränkt. Zudem ist die Bestimmung der Erneuerungsrate außerhalb von Laborbedingungen äußerst schwierig.

Ein dritter Ansatz ist das Grenzschichtmodell (DEACON, 1977), das auf der Analogie von Massenfluß und Impuls- bzw. Wärmefluß beruht. Die Transferkoeffizienten für Impuls, Wärme und Wasserdampf werden hierbei zur Quantifizierung des Transfers eines Gases verwendet. Skalierende Größe ist die sogenannte Schmidtzahl Sc , das Verhältnis der kinematischen Viskosität (ν) des Wassers zur Diffusionskonstanten des entsprechenden Gases in Wasser.

$$Sc = \nu / D \quad (2.35)$$

Die kinematische Viskosität beschreibt die "Zähigkeit" des Meerwassers und wirkt der Beweglichkeit des gelösten CO_2 (beschrieben durch die Diffusionskonstante) entgegen. Je

geringer die kinematische Viskosität und je höher die Diffusionskonstante ist, desto größer ist die Beweglichkeit des CO₂ und demzufolge auch die Transfergeschwindigkeit.

In den Grenzschichtmodellen ist die Transfergeschwindigkeit proportional zu $Sc^{-2/3}$ und damit zu $D^{2/3}$. JÄHNE et al. (1979) konnten die Abhängigkeit der Transfergeschwindigkeit von der Schmidtzahl in Windtunnel-Experimenten bestätigen. Die Ergebnisse der beiden letztgenannten Modelle stimmen bei einer glatten Meeresoberfläche gut mit den Ergebnissen von Experimenten überein. Bei rauher See oder bei Bläschenbildung wird der Austausch allerdings stark unterschätzt (BROECKER et al., 1978; LISS et al., 1981).

2.3.2 Bestimmung des Austauschkoeffizienten k_w

Zur Bestimmung der Austauschkoeffizienten wurden in der Vergangenheit eine Reihe von Labor- und Feldversuchen durchgeführt, die auf verschiedenen Ansätzen beruhen. So wurden beispielsweise Experimente in Windtunneln von sehr unterschiedlicher Größe und Form durchgeführt (Liss, 1983). Broecker & Siems (1984) und Liss & Merlivat (1986) konnten auf der Basis von Windtunnel-Versuchen drei Windregime unterscheiden, in denen jeweils eine nahezu lineare Abhängigkeit des Austauschkoeffizienten von der Windgeschwindigkeit (u) beobachtet wurde: Ein Regime bei glatter Oberfläche ($u \leq 3.6 \text{ m s}^{-1}$), eins bei rauher Oberfläche mit überwiegend nichtbrechenden Wellen ($3.6 < u \leq 13 \text{ m s}^{-1}$) und eins bei hohen Windgeschwindigkeiten ($u > 13 \text{ m s}^{-1}$), bei denen es zur Wellenbrechung und Bildung von Gasbläschen kommt. Die hieraus ermittelten Transfergeschwindigkeiten betragen bei starken Winden bis zu 125 cm h^{-1} . Die Bildung von Gasbläschen kann bei der Berechnung der Transferkoeffizienten bei niedrigen Windgeschwindigkeiten vernachlässigt werden, während die berechnete Transfergeschwindigkeit bei Winden über 10 m s^{-1} ohne die Berücksichtigung von Gasblasen um etwa 20 % unterschätzt wird (ASHER & WANNINKHOF, 1998b; WANNINKHOF & MCGILLIS, 1999).

Weitere Methoden zur Quantifizierung der Transfergeschwindigkeit sind die Messungen von Isotopenverteilungen (z.B. ¹⁴C, ²²⁶Ra) im Ozean. Diese Methoden liefern mittlere Transfergeschwindigkeiten von 14 bis 20 cm h^{-1} (LISS & MERLIVAT, 1986). In neueren Untersuchungen von WANNINKHOF et al. (1985, 1997) und WATSON et al. (1991) wurde Schwefelhexafluorid (SF₆) als künstlicher Tracer im Meerwasser freigesetzt, um die Transferkoeffizienten direkt zu messen und mit den Schmidtzahlen auf CO₂ umzurechnen.

Im folgenden wird nur auf die in dieser Arbeit verwendeten Modelle von LISS & MERLIVAT (1986), WANNINKHOF (1992) und WANNINKHOF & MCGILLIS (1999) näher eingegangen. Weitere Möglichkeiten zur Bestimmung der Transferkoeffizienten werden bei SMETHIE et al. (1985), TANS et al. (1990) und ERICKSON III (1993) vorgestellt.

Liss & Merlivat (1986) entwickelten unter Verwendung von auf einem See gemessenen SF₆-Austauschgeschwindigkeiten (WANNINKHOF, 1985) und zusätzlichen Windtunnel-Experimenten eine dreigeteilte Abhängigkeit des Austauschkoefizienten von der Windgeschwindigkeit. Für ein Gas mit der Schmidtzahl 600 gilt:

$$k_w = 0.17 u (Sc/600)^{-2/3}, \quad \text{für } u \leq 3.6 \text{ m s}^{-1} \quad (2.36)$$

$$k_w = (2.85 u - 9.65) (Sc/600)^{-1/2}, \quad \text{für } 3.6 < u \leq 13 \text{ m s}^{-1} \quad (2.37)$$

$$k_w = (5.9 u - 49.3) (Sc/600)^{-1/2}, \quad \text{für } u > 13 \text{ m s}^{-1} \quad (2.38)$$

u = Windgeschwindigkeit (m s⁻¹)

k_w = Austauschkoefizient (mol CO₂ m⁻² a⁻¹ µatm⁻¹)

Hierbei muß die Temperaturabhängigkeit der Schmidtzahl berücksichtigt werden. Sie wird nach WANNINKHOF (1992) für Seewasser mit einem Salzgehalt von 35 berechnet:

$$Sc = 2073.1 - 125.62 T + 3.6276 T^2 - 0.043219 T^3 \quad (2.39)$$

T repräsentiert die Wassertemperatur in °C. Unter der Annahme $k_w \propto Sc^{-2/3}$ (bei $u \leq 3.6 \text{ m s}^{-1}$) bzw. $k_w \propto Sc^{-1/2}$ (bei $u > 3.6 \text{ m s}^{-1}$) kann die berechnete Transfergeschwindigkeit an die entsprechende Schmidtzahl angepaßt werden (Gl. 2.36 - 2.38).

Basierend auf ¹⁴C-Messungen berechnet WANNINKHOF (1992) Austauschkoefizienten, die nicht linear, sondern quadratisch abhängig von der Windgeschwindigkeit sind. Dabei greift er auf langfristig gemittelte, klimatologische Winddaten (u_{av}) zurück:

$$k_w = 0.39 u_{av}^2 (Sc/660)^{-1/2} \quad (2.40)$$

Ebenfalls auf der Basis von ¹⁴C-Messungen fand WANNINKHOF (1992) eine quadratische Beziehung zwischen Transferkoefizienten und aktueller Windgeschwindigkeit:

$$k_w = 0.31 u^2 (Sc/660)^{-1/2} \quad (2.41)$$

Die Tatsache, daß die Transfergeschwindigkeit durch Interaktionen des CO₂ mit dem Meerwasser erhöht wird (chemische Beschleunigung), muß nach WANNINKHOF (1992) ebenfalls bei der Bestimmung der Austauschkoefizienten berücksichtigt werden. Danach ergibt sich für k_w bei aktueller Windgeschwindigkeit:

$$k_w = [2.5 (0.5246 + 1.6256 \cdot 10^{-2} T + 4.9946 \cdot 10^{-4} T^2) + 0.31 u^2 (Sc/660)^{-1/2} \quad (2.42)$$

T repräsentiert wiederum die Wassertemperatur. Der Effekt der chemischen Beschleunigung (erster Term der Gleichung 2.42) ist besonders bei schwachen Winden signifikant und

verliert mit zunehmender Windgeschwindigkeit an Bedeutung. Die unter Berücksichtigung der chemischen Beschleunigung ermittelten Transfargeschwindigkeiten sind beispielsweise bei mittleren Windgeschwindigkeiten unter 4 m s^{-1} um 20% - 30% erhöht gegenüber Transfargeschwindigkeiten, die ohne chemische Beschleunigung berechnet wurden (WANNINKHOF & KNOX 1996).

WANNINKHOF & MCGILLIS (1999) leiten aus neuen "Kovarianz-Flußmessungen" (kombinierte Wind- und CO_2 -Fluß-Messungen, MCGILLIS et al., 1999) im Nordatlantik eine kubische Beziehung zwischen Windgeschwindigkeit und Transferkoeffizienten ab, und zwar für kurzzeitig (täglich) gemittelte Winddaten:

$$k_w = 0.0283 u^3 (\text{Sc}/660)^{-1/2} \quad (2.43)$$

und für langfristig (monatlich) gemittelte Winddaten:

$$k_w = [1.09 u_{av} - 0.333 u_{av}^2 + 0.078 u_{av}^3] (\text{Sc}/660)^{-1/2} \quad (2.44)$$

Die Autoren gehen davon aus, daß der CO_2 -Austausch zwischen Atmosphäre und Ozeanoberfläche bei niedrigen Windgeschwindigkeiten durch die Bildung von organischen Filmen (FREW, 1997) an der Wasseroberfläche verzögert und bei stärkerem Wind durch den Eintrag von Gasblasen beschleunigt wird (ASHER et al., 1996; WOOLF, 1997; ASHER & WANNINKHOF, 1998a). Die CO_2 -Aufnahme durch die Ozeane erhöht sich bei Verwendung der neuen, kubischen Beziehung zwischen Wind- und Transfargeschwindigkeit und der globalen $p\text{CO}_2$ -Klimatologie von TAKAHASHI et al. (1997) gegenüber der quadratischen Beziehung von WANNINKHOF (1992) um ca 50%.

Der nach den oben beschriebenen Methoden ermittelte Austauschkoefizient k ist notwendig, um aus gemessenen Partialdruckdifferenzen CO_2 -Flüsse zwischen Ozean und Atmosphäre berechnen zu können. Die Gleichung 2.28 zur Berechnung des Nettoflusses kann für die Verwendung von Partialdruckmessungen wie folgt umformuliert werden:

$$F = k [K_{H \text{ Tis}} p\text{CO}_{2 \text{ w}} - K_{H \text{ Ts}} x \text{CO}_{2 \text{ g}} (1 - P_w / P) P] \quad (2.45)$$

$K_{H \text{ Tis}}$	=	dimensionsbehaftete Henry-Konstante für <i>in-situ</i> Seewasser-Temperatur
$K_{H \text{ Ts}}$	=	dimensionsbehaftete Henry-Konstante für Temperatur des Oberflächenfilms
$p\text{CO}_{2 \text{ w}}$	=	$p\text{CO}_2$ des Seewassers bei <i>in-situ</i> Temperatur
$x\text{CO}_{2 \text{ g}}$	=	CO_2 Molenbruch in der Gasphase bei der Temperatur des Oberflächenfilms
P	=	Luftdruck
P_w	=	Sättigungswasserdampfdruck bei <i>in-situ</i> Temperatur

Der $p\text{CO}_2$ im Seewasser und in der Atmosphäre wird in Gleichung 2.45 bezüglich des Wasserdampfdruckes P_w korrigiert. Dabei wird davon ausgegangen, daß die Gasphase unmittelbar an der Phasengrenze wasserdampfgesättigt ist:

$$P_w = 0.981 (27.029 - 0.0098 T - 6163 / T) \quad (2.46)$$

3. Methodischer Teil

3.1 Messung des CO₂-Partialdrucks

3.1.1 Generelle Aspekte der pCO₂-Messung

Im folgenden wird ein kurzer Überblick über verschiedene Entwicklungen bezüglich der pCO₂-Messung in Seewasser gegeben. Eine umfassende Übersicht über die unterschiedlichen Meßmethoden ist z.B. bei KÖRTZINGER (1995) und KÖRTZINGER et al. (1996) zu finden.

Der pCO₂ des Meerwassers kann nicht direkt gemessen werden, da der CO₂-Partialdruck nur für die Gasphase definiert ist (s. Kap. 2.2.2). Es wird der pCO₂ einer Gasphase bestimmt, die sich mit dem Meerwasser im thermodynamischen Gleichgewicht befindet. Die Messung des pCO₂ in Meerwasser erfolgt dementsprechend in zwei Stufen. Zunächst wird in einem geschlossenen Kreislauf ein Trägergas mit dem Meerwasser equilibriert, und dann wird die CO₂-Konzentration des Trägergases bestimmt. Aus dem gemessenen CO₂-Molenbruch (µmol/mol) kann schließlich der pCO₂ berechnet werden (Gleichung 2.45).

Um eine möglichst schnelle Equilibrierung des Trägergases mit dem Seewasser zu erreichen, wurden in der Vergangenheit verschiedene Typen von Equilibratoren konstruiert. Ziel dabei ist eine Maximierung der Phasengrenzfläche um den CO₂-Austausch zu beschleunigen. Beim sogenannten Duschen-Typ wird dies durch die Dispersion von feinen Wassertropfen im Trägergas erreicht (z.B. KEELING et al., 1965; ROBERTSON et al., 1993; GOYET & PELTZER, 1994). Beim Fritten-Typ werden umgekehrt kleine Gasblasen des Trägergases in die Wasserphase eingebracht (z.B. TAKAHASHI, 1961; SCHNEIDER et al., 1992; OHTAKI et al., 1993). Eine Kombination beider Konstruktionstypen findet sich bei COPIN-MONTEGUT (1985). Als dritte Variante fand der Laminarfluß-Typ Anwendung. Hier wird das Trägergas im laminaren Gegenstrom an der Wasserphase vorbei geführt (POISSON et al., 1993).

Die Systeme zur kontinuierlichen Messung des pCO₂ in der Ozeanoberfläche arbeiten mit einem offenen Durchflußsystem. Dabei wird der Equilibriator mit einem kontinuierlichen Seewasserstrom versorgt, durch den das Trägergas in einer in der Regel geschlossenen Schleife rezirkuliert. Da das Volumen des rezirkulierenden Trägergases gemessen am Volumen des kontinuierlichen Seewasserstromes sehr klein ist, kann von einer schnellen Equilibrierung bereits nach wenigen Durchläufen des Gases durch den Equilibriator ausgegangen werden.

Die CO₂-Messung erfolgt in fast allen bekannten Systemen entweder mit nicht-dispergierenden Infrarot-Detektoren (NDIR) oder mit Gaschromatographen. Beim gaschromatographischen Verfahren wird CO₂ zu Methan reduziert und mit einem Flammen-Ionisations-Detektor gemessen. Allerdings können mit diesem Verfahren nur diskrete Proben gemessen werden.

Die NDIR Messung basiert auf der Absorption von Infrarot-Strahlung durch CO₂-Moleküle. Aus der Intensität der durchgehenden, d.h. der nicht absorbierten Infrarot-Strahlung läßt sich die CO₂-Konzentration ableiten. Die nicht absorbierte Strahlung wird kontinuierlich detektiert und mit einem Referenzkanal verglichen.

$$I = I_0 \times 10^{-\varepsilon \times [C] \times L} \quad (3.1)$$

wobei I die Intensität der austretenden Strahlung, I₀ die Intensität der Einstrahlung, ε den molaren Extinktionskoeffizienten, [C] die Konzentration der absorbierenden Substanz und L die Länge der Probenküvette darstellt.

Infrarot-Detektoren zeichnen sich durch hohe Meßempfindlichkeit und -schnelligkeit, die Möglichkeit kontinuierlicher Aufzeichnung, die kompakte Bauweise und die gute Tauglichkeit für Schiffseinsätze aus. Zweikanal-Detektoren bieten weiterhin die Option, den Gasstrom wasserdampfgesättigt zu messen, so daß keine Vortrocknung erforderlich ist. Letzteres ist insbesondere in Hinblick auf den störenden Einfluß von Wasserdampf auf die CO₂-Messungen wichtig, der 1. auf der Verdünnung der Gasphase, 2. auf der Absorption von IR-Strahlung durch Wassermoleküle im Bereich der CO₂-Bande und 3. auf der Bandenverbreiterung durch zwischenmolekulare Stöße beruht. Die gemessenen CO₂-Werte werden durch interne Softwarefunktionen des Detektors um den im Gasstrom enthaltenen Wasserdampf korrigiert. Untersuchungen von Robertson und Watson (1992) ergaben, daß es bei NDIR-Methoden mit einer Trocknung des Trägergases während des Durchströmens durch den Equilibrator zu einer signifikanten Verdampfung von Wasser kommt. Diese führt zu einer Veränderung der Temperatur und damit möglicherweise zu einer Verfälschung des pCO₂.

3.1.2 Aufbau des pCO₂-Meßsystems

Aufgrund der in Kapitel 3.1.1 genannten Vorteile wurde für die pCO₂-Anlage ein LICOR[®] 6262 Zweikanal CO₂/H₂O NDIR-Detektor gewählt. Die Messung erfolgt gegen ein CO₂- und H₂O-freies Referenzgas, das in einem geschlossenen Kreislauf zirkuliert. Der Gesamtaufbau der pCO₂-Anlage ist in Abbildung 3.1 schematisch dargestellt.

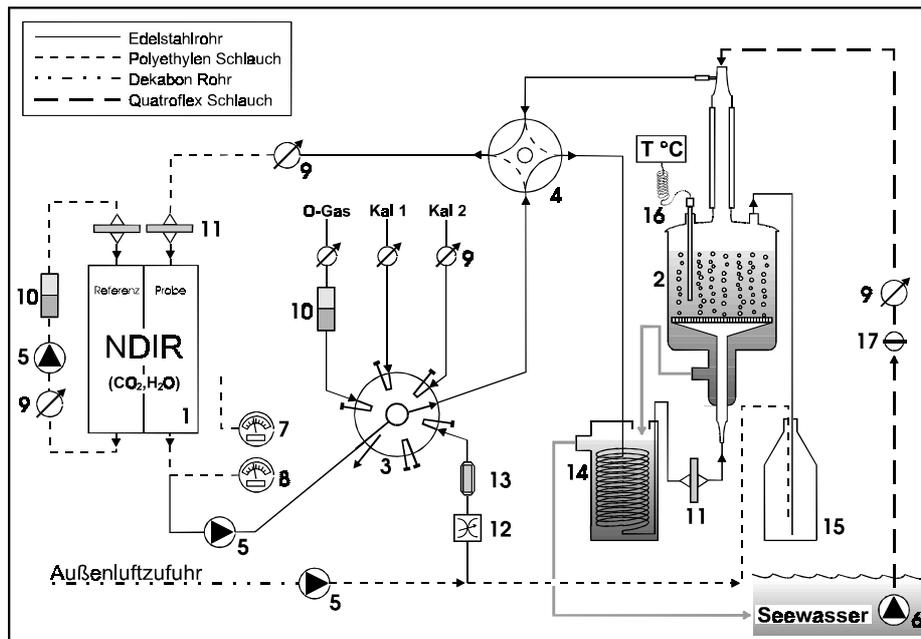


Abb. 3.1: Schematische Darstellung des $p\text{CO}_2$ -Systems mit: Infrarot-Detektor (1), Equilibrator (2), Multipositionsventil (3), Zweiwegeventil (4), Luftpumpen (5), Tauchpumpe (6), Druckaufnehmer für Luftdruck (7), Druckaufnehmer für Meßkreisdruck (8), Gasflußreglern (9), Magnesiumperchlorat/Natronkalkfiltern (10), Partikelfiltern (11, 13), Nadelventil für Atmosphärenmessungen (12), Wasserabfallbehälter zum Anpassen der Meßgastemperatur an die Wassertemperatur (14), Luftballastbehälter (15), Thermofühler mit Monitor (16) und Kugelhahn zu Regulierung des Seewasserflusses (17).

Der Equilibrator (2) ist eine Kombination aus Fritten- und Laminarflusstyp (vergl. KÖRTZINGER, 1995) und vereint damit die Vorteile beider Bauarten (Vergrößerung der Grenzfläche Gas/Wasser durch Bildung von feinen Gasblasen und laminaren Wasserfluß). Alle Teile sind aus DURAN[®]-Glas gefertigt, da dieser Werkstoff gasdicht, inert, transparent und leicht zu reinigen ist. Hauptbestandteile des Equilibrators sind ein Planflanschtopf, in dem das Meßgas mittels einer Glasfritte in feine Blasen im Seewasserstrom verteilt wird, und eine Glaskolonne, an deren Wänden das Seewasser laminar in den Equilibrator fließt und an deren Kopf das Meßgas wieder abgepumpt wird. Um Druckschwankungen im Equilibrator entgegenzuwirken wurde mit einem gegenüber der Atmosphäre offenen System gearbeitet. Deshalb ist der Equilibrator über eine Gasleitung mit einem Luftballastbehälter (15) verbunden, der ständig mit reiner Atmosphärenluft gespült wird. Da während des Meßbetriebes das eingeleitete Luftvolumen dem der abgepumpten Luft entspricht, bleibt im Equilibrator über die Verbindung zum Luftballastbehälter der Atmosphärendruck ohne Gasaustausch erhalten. Zur Überprüfung der Druckdifferenz werden der Druck im Meßkreislauf und der Atmosphärendruck kontinuierlich aufgezeichnet.

Die Seewasserversorgung erfolgt durch eine Tauchpumpe (6), die im Lotschacht des Schiffes ca. 6.5 m unterhalb der Meeresoberfläche installiert ist. Eine Tauchpumpe bietet

den Vorteil, daß auf der gesamten Länge der Zuleitungen zum $p\text{CO}_2$ -Meßaufbau ein permanenter Überdruck erzeugt und damit ein Entgasen verhindert wird. Die Temperaturänderung zwischen Tauchpumpe und Equilibrator wird durch den hohen Wasserfluß von 40 L min^{-1} so gering wie möglich gehalten. Der hohe Fluß wird erst kurz vor dem Equilibrator durch zwei Abzweige auf etwa 1.5 L min^{-1} reduziert. Die Wassertemperatur wird sowohl im Equilibrator als auch bordseitig an der Meeresoberfläche kontinuierlich aufgezeichnet. Die Differenz zwischen beiden Temperaturen hat während der gesamten Meßkampagne 0.5°C nicht überschritten. Der große Wasseraustausch bedingt durch die hohen Flußraten führt in Verbindung mit dem relativ kleinen Volumen des Equilibrators und dem relativ kleinen Gasvolumen zu einer schnellen Equilibrierung. Für einen Equilibrator gleicher Bauart ermittelten KÖRTZINGER et al. (1996) eine Zeitkonstante von 60 sec. Für eine Schiffsgeschwindigkeit von 10 Kn und ein Datenintervall von einer Minute ergibt sich daraus eine räumliche Auflösung von 300 m. Damit sind auch Messungen in hoher räumlicher $p\text{CO}_2$ -Variabilität wie dem Küstenauftrieb vor Oman ohne weiteres möglich.

Für die Messung des atmosphärischen $p\text{CO}_2$ wird Luft vom Bugmast des Schiffes aus etwa 15 m Höhe durch eine ca. 50 m lange DEKABON[®]-Leitung mit Hilfe einer Membranpumpe (5) gefördert. Die Wechsel von Atmosphärenmessung, Seewassermessung und Messung von Standardgasen werden durch ein Multipositions- (3) und ein Zweiwegeventil (4) gesteuert.

3.1.3 Kalibrierung

Im Meßbetrieb erfolgt eine regelmäßige Kalibrierung des NDIR-Detektors ein bis zweimal pro Tag mit drei verschiedenen Kalibriergasen. Der Nullpunkt von CO_2 - und H_2O -Kanal wird mit Stickstoff 5.0 (Nullgas) eingestellt, der mit einem CO_2 -Absorbierugs- (Natronkalk) und einem Trockenmittel (Magnesiumperchlorat) konditioniert wurde. Die Steigung des CO_2 -Kanals wird mit einem Standardgas mit bekannter CO_2 -Konzentration kalibriert. Die Messung eines zweiten Standardgases, in der Regel höher konzentriert als das erste, erfolgt zur Kontrolle der Kalibrierung. Die Steigung des H_2O -Kanals wird kalibriert, indem nach Gleichung 2.46 der Wasserdampf-sättigungsdruck bei der herrschenden Equilibrator-temperatur berechnet und am Detektor eingestellt wird. Untersuchungen von KÖRTZINGER (1995) mit einem Taupunktgenerator, der einem Kalibriergas einen definierten Wasserdampfdruck aufprägt zeigten eine gute Übereinstimmung mit der hier verwendeten Kalibriermethode.

3.1.4 Steuerelektronik und Software

Für die vollautomatische Steuerung der $p\text{CO}_2$ -Anlage wurde eine spezielle Software programmiert. Die Ansteuerung der Hardware erfolgt mit Hilfe einer Kontrolleinheit, über die

das $p\text{CO}_2$ -System mit dem PC verbunden ist. Steuersoftware und Kontrolleinheit wurden in Zusammenarbeit mit der Fachhochschule Hamburg entwickelt (BINZ, 1999; LINAU, 1999).

Die Kontrolleinheit bildet die Schnittstelle zwischen PC und $p\text{CO}_2$ -System und leitet Befehle zur Hardwareansteuerung an die Einzelkomponenten des (NDIR-Detektor, Pumpen, Ventile etc.) weiter. Sämtliche Meßdaten des $p\text{CO}_2$ -Systems werden von einem A/D-Wandler digitalisiert und zur Aufzeichnung an den Steuerrechner gesendet. Die Bündelung aller Daten in einem einzigen A/D-Wandler ermöglicht einen einfachen Anschluß an den Steuerrechner mittels einer seriellen Schnittstelle. Die internen Netzteile der Kontrolleinheit versorgen außerdem die Pumpen und Ventile des Systems mit der Betriebsspannung und regeln die Pumpendrehzahl und damit den Druck im Meßkreislauf.

Die Steuersoftware übernimmt das Aufzeichnen und Abspeichern aller Meßdaten des $p\text{CO}_2$ -Systems. Während der Messung werden außer den Meßdaten auch alle Informationen über den Systemstatus (Ventilstellung, Förderleistung der Pumpen, freier Speicherplatz, Art der Messung) auf dem Bildschirm dargestellt. Um den Druck im Meßkreislauf möglichst nahe am Atmosphärendruck zu halten, wird die Drehzahl der Förderpumpe im Meßkreislauf über den vom Präzisionsbarometer gemessenen Druck gesteuert. Die maximal zulässige Druckdifferenz zwischen Meßkreislauf und Atmosphäre kann über das CO_2 -Programm definiert werden. Über die Software sind auch die Parameter der Meßroutine einstellbar.

- Dauer der Kalibrierung
- Dauer der Atmosphären-Messung
- Dauer der Equilibrator-Messung
- Anzahl der Wechsel zwischen Atmosphären- und Equilibrator-Messung
- maximale Druckdifferenz zwischen Atmosphäre und Meßkreis
- Daten-Abgriffs-Intervall
- Daten-Mittelungs-Intervall
- Speicher-Intervall

Jeder Meßzyklus beginnt mit einer vollständigen Kalibrierung und wird in einer definierbaren Anzahl an abwechselnden Atmosphären- und Seewasser-Messungen fortgesetzt. Um Informationen über eine eventuelle Drift des Detektors zu erhalten, wird am Ende einer Meßreihe zunächst das Nullgas und danach das Standardgas, das zur Kalibrierung der Steigung verwendet wurde, gemessen.

3.1.5 Berechnung des $p\text{CO}_2$ aus den $x\text{CO}_2$ -Meßwerten

Der NDIR-Detektor liefert auf trockene Luft und einen Druck von 1 atm korrigierte Werte der Molfraktion ($x\text{CO}_2_{\text{trocken}}$, $\mu\text{mol/mol}$). Diese Werte werden nach der allgemeinen Definition des Partialdrucks (Gl. 2.16) in $p\text{CO}_2_{\text{trocken}}$ umgerechnet. Da bei Meerwasser von einer 100 %igen

Wasserdampfsättigung an der Phasengrenze zwischen Gas- und Wasserphase ausgegangen wird, muß der $p\text{CO}_2$ trocken für Meerwasser und Atmosphäre auf 100 % Luftfeuchtigkeit korrigiert werden:

$$p\text{CO}_2^* = x\text{CO}_{2 \text{ trocken}} (p - p_w) \quad (3.2)$$

Bei $p\text{CO}_2^*$ handelt es sich um den $p\text{CO}_2$ bei Equilibrator-temperatur. Da - wie bereits in Kapitel 3.1.2 erwähnt - während der Meßkampagne die Differenz zwischen Equilibrator- und Seewassertemperatur bis 0.5°C betrug, müssen diese Werte aufgrund der starken Temperaturabhängigkeit des $p\text{CO}_2$ auf die *in-situ* Seewassertemperatur korrigiert werden. International werden verschiedene Korrekturfunktionen angewendet (GORDON & JONES, 1973; WEISS et al., 1982; COPIN-MONTEGUT, 1988; GOYET et al., 1993; TAKAHASHI et al., 1993). Bei Temperaturdifferenzen $\leq 1^\circ\text{C}$ sind die Unterschiede zwischen den verschiedenen Methoden vernachlässigbar gering (DOE, 1994). In dieser Arbeit wurde die empirische Beziehung von TAKAHASHI et al. (1993) verwendet:

$$p\text{CO}_2 = p\text{CO}_2^* e^{0.0423 (T_{\text{is}} - T_{\text{eq}})} \quad (3.3)$$

T_{is} ist die *in-situ* Seewassertemperatur, T_{eq} die Temperatur im Equilibrator.

3.2 DIC-Messung

Aus einer Reihe von analytischen Verfahren zur Bestimmung des DIC hat sich im Laufe der letzten 10 Jahre das coulometrische Prinzip international durchgesetzt. Diese Methode wurde von JOHNSON et al (1985), ROBINSON & WILLIAMS (1991), GOYET & HACKER (1992), JOHNSON & SIEBURTH (1987) und JOHNSON et al. (1993) eingehend beschrieben. Die coulometrische Anlage besteht aus vier Hauptkomponenten: einer CO_2 -Extraktionseinheit (ROBINSON & WILLIAMS, 1991), einem CO_2 Coulometer (UIC, Modell 5011), einem Thermostaten und einem Steuerrechner.

3.2.1 Funktionsweise der Coulometrie

In der Extraktionseinheit werden alle HCO_3^- - und CO_3^{2-} -Ionen in einem bekannten Probenvolumen durch Zugabe von Phosphorsäure in CO_2 überführt. Dieses wird dann zusammen mit dem schon vorher vorliegenden CO_2 (aq) durch einen Trägergasstrom (Stickstoff 5.0, 99.999%) in die Meßzelle des Coulometers befördert. Die Coulometerzelle besteht aus einer Kathoden- (Reaktionszelle) und einer Anodenkammer, die durch eine feine Glasfritte voneinander getrennt und mit einer Platinkathode bzw. einer Siberanode bestückt

sind. In der Reaktionszelle wird CO_2 in der Kathodenlösung (Ethanolamin in Dimethylsulfoxid) absorbiert und zu Hydroxyethylcarbaminsäure umgesetzt:



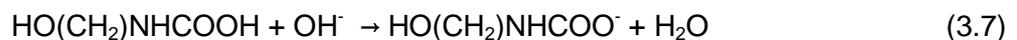
Die Bildung von Hydroxycarbaminsäure in Gleichung 3.4 führt zu einer Entfärbung des in der Kathodenlösung enthaltenen Indikators Thymolphthalein. Die damit verbundene Erhöhung der Transmission der Lösung wird photometrisch vom Coulometer gemessen und setzt an der Platinkathode die elektrochemische Bildung von OH^- -Ionen in Gang:



Gleichzeitig werden an der Silberanode Elektronen freigesetzt:



Die dabei entstehenden Silberionen werden mit Kaliumiodid gefällt. Die Bildung der OH^- Ionen wird bis zur vollständigen Neutralisation der entstandenen Hydroxyethylcarbaminsäure fortgesetzt:



Der Titrationsendpunkt wird wiederum photometrisch durch Erreichen der ursprünglichen Transmission der Lösung von 29% bestimmt.

Die in den Reaktionen 3.4 bis 3.7 verbrauchte Strommenge kann über die Faraday-Konstante ($F = 9.648455 \times 10^4 \text{ Coulomb mol}^{-1}$) in Beziehung zum CO_2 -Gehalt der jeweiligen Seewasserprobe gesetzt werden (WEDLER, 1985; DOE, 1994).

3.2.2 Kalibrierung

Die Coulometrie wird während einer Meßkampagne zweimal täglich kalibriert. Zunächst wird ein sogenannter "System-Blank" durchgeführt. Dabei wird lediglich die CO_2 -Konzentration des vorgereinigten Trägergases ca. fünf Minuten lang gemessen. Der System-Blankwert sollte $0.5 \mu\text{g C min}^{-1}$ nicht überschreiten, andernfalls muß die Messung wiederholt werden. Da gerade nach dem Ansetzen einer neuen Coulometer-Zellösung der System-Blank sehr unruhig verläuft, empfiehlt es sich, vorher zwei bis drei Seewasserproben zum Konditionieren der Coulometerzelle zu messen. Nach dem System-Blank folgt die Messung eines Seewasser-Standards. Hierbei handelt es sich um filtriertes, UV-sterilisiertes Seewasser, dessen DIC bestimmt und zertifiziert wurde (DICKSON, 1990). Dieses

Referenzmaterial wurde von Prof. A. Dickson (SCRIPPS Institution of Oceanography, La Jolla) zur Verfügung gestellt.

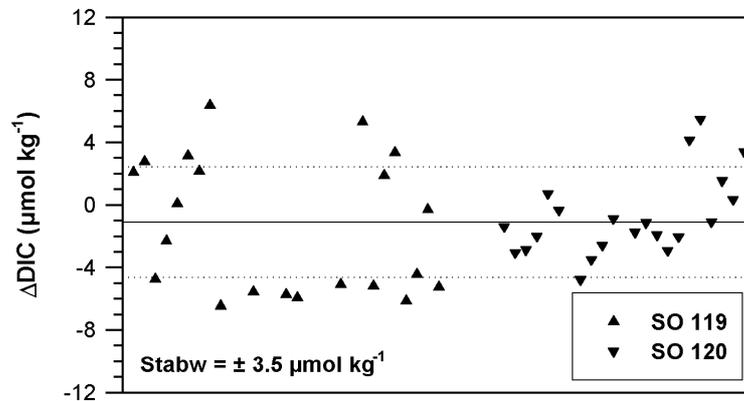


Abb. 3.2: Ergebnisse der Messungen von zertifiziertem Referenzmaterial mit der Coulometrie. Δ DIC: Differenz des Meßwertes vom Sollwert.

Die Auswertung aller Standard-Messungen (Abb. 3.2) ergab eine Meßgenauigkeit der Coulometrie von $\pm 3.5 \mu\text{mol kg}^{-1}$.

3.3 TA-Messung

Die Gesamtalkalinität wurde auf den Forschungsfahrten SO119 und SO120 mit einer potentiometrischen Präzisionstiteration gemessen. Ausführliche Beschreibungen der Methode wurden z.B. von DICKSON (1981), ALMGREN et al. (1983) und DOE (1994) gegeben.

Das Prinzip der Alkalinitätsmessung beruht auf der Neutralisierung sämtlicher im Seewasser enthaltenen Basen durch Zugabe einer starken Säure (hier 0.1 N Salzsäure). Die Salzsäure wird in 0.1ml-Schritten mit einer Motorburette dosiert. Dabei wird die Änderung des pH und der H^+ -Ionenkonzentration mittels einer pH-Glaselektrode und einer Referenzelektrode in einer geschlossenen und thermostatisierten Zelle gemessen. Ergebnis der Messung ist eine zweistufige Titrationskurve (Abb. 3.3).

Die beiden Äquivalenzpunkte werden durch die Volumina der zugegebenen Salzsäure V_1 und V_2 repräsentiert. Ist das Volumen der verbrauchten Säure V_{HCl} kleiner als V_1 , werden nach Gleichung 3.8 die Karbonationen in der Seewasserprobe neutralisiert:



Der Abschnitt der Titrationskurve zwischen V_1 und V_2 kennzeichnet den Bereich, in dem das Karbonatsystem puffert. Hier reagieren die Hydrogenkarbonationen mit den H^+ -Ionen der Salzsäure zu Kohlensäure:



Im Kurvenabschnitt rechts von V_2 ist die Pufferkapazität des Karbonatsystems erschöpft, d.h. alle Karbonat- und Hydrogenkarbonationen sind neutralisiert und es kommt in diesem Bereich zu einem weiteren Anstieg des Potentials. Die Berechnung der Äquivalenzpunkte und der CO_2 -Spezies aus den Titrationskurven wurde mit einem, von Prof. F. Millero (Rosenstiel School of Marine and Atmospheric Sciences, Miami, CAMPBELL & MILLERO, 1994) zur Verfügung gestellten Auswertungsprogramm durchgeführt.

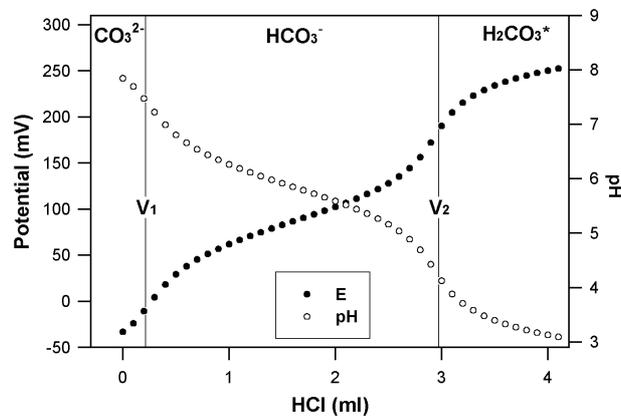


Abb. 3.3: Titrationskurve einer Seewasserprobe: Potential E in mV gegen Säureverbrauch in ml und Existenzbereich der CO_2 -Spezies bei sich änderndem pH.

Die potentiometrische Titration wurde während der Meßphase ein- bis zweimal täglich mit dem bereits in Kapitel 3.2.2 erwähnten zertifizierten Referenzmaterial (Abb. 3.4) kalibriert:

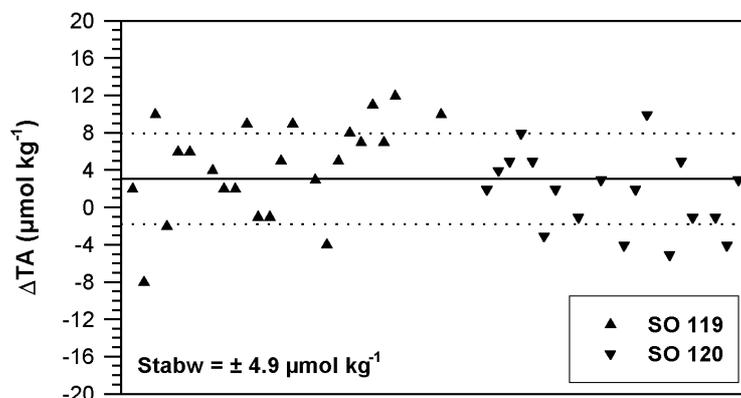


Abb. 3.4: Ergebnisse der Messungen von zertifiziertem Referenzmaterial mit der potentiometrischen Titration. ΔTA : Differenz des Meßwertes vom Sollwert.

Die daraus ermittelte Meßgenauigkeit der Methode beträgt $\pm 4.9 \mu\text{mol kg}^{-1}$.

3.4 Forschungsfahrten

Die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Daten wurden im wesentlichen auf den Forschungsfahrten SONNE 119 und 120 (12.05. - 09.06. und 12.06. - 12.07. 1997) gewonnen (Abb. 3.5).

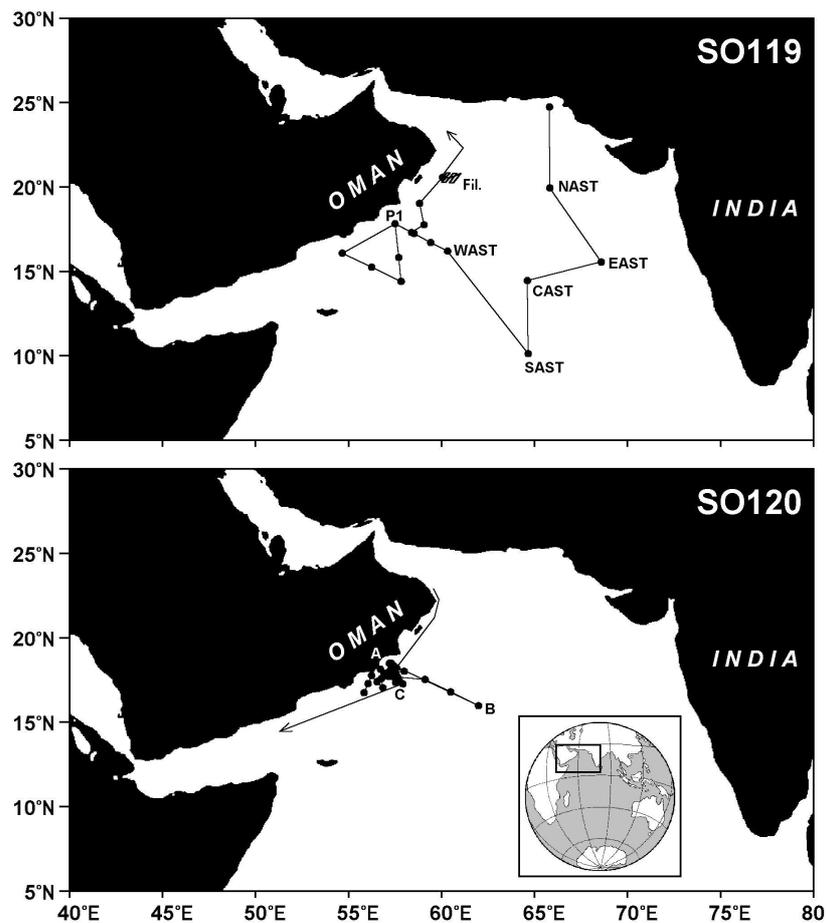


Abb. 3.5: Fahrtroute und CTD-Stationen (Punkte) der Forschungsfahrten SO119 und 120. Zur Orientierung sind bei SO119 die Sinkstofffallenpositionen des IfBM markiert. NAST: Northern Arabian Sea Trap, EAST: Eastern Arabian Sea Trap, SAST: Southern Arabian Sea Trap, WAST: Western Arabian Sea Trap. Weiterhin wurde nahe der Küste ein Filament (Fil.) kartiert. Die Punkte A, B, C bei SO120 repräsentieren einen Transekt von der Küste in das offene Arabische Meer und zurück. Die Pfeile zeigen die Fahrtrichtung an.

Ziel der Kampagne war die Charakterisierung der monsunbedingten Änderungen im Karbonatsystem des Arabischen Meeres. Weiterhin sollten die Auswirkungen des Küstenauftriebes vor Oman auf die Verteilung der CO_2 -relevanten Meßgrößen und den CO_2 -Austausch zwischen Atmosphäre und Ozean beobachtet werden. Dazu wurden auf insgesamt 56 CTD-Stationen 660 Seewasserproben und zusätzlich 120 Proben aus der

Ozeanoberfläche entnommen. Alle Proben wurden an Bord auf ihre DIC- und TA-Konzentrationen sowie ihren Salzgehalt hin untersucht. Die kontinuierlichen $p\text{CO}_2$ -Messungen lieferten 60.000 Daten für Seewasser und ca. 500 Daten für den $p\text{CO}_2$ in der Atmosphäre. Zusätzlich wurden von den Bordsensoren des FS SONNE Wassertemperatur, Salzgehalt, Luftdruck und Winddaten aufgezeichnet. Die Sauerstoff- und Nährstoffdaten von SO119 wurden von J. Tiemann und K. Neumann (IfBM Hamburg) bzw. von D. Beck (GEOMAR, Kiel) an Bord gemessen. Die Sauerstoff- und Nährstoffdaten von SO120 wurden freundlicherweise von C. Sellmer und K. von Bröckel (Institut für Meereskunde, Universität Kiel) zur Verfügung gestellt.

4. Das Arabische Meer: Wind, Hydrographie und Biogeochemie

Das Arabische Meer ist der nordwestliche Teil des Indischen Ozeans. Es erstreckt sich auf einer Fläche von $6.98 \times 10^6 \text{ km}^2$ (KÖRTZINGER et al., 1997) vom Äquator bis 25°N und von der ostafrikanischen Küste (50°E) bis zur Südspitze Indiens (80°E) und ist in den meisten Regionen tiefer als 3000 m. Das Arabische Meer ist über die Straße von Hormuz und den Golf von Oman mit dem Persischen Golf verbunden. Die Straße von Bab-el-Mandab bildet am westlichen Ende des Golfes von Aden den Zugang zum Roten Meer. Ein komplexes System aus ozeanischen Rücken unterteilt das Arabische Meer in das Arabische Becken im Nordosten und das Somalibecken im Südwesten. Aufgrund seiner geographischen Lage unterscheidet sich das Arabische Meer grundsätzlich von anderen Seegebieten. Durch den Landabschluß im Norden einerseits und die halbjährig wechselnden Monsunwinde andererseits kommt es zu einer Umkehrung der Meeresströmungen (z.B. WYRTKI, 1973; TOMCZAK & GODFREY, 1994, FISCHER et al, 1996) und damit zu signifikanten Änderungen der biogeochemischen Prozesse (z.B. BANSE, 1987; BROCK et al., 1991). Die einzigartige Kombination aus geographischer Lage, Klima, Oberflächenströmungen und Topographie führt im Arabischen Meer zur Ausbildung von drei global bedeutenden biogeochemischen Provinzen (WYRTKI,1971; ZEITZSCHEL, 1973; SWALLOW, 1984): 1. der oligotrophe Subtropenwirbel, 2. die hochproduktiven Auftriebsgebiete entlang der Küsten Somalias und Omans und 3. die Sauerstoffminimumzone in 150 bis 1100 m Wassertiefe.

4.1 Entstehung der Monsune

Die Windsysteme der Nord- und Südhemisphäre konvergieren in einem äquatornahen Tiefdruckgebiet, der sogenannten Intertropischen Konvergenzzone (ITCZ). Die ITCZ ist generell an die höchsten Oberflächentemperaturen gekoppelt und würde auf einer ausschließlich von Wasser bedeckten Erdkugel genau entlang des Äquators verlaufen. Da sich Land und Wasser jedoch unterschiedlich schnell erwärmen bzw. abkühlen, wird die Lage der ITCZ durch die Land-Wasser-Verteilung bestimmt. Der Indische Ozean ist im Gegensatz zum Atlantik und Pazifik im Norden durch Landmassen begrenzt. Er nimmt deshalb eine besondere Stellung im globalen Windsystem ein.

Aufgrund der geringeren Wärmespeicherkapazität ändern sich die Oberflächentemperaturen an Land wesentlich schneller als über dem Ozean. Demzufolge sind die Luftmassen im Winter über dem Land kühler als über dem Ozean, während sich im Sommer die Luft über dem Land schneller als über dem Ozean erwärmt. Diese unterschiedlichen Änderungen der Lufttemperatur erzeugen ein Hochdruck-Tiefdrucksystem, in dem die Druckunterschiede

durch Winde vom Hoch zum Tief ausgeglichen werden. Antriebskraft der Monsune sind folglich die unterschiedlichen Wärmeeigenschaften von Landmassen und Ozean.

Während des Nordwinters (Dezember - März) bildet sich über Südasien durch Abkühlung ein Hochdruckgebiet und über dem Indik ein Tief. Der Druckgradient führt zu einem Transport von Luftmassen von Asien in Richtung Äquator; dieser Wind wird als Nordost-Monsun (NE-Monsun) bezeichnet. Der größte Teil der nach Südwesten strömenden Luft wird allerdings vom Himalaya abgebremst, so daß der Luftdruckgradient relativ schwach (6 hPa, z.B. TOMCZAK & GODFREY, 1994) und der NE-Monsun demzufolge ein meist schwacher trockener Wind ist. Auf seiner Passage über den Äquator erfährt der NE-Monsun eine Ablenkung durch die Corioliskraft nach links (Südosten) und konvergiert schließlich bei 5-10° S im Bereich der ITCZ mit dem Südostpassat.

Durch die zunehmende Erwärmung der Landmassen im Frühjahr wird das Hoch über Asien abgeschwächt und die ITCZ verlagert sich nach Norden bis 25° N. Im Nordsommer (Juni - September) kommt es zu einer Umkehrung der Druckverhältnisse, d.h. es entsteht ein Tiefdruckgebiet über Asien und ein Hochdruckgebiet über dem Indischen Ozean. Der Luftdruckgradient beträgt in diesem Zeitraum etwa 22 hPa. Der daraus resultierende Wind ist eine Fortsetzung des Südostpassats, der - von der Südhalbkugel kommend - bei der Überquerung des Äquators durch die Corioliskraft um 90° nach rechts (Nordosten) abgelenkt wird. Dieser im Nordsommer parallel zur ostafrikanischen und arabischen Küste wehende Wind wird als Südwest-Monsun (SW-Monsun) bezeichnet und erreicht Windstärken von 6 Beaufort (11-14 m s⁻¹) und mehr. Die höchsten Windgeschwindigkeiten im SW-Monsun werden im Findlater Jet (auch Somali Jet) erreicht, einem relativ flachem (ca. 1 km) Luftstrom, der sich in einem schmalen Band von Somalia parallel zur Arabischen Halbinsel über das westliche Arabische Meer ausbreitet (FINDLATER, 1969; FINDLATER, 1974; HALPERN & WOICESHYN, 1999). Die Übergangsphasen zwischen NE- und SW-Monsun (März - Juni und Oktober - November) bezeichnet man allgemein als Intermonsunphasen.

4.2 Oberflächenzirkulation im nördlichen Indischen Ozean

Die Oberflächenzirkulation wird im nördlichen Indik primär durch die Monsunwinde gesteuert. Das halbjährlich wechselnde Windfeld hat eine Umkehr des Strömungsmusters zur Folge. CUTLER & SWALLOW (1984) haben die Entwicklung der Strömungsverhältnisse mit den Jahreszeiten aus langfristig aufgezeichneten Schiffsdriftdaten zusammengefaßt (Abb. 4.1).

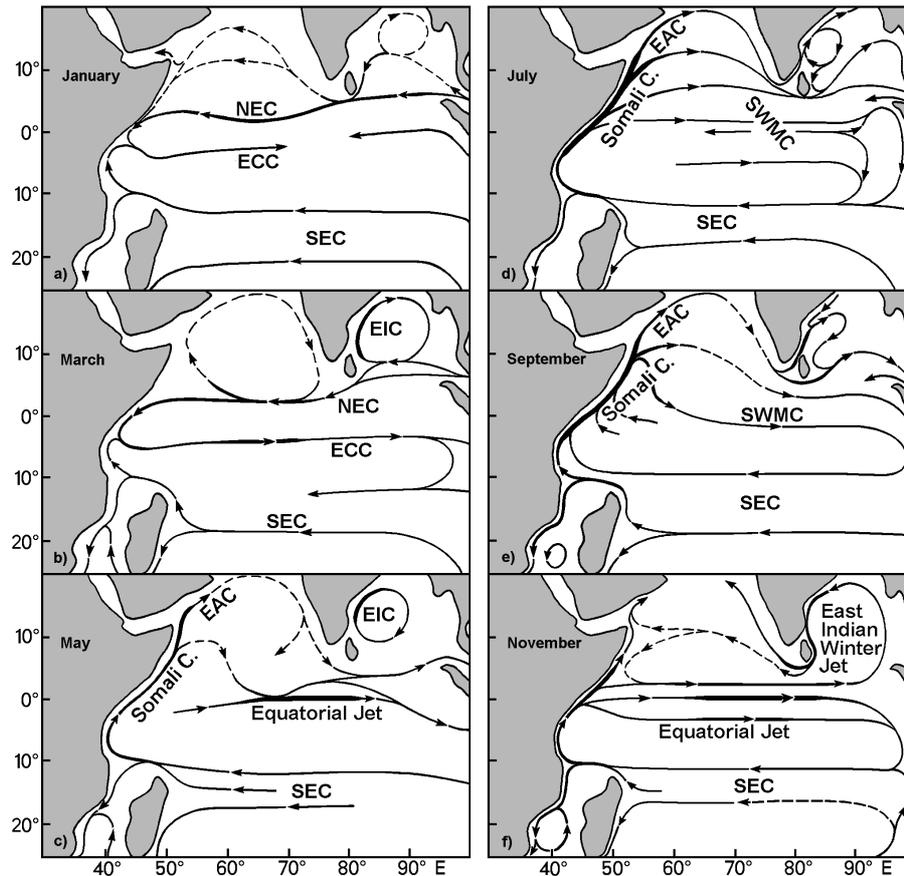


Abb. 4.1: Entwicklung der Oberflächenzirkulation im nördlichen Indischen Ozean während verschiedener Jahreszeiten. NEC: Nordäquatorialstrom, EEC: Äquatorialer Gegenstrom, SEC: Südäquatorialstrom, EIC: Ostindienstrom, EAC: Ostarabischer Strom, SWMC: Südwestmonsunstrom. Aus CUTLER & SWALLOW (1984).

Wassermassenzirkulation in Äquatornähe

Während des NE-Monsuns (Abb. 4.1a, b) entspricht das äquatoriale Strömungsmuster des nördlichen Indischen Ozeans nahezu denen des Atlantiks und des Pazifiks. Von Januar bis März ist zwischen 2°S und 5°N ein Nordäquatorialstrom (NEC) ausgebildet, der im Februar seine höchsten Strömungsgeschwindigkeiten von 0.5 - 0.8 m s⁻¹ zwischen 60°E und 75°E erreicht (CUTLER & SWALLOW, 1984; MOLINARI et al., 1990; HASTENRATH & GREISCHAR, 1991). Der Bereich südlich von 8°S wird vom maximale Geschwindigkeiten von 3 m s⁻¹ erreichenden Südäquatorialstrom (SEC) dominiert (TOMCZAK & GODFREY, 1994). Zwischen beiden wegen der vorherrschenden Winde westwärts gerichteten Strömen verläuft der ostwärts gerichtete Äquatoriale Gegenstrom (ECC). Der ECC fließt im Westen mit Geschwindigkeiten von 0.5 - 0.8 m s⁻¹, schwächt sich im Osten aufgrund der westwärts gerichteten Gegenströmung ab und versiegt schließlich bei 75°E (TOMCZAK & GODFREY, 1994). Während der Intermonsunphasen (Abb. 4.1c, f) bilden sich infolge starker Westwinde ein (Mai) bzw. zwei (November) maximal 600 km breite Äquatoriale Jets (WYRTKI, 1973). Die Strömungsgeschwindigkeiten betragen im Mai 0.7 m s⁻¹ und im November 1.0 - 1.3 m s⁻¹. Zur

Zeit des SW-Monsuns zwischen Juli und September wird die Zirkulation des nördlichen Indischen Ozeans vom Südwestmonsunstrom mit Strömungsgeschwindigkeiten von 0.2 m s^{-1} im Westen bis 1.0 m s^{-1} im Osten geprägt (Abb. 4.1d, e). Der Äquatoriale Jet kommt dann zum Erliegen (WYRTKI, 1973) und der südliche Äquatorialstrom verlagert sich um ca. 2° nach Norden (CUTLER & SWALLOW, 1984).

Wassermassenzirkulation im Arabischen Meer

Das westliche und südliche Arabische Meer ist während dieser Zeit durch die windgetriebene schwache (0.2 m s^{-1}) westwärtige Oberflächenströmung zweier Ausläufer des Nordäquatorialstroms beeinflusst (Abb. 4.1a), die bis in den späten April anhält (CUTLER & SWALLOW, 1984; SHETYE & SHENOI, 1988). Entlang des westindischen Schelfs bildet sich bereits im November eine nordwestwärts gerichteter Strom (Abb. 4.1f). Antrieb dieses Stromes ist ein Gradient der sterischen Höhe (das Maß für den Tiefenunterschied zweier Oberflächen konstanten Drucks). Einerseits führt der Eintrag salzarmen und leichten Wassers aus dem Golf von Bengalen durch den Ostindienstrom bei 10°N zu einem relativ hohen Wasserstand, andererseits resultiert die Abkühlung des salzreichen Oberflächenwassers vor der Nordwestküste Indiens (ca. 22°N) durch den NE-Monsun in einem relativ niedrigen Wasserstand. Der Küstenstrom gleicht diesen Gradienten aus und kommt im Januar zum Erliegen, weil dann die Frischwasserzufuhr aus dem Golf von Bengalen versiegt (SHETYE et al, 1991). Das Stromband ist bei 10°N in 200 m Tiefe 400 km breit und wird nach Norden hin immer tiefer und schmaler. Im Februar (Abb. 4.1b) bildet sich eine schwache antizyklonale Zirkulation im nördlichen Arabischen Meer, die der großräumigen Rotation des Windfeldes folgt (CUTLER & SWALLOW, 1984). Zu Beginn des SW-Monsuns kehrt sich die Strömungsrichtung entlang der ostafrikanischen Küste durch die Entwicklung des nordostwärts gerichteten Somalstroms um (Abb. 4.1c). Dieses monsuninduzierte Stromband erreicht im Juni Geschwindigkeiten von über 3.5 m s^{-1} und erzeugt vor der Küste Somalias mesoskalige Wirbelsysteme, in denen salzärmeres Wasser vom Äquator nach Norden transportiert wird (SCHOTT et al., 1990). Das Zirkulationsmuster des Arabischen Meeres wird im Norden von Mai bis September von einem nördlichen Ausläufer des Somalstroms, dem Ostarabischen Strom, geprägt. Der ebenfalls windgetriebene Strom wird topographisch geführt und vereinigt sich nach seiner Passage entlang der Arabischen Halbinsel und der indischen Westküste schließlich an der Südspitze Indiens mit dem Südwestmonsunstrom. Die Strömungsgeschwindigkeiten des Ostarabischen Stroms betragen nach CURRIE (1992) $0.5 - 0.8 \text{ m s}^{-1}$. Die Zirkulation des südlichen Arabischen Meeres wird von Juni bis Oktober durch die mit 0.3 m s^{-1} nach Osten gerichtete Strömung des Südwestmonsunstroms charakterisiert. Im November findet der Wassertransport nach Osten hauptsächlich durch den Äquatorialen Jet statt (Abb. 4.1f). Der

Südwestmonsunstrom schwächt sich zu dieser Zeit ab und versiegt schließlich vollständig. Durch den Ostindienstrom kommt es erneut zum Wassereintrag aus dem Golf von Bengalen. Im zentralen Arabischen Meer dominiert eine schwache, tendenziell - ab Dezember generell - westwärts gerichtete Strömung bis zum Einsetzen des NE-Monsuns.

4.3 Auftriebsgebiete im Arabischen Meer

Die Wirkung von Wind und Corioliskraft wurde von EKMAN (1905) wie folgt beschrieben: Beim Einsetzen eines Windes über der Meeresoberfläche beginnt sich das Oberflächenwasser aufgrund der entstehenden Windschubspannung in Windrichtung zu bewegen. Die Corioliskraft lenkt den bewegten Wasserkörper auf der Nordhalbkugel nach rechts und auf der Südhalbkugel nach links ab. Daraus resultiert eine Oberflächenströmung in einem Winkel von etwa 90° zur Windrichtung, die als Ekman-Transport bezeichnet wird.

Während des SW-Monsuns wehen entlang der ostafrikanischen Küste und südlich der arabischen Halbinsel küstenparallele Winde. Durch den Ekman-Transport wird das Oberflächenwasser nach Südosten in Richtung offenes Arabisches Meer bewegt. Dieses Wasser wird im Bereich des Schelfs durch den Auftrieb von kaltem nährstoffreichem Wasser aus Tiefen von 200 m (WYRTKI, 1973) bis 400 m direkt vor dem Kontinentalschelf (BROCK et al., 1992) ersetzt. Die Auswirkungen des Küstenauftriebs sind nach BROCK et al. (1992) bis in 300 km Entfernung von der Küste Omans zu verfolgen. Im Grenzbereich zwischen Küstenauftrieb und offenem Ozean bilden sich neben Eddies (STOCKTON & LUTJEHARMS, 1988) auch Filamente aus. Diese schmalen Strombänder werden küstenmorphologisch geführt und an Landvorsprüngen in das offene Arabische Meer abgelenkt (BARBER & SMITH, 1981; KEEN et al, 1997). Filamente gelten als biologische Hochproduktionsgebiete und als einer der Hauptmechanismen für den Transport von Auftriebswasser in den offenen Ozean (FLAMENT et al., 1985; BRINK et al., 1998). Dabei können sie sich mehrere hundert Kilometer weit von der Küste entfernen (SHANNON et al., 1985; LUTJEHARMS & STOCKTON, 1987; BRINK & COWLES, 1991; SUMMERHAYES et al., 1994).

Neben dem Küstenauftrieb kommt es während des SW-Monsuns zum Auftrieb im offenen Ozean in einem 300 km breiten SW - NE verlaufenden Streifen (SMITH & BOTTERO, 1977; SWALLOW, 1984; BAUER et al., 1991; BROCK et al., 1991; 1992). Nordwestlich der Achse des Findlater-Jets (vergl. Kap. 4.1) bilden sich zyklonale Windwirbel ("positive wind stress curl"), die zu einer Divergenz des Oberflächenwassers und damit zu einer Aufwölbung der Thermokline führen (BROWN et al, 1989; SUMMERHAYES et al., 1994). Dieser Prozeß wird auch als "negatives Ekman-Pumping" bezeichnet. Die 18°C -Isotherme steigt im Bereich des Ekman-Pumping von 200 m (im offenen Arabischen Meer) auf bis zu 60 m an (BROCK et al.,

1992). Zwar ist der Auftrieb im offenen Ozean im Gegensatz zum Küstenauftrieb nicht durch niedrige Oberflächentemperaturen gekennzeichnet, jedoch wurden von BROCK et al. (1991) in diesem Bereich erhöhte Nährstoffkonzentrationen und Primärproduktionsraten festgestellt.

Südöstlich der Achse des Findlater-Jets (Abb. 4.2) bilden sich während des SW-Monsuns antizyklonale Winde, die zu einer Konvergenz des Oberflächenwassers ("positives Ekman-Pumping") und durch die resultierende Abwärtsbewegung des Wassers eine Vertiefung der Deckschicht zur Folge haben (BROCK et al., 1992).

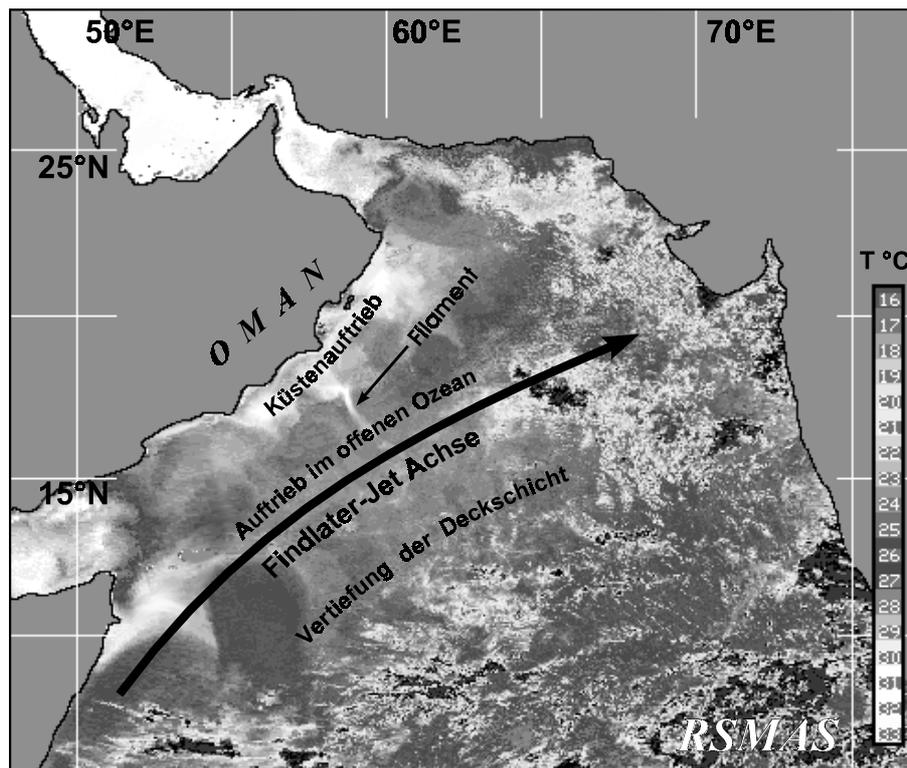


Abb. 4.2: Auftriebsgebiete im Arabischen Meer während des SW-Monsuns am Beispiel des SST-Satellitenbildes vom 15. 08. 1999 mit Lage der Findlater-Jet Achse. Helle Grautöne indizieren kälteres Wasser (ausgenommen: Golf von Aden und Persischer Golf). Scharf gezeichnete Strukturen repräsentieren Störungen der Infrarot-Aufnahme durch Wolkenfelder. (Veränderte Satellitenaufnahme: Rosenstiel School of Marine and Atmospheric Sciences, University of Miami. <http://www.rsmas.miami.edu/images.html>).

4.4 Biogeochemische Charakteristika des Arabischen Meeres

Obwohl das Arabische Meer eins der kleinsten Ozeanbecken ist, enthält es aufgrund seiner geographischen Lage und der monsuninduzierten Umkehr der Oberflächenströmungen eine Vielzahl biogeochemischer Besonderheiten. Dementsprechend kann dieses Seegebiet, wie bereits erwähnt, in drei Bereiche unterschiedlicher biogeochemischer Prägung eingeteilt werden (WYRTKI, 1971; ZEITZSCHEL, 1973; SWALLOW, 1984, HAQ & MILLIMAN, 1984,

MANTOURA et al., 1993): 1. das oligotrophe zentrale und südliche Arabische Meer (TOOLE & WARREN, 1993), 2. die hochproduktiven Auftriebsgebiete entlang der Küsten Somalias und Omans (ELLIOT & SAVIDGE, 1990; BROCK et al, 1992) und 3. die Sauerstoffminimumzone in 150 bis 1100 m Wassertiefe (z.B. SEN GUPTHA & NAQVI, 1984; NAQVI, 1987; OLSON et al, 1993; HOWELL et al., 1997), in der u.a. Denitrifikation stattfindet.

Zentrales und südliches Arabisches Meer

Das offene Arabische Meer ist südwestlich der Findlater-Jet Achse hinsichtlich der biogeochemischen Eigenschaften mit den subtropischen Regionen des Atlantiks und des Pazifiks vergleichbar. Die Nährstoffe in der Deckschicht sind das ganze Jahr über nahezu erschöpft (MANTOURA et al., 1993). Demzufolge ist die Primärproduktion hier nur gering und beschränkt sich im wesentlichen auf Cyanobakterien (BURKHILL et al., 1993b), die in der Lage sind, Luftstickstoff zu fixieren. Neuere Untersuchungen zeigen allerdings, daß auch unter diesen Bedingungen durch bevorzugte Remineralisierung von Nitrat und Phosphat der Nährstoffbedarf der Primärproduktion gedeckt werden kann (BATES et al., 1996; THOMAS et al, 1999). Ein Großteil der gebildeten organischen Substanz wird durch Mikrozooplankton schnell wieder remineralisiert, was letztendlich zu einer Erhöhung des $p\text{CO}_2$ führt (SOMASUNDAR et al., 1990). Zudem bewirken hohe Wassertemperaturen im oligotrophen Bereich des Arabischen Meeres das ganze Jahr über eine moderate CO_2 -Übersättigung des Oberflächenwassers. Nach KÖRTZINGER et al. (1997) und GOYET et al. (1998) beträgt der $\Delta p\text{CO}_2$ 7.5 bis 30 μatm , weshalb diese Region ganzjährig als schwache CO_2 -Quelle angesehen wird (SARMA et al., 1998).

Auftriebsgebiete

Während das nordwestliche Arabische Meer in den Intermonsunphasen dem oligotrophen Bereich gleicht (BHATTATHIRI et al., 1996), kommt es während des SW-Monsuns zu dramatischen Veränderungen der hydrographischen und biogeochemischen Charakteristika. Entlang der Küsten Somalias und Omans wird durch den monsuninduzierten Auftrieb nährstoff- und CO_2 -reiches Wasser aus dem oberen Bereich der Thermokline an die Oberfläche gefördert. Erwärmt sich dieses Wasser an der Oberfläche, kommt es zu einem Anstieg des $\Delta p\text{CO}_2$ von bis zu 400 μatm und CO_2 wird an die Atmosphäre abgegeben (NAIR et al., 1989; GEORGE et al., 1994; KÖRTZINGER et al., 1997). Die Auftriebsgebiete verursachen während des SW-Monsuns mit 11.2 bis 25.7 Tg C (Terragramm = 10^{12} g) ca. ein Drittel der jährlichen CO_2 -Emissionen des gesamten Arabischen Meeres (KÖRTZINGER et al., 1997) und stellen starke CO_2 -Quellen dar. Zusätzlich kommen 1.5 Tg C aus Filamenten dazu (LENDT et al, 1999).

Bisherige Abschätzungen der CO₂-Emissionen für das gesamte Arabische Meer variieren zwischen 7 Tg C a⁻¹ (GOYET et al., 1998) und 69 - 79 Tg C a⁻¹ (SOMASUNDAR et al., 1990; GEORGE et al., 1994) bzw. 30 - 76 Tg C allein für eine dreimonatige SW-Monsun Saison (KÖRTZINGER et al., 1997). Die hohe Schwankungsbreite der Abschätzungen beruht zum einen auf der hohen räumlichen Variabilität des pCO₂ und zum anderen auf der bis heute umstrittenen Parametrisierung des windabhängigen CO₂-Austauschkoeffizienten (WATSON et al., 1995).

Die Nitratkonzentrationen sind in den Auftriebsgebieten um bis zu drei Größenordnungen höher als im oligotrophen Subtropenwirbel (BURKHILL et al., 1993a; MANTOURA et al., 1993). Durch die Nährstoffzufuhr steigen die Primärproduktionsraten im nordwestlichen und im zentralen Arabischen Meer stark an (z.B. BANSE, 1987; OWENS et al., 1993, HAAKE et al., 1993; BRINK et al., 1998), so daß diese Region als eine der weltweit produktivsten gilt (QUASIM, 1977; QUASIM, 1982; NAIR et al., 1989). Erhöhter Staubeintrag fördert während des SW-Monsuns zusätzlich die Aggregation von Partikeln und beschleunigt damit das Absinken des suspendierten Materials (HAAKE & ITTEKKOT, 1990; ITTEKKOT, 1991; ITTEKKOT, 1993) bzw. den Export von organischem und anorganischem Kohlenstoff in die Tiefsee (NAIR et al., 1989; KUMAR et al., 1990). In welchem Maße die CO₂-Fixierung durch Primärproduktion allerdings den auftriebsbedingten CO₂-Emissionen entgegenwirken kann, ist bislang ungeklärt.

Sauerstoffminimumzone

Der Zustrom von Tiefenwasser aus dem südlichen Indischen Ozean in das Arabische Meer wird durch eine Reihe ozeanischer Rücken stark eingeschränkt (z.B. SWALLOW, 1984; MANTYLA & REID, 1995). Das Arabische Becken ist nach Süden hin durch das Zusammentreffen des Carlsberg Rückens mit dem Zentralindischen Rücken und dem Chagos-Laccadive Rücken abgeschlossen. Zusätzlich wird der direkte Wasseraustausch in den oberen 1000 m zwischen Nord- und Südhemisphäre weitgehend durch ganzjährig auftretende zonale Strömungen entlang des Äquators verhindert. Daher ist der Austausch von Wasser im Bereich der Thermokline auf einen schmalen Bereich vor der ostafrikanischen Küste begrenzt. Die Verweildauer des Wassers in der Thermokline beträgt etwa 10 Jahre (OLSON et al., 1993). Zusätzlich strömt salzreiches Wasser aus dem Roten Meer und dem Persischen Golf in das Arabische Meer. Sowohl das relativ alte Wasser aus dem südlichen Indik als auch das Wasser der Randmeere ist sauerstoffarm. Diese Umstände führen in Kombination mit einem mittleren bis hohen Eintrag von partikulärem organischem Material und Remineralisierungsprozessen zur Ausbildung einer Sauerstoffminimumzone in Tiefen zwischen 100 und 1100 m (WYRTKI, 1971; NAQVI et al., 1990; OLSON et al., 1993). Bei Sauerstoffgehalten < 10 µmol kg⁻¹ wird durch Mikroben zur

weiteren Oxidation organischer Substanz Nitrat zu Distickstoffmonoxid und molekularem Stickstoff reduziert (Howell et al, 1997; Morrison et al., 1998). Der Prozeß der Denitrifikation führt zur Entstehung eines Nitratdefizits. Die Hauptdenitrifikationszone wird im Bereich der maximalen Bakterienaktivität und der geringsten Lichtdurchlässigkeit vermutet, wo auch das sekundäre Nitritmaximum anzutreffen ist (NAQVI et al, 1990; NAQVI & SHAILAJA, 1993; NAQVI et al, 1993). Die jährlichen Verlusten betragen Berechnungen von MANTOURA et al. (1993) zufolge 11.9 ± 5 Tg N und von HOWELL et al. (1997) 21 ± 7 Tg N. Mit Anteilen von 10-20% an der globalen Denitrifikation in der Wassersäule kommt dem Arabischen Meer diesbezüglich eine große Bedeutung zu.

Die unterschiedliche geographische Lage der Hochproduktionsgebiete im Küstenauftrieb und der weiter südlich im oligotrophen Bereich gelegenen Sauerstoffminimumzone (NAQVI & SHAILAJA, 1993) ist nach MANTOURA et al. (1993) ein deutlicher Hinweis darauf, daß die Denitrifikation durch den advektiven Transport küstennah gebildeter, partikulärer und gelöster organischer Substanz in das offene Arabische Meer angetrieben wird.

5. Das oberflächennahe Karbonatsystem im Arabischen Meer

Der CO₂-Austausch zwischen Ozean und Atmosphäre wird in hohem Maße durch die biogeochemischen Prozesse in den oberen 500 m der Wassersäule bestimmt, da hier ein Großteil der in der Deckschicht gebildeten organischen Substanz unter Freisetzung von CO₂ und Nährstoffen wieder zersetzt wird. Deshalb wird in den folgenden Kapiteln vor der Betrachtung des CO₂-Austausches zunächst ein kurzer Überblick über die räumlichen Verteilungen physikalischer und chemischer Meßgrößen in Abhängigkeit der grundlegenden biogeochemischen Prozesse im genannten Tiefenbereich gegeben. Ausführliche Beschreibungen des CO₂-Systems und seiner Steuerprozesse in der gesamten Wassersäule finden sich unter anderem bei MILLERO et al. (1998), MINTROP et al. (1999) und HUPE (1999).

5.1 Physikalische und biogeochemische Prozesse in der oberen Wassersäule

5.1.1 Regionale Verteilung chemischer Meßgrößen im Arabischen Meer

Die Darstellung regionaler Variabilitäten der biogeochemischen Parameter wird im folgenden exemplarisch an den Stationen NAST und SAST von SO119 und WAST von SO120 durchgeführt, wobei NAST das nördliche Arabische Meer, SAST den Süden des Arbeitsgebietes und WAST die dem Küstenauftrieb am nächsten gelegene Station aus dem offenen Arabischen Meer repräsentiert. Da die Nährstoffdaten von SO119 noch nicht zur Verfügung standen, wurden bei NAST und SAST Daten der METEOR-Fahrt 32/3 von 1995 verwendet.

Der Salzgehalt (Abb.5.1a) nimmt an der Oberfläche von Süden (35) nach Norden (36.4) zu. Dieser Gradient wurde bereits von WYRTKI (1971) beschrieben und ist hauptsächlich mit einem Verdunstungsüberschuß im nordöstlichen und einem Niederschlagsüberschuß im südlichen Arabischen Meer zu begründen (TOMCZAK & GODFREY, 1984; KUMAR & PRASAD, 1999). Dementsprechend wird der Nordosten an der Oberfläche durch die Bildung des "Arabian Sea High Salinity Water " (ASHSW, T= 26.5-28.5°C, S= 35.5-36.5) geprägt, während der Süden im Einflußbereich des gering salinaren "Equatorial Surface Water" (ESW, T= 27-28.5°C, S= 34.8-35.6) liegt (SHETYE et al., 1994). Die nach Norden gerichtete Zunahme des Salzgehaltes setzt sich generell unterhalb der Deckschicht bis in 1500 m Tiefe fort. Im Süden des Arbeitsgebietes wird das ESW vom salzreicheren und damit dichteren ASHSW unterschichtet (SHETYE et al., 1994; LEINWEBER, 1998), was bei SAST zu einem ausgeprägten Salzgehaltsmaximum in 120 m Tiefe führt.

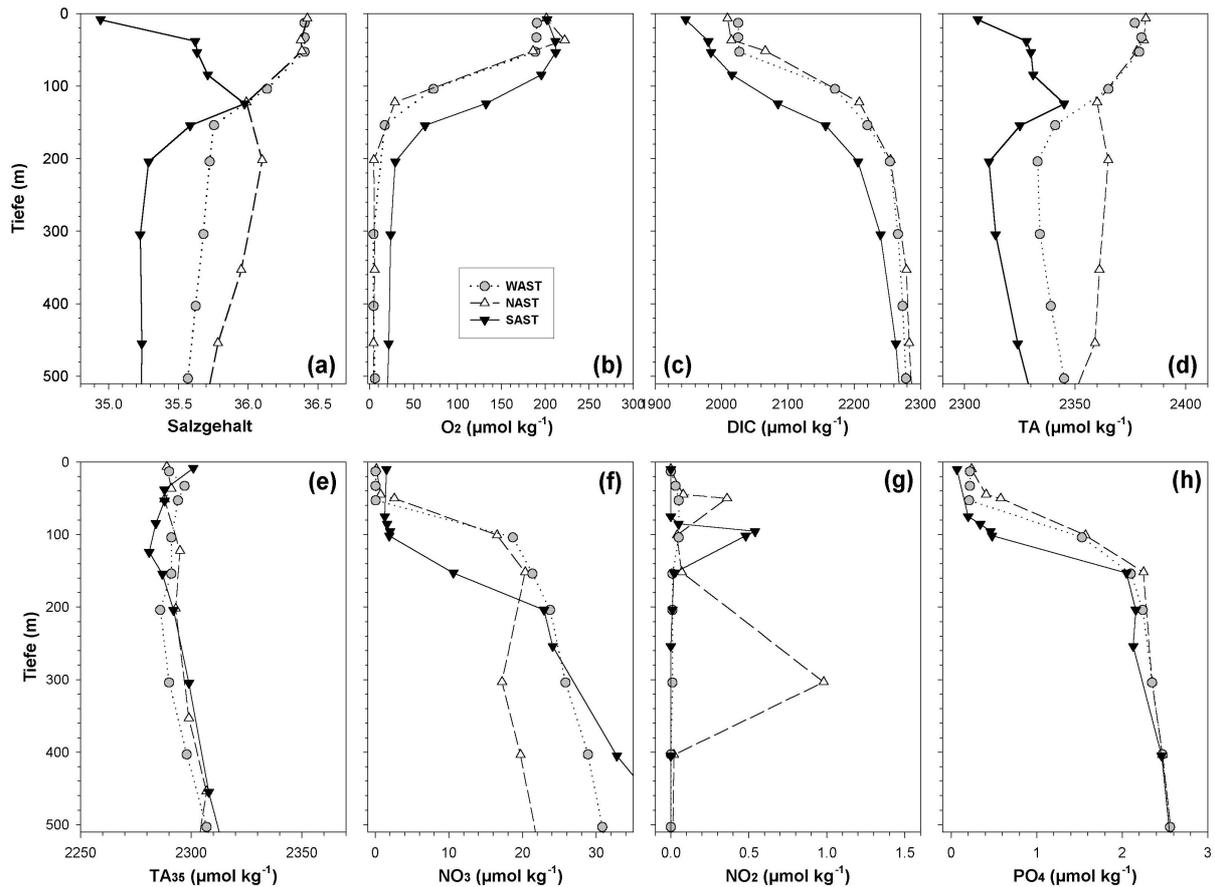


Abb. 5.1: Tiefenverteilung der Konzentrationen von (a) Salzgehalt, (b) Sauerstoff, (c) DIC, (d) TA, (e) TA₃₅, (f) Nitrat, (g) Nitrit und (h) Phosphat in den oberen 500 m der Wassersäule an den Stationen NAST (offene Dreiecke), WAST (grau gefüllte Kreise) und SAST (schwarz gefüllte Dreiecke).

Die während der Meßkampagne 1997 gemessenen Sauerstoffdaten (Abb. 5.1b) stimmen gut mit den Ergebnissen von OLSON et al. (1993) überein. Demnach wird die Sauerstoffminimumzone (OMZ = "oxygen minimum zone") in einer Tiefe von 150-1100 m angetroffen. Nach BANSE (1991) werden durchschnittlich ca. 90 % der durch Primärproduktion gebildeten organischen Substanz bereits in den oberen 100 bis 200 m wieder remineralisiert. Generell nehmen daher die Sauerstoffkonzentrationen in dieser Tiefe um bis zu 200 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ ab. Die remineralisierungsbedingte CO₂-Freisetzung zeigt sich in einem sprunghaften Anstieg des DIC (Abb. 5.1c) von ca. 250 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ (vergl. z.B. GEORGE et al., 1994). Dabei ist die OMZ im nördlichen Arabischen Meer stärker ausgebildet als im Süden (OLSON et al., 1993), was durch niedrigere Konzentrationen im Bereich der OMZ von 2-3 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ bzw. höhere DIC-Konzentrationen bei NAST und WAST und höhere Sauerstoffgehalte von 25 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ bzw. niedrigere DIC-Konzentrationen bei SAST reflektiert wird. Diese Verteilung ist in Zusammenhang mit der Zirkulation innerhalb der Thermokline zu sehen. Da das Arabische Meer nach Norden durch die Eurasische Landmasse abgeschlossen ist, erfolgt die Ventilation im Bereich der Thermokline aus der

Südhemisphäre (KARSTENSEN, 1999). Das aus dem südlichen Indischen Ozean stammende Wasser ist bereits durch fortwährende Remineralisierung während des langen Transports relativ sauerstoffarm. Zudem werden durch den Küstenauftrieb vor Oman hohe Nährstoffgehalte an die Meeresoberfläche transportiert, die insbesondere im nordwestlichen und nördlichen Arabischen Meer zu erhöhter Primärproduktion führen (z.B. QUASIM, 1982; BANSE, 1987; ITTEKKOT, 1991; BROCK & MCCLAIN, 1992; BHATTATHIRI et al., 1996). Diese neue Produktion führt hier zu einem erhöhten Partikelfluß (NAIR et al., 1989; HAAKE et al., 1993) und zu einem verstärkten Abbau der absinkenden organischen Substanz in der Wassersäule und damit zu erhöhter Sauerstoffzehrung bzw. CO₂-Freisetzung im nördlichen Arabischen Meer. Regionale Variationen des DIC an der Oberfläche zwischen 1960 und 2020 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ entsprechen dem Nord-Süd Gradienten im Salzgehalt und reflektieren das salzkonservative Verhalten dieser Meßgröße. Normiert man die Werte auf einen einheitlichen Salzgehalt von 35, ergibt sich für das offene Arabische Meer ein einheitlicher Oberflächenwert von $1940 \pm 10 \mu\text{mol kg}^{-1}$ (vergl. MILLERO et al., 1998).

Die Alkalinität (Abb. 5.1d) verhält sich ebenfalls konservativ zum Salzgehalt und nimmt an der Oberfläche von Süden (SAST: $2309 \mu\text{mol kg}^{-1}$) nach Norden (NAST: $2385 \mu\text{mol kg}^{-1}$) zu. In der oberen Wassersäule weist die TA im Gegensatz zum DIC keinen klaren Gradienten auf, da sie durch biologische Prozesse wie Photosynthese und Remineralisierung kaum beeinflusst wird. Vielmehr entspricht die TA-Verteilung der des Salzgehaltes (vergl. Abb. 5.1a). Eine Normierung der Daten (Abb. 5.1e) ergibt in Übereinstimmung mit MILLERO et al. (1998) konstante Konzentrationen in den oberen 500 m von $2300 \pm 10 \mu\text{mol kg}^{-1}$ und zeigt, daß sowohl regionale als auch tiefenabhängige Änderungen der TA hauptsächlich auf Variationen des Salzgehaltes beruhen. Dieses ist besonders deutlich bei SAST (Abb. 5.1d) zu erkennen, wo ein TA-Maximum in 110 m Tiefe mit dem Salzgehaltsmaximum des ASHSW übereinstimmt. Erst ab 600 m Tiefe ist mit einer signifikanten Zunahme der TA aufgrund einsetzender Lösung von Aragonitschalen zu rechnen (z.B. GEORGE et al., 1994; MILLERO et al., 1998; MINTROP et al., 1999; HUPE, 1999).

Die Nährstoffe Nitrat und Phosphat (Abb. 5.1f,h) weisen bei NAST und WAST in der Deckschicht geringe Konzentrationen auf und unterstreichen damit den oligotrophen Charakter des offenen Arabischen Meeres im Untersuchungszeitraum. Während die Phosphatkonzentrationen bei $0.3 \mu\text{mol kg}^{-1}$ liegen, ist Nitrat nahezu erschöpft (vergl. z.B. MANTOURA et al., 1993; MORRISON et al., 1998). Primärproduktion kann unter diesen Bedingungen nur noch durch N₂-fixierende Organismen (z.B. Cyanobakterien) betrieben werden. Bei der Remineralisierung organischer Substanz werden außer CO₂ auch die Nährstoffe Nitrat und Phosphat freigesetzt. Folglich steigen ihre Konzentrationen - wie der DIC - mit der Tiefe an. Die im Bereich der OMZ um durchschnittlich $10 \mu\text{mol kg}^{-1}$ geringeren

Nitrat-Konzentrationen bei NAST deuten in Verbindung mit einem gut ausgeprägten sekundären Nitritmaximum bei 300 m Tiefe (Abb. 5.1g) den Nitratverlust durch die Denitrifikation an. Denitrifikation findet nur unter suboxischen Bedingungen ($O_2 < 10 \mu\text{mol kg}^{-1}$) insbesondere im oberen Bereich der OMZ statt (z.B. Naqvi et al., 1990; MANTOURA et al., 1993; HOWELL et al., 1997). Im nördlichen Arabischen Meer beträgt der Nitratverlust durch Denitrifikation zwischen $8 \mu\text{mol kg}^{-1}$ (MINTROP et al., 1999) und $9\text{-}11 \mu\text{mol kg}^{-1}$ (NAQVI & SEN GUPTA, 1985). Dieser Betrag entspricht dem Anteil der Denitrifikation am DIC-Anstieg bis zur oberen OMZ (vergl. Kap. 2.2.3). Im Gegensatz dazu fehlt bei SAST ein sekundäres Nitritmaximum, weil hier die Sauerstoffgehalte in der OMZ (Abb. 5.1b) zu hoch sind um Denitrifikation betreiben zu können. Warum bei WAST kein sekundäres Nitritmaximum anzutreffen ist bleibt unklar, da die in der OMZ relativ niedrigen Sauerstoff- und Nitratwerte hier ebenfalls auf Denitrifikation schließen lassen. Möglicherweise wurde das Nitritmaximum aufgrund der größeren Tiefenauflösung bei WAST nicht erfaßt. Die Phosphatkonzentrationen steigen in den oberen 500 m auf $2.6 \mu\text{mol kg}^{-1}$ an und sind entsprechend der intensiveren Remineralisierung im Norden bei NAST am höchsten. Das primäre Nitritmaximum unterhalb der Deckschicht an den Stationen NAST und SAST (Abb. 5.1g) in 50 bzw. 80 m Tiefe ist das auf Nitrifikationsprozesse zurückzuführen (SEN GUPTA et al., 1976). Die Nitrifikation ist als Teilreaktion der Remineralisierung anzusehen. Beim Abbau organischer Substanz wird zunächst Ammonium freigesetzt, das unter Anwesenheit von Sauerstoff durch Bakterien zu Nitrit und schließlich Nitrat oxidiert wird (z.B. LIBES, 1992). Möglicherweise wurden bei NAST und SAST durch lokale Windereignisse und die damit verbundene Vertiefung der Deckschicht Nährstoffe an die Oberfläche transportiert. Die dadurch angetriebene Primärproduktion (z.B. QUASIM, 1982; BANSE, 1987) wird unterhalb der Deckschicht remineralisiert. Das führt zunächst zur Bildung des primären Nitritmaximums.

5.1.2 Auftriebsbedingte Änderungen der physikalischen und chemischen Meßgrößen in den oberen 500 m der Wassersäule

Die Forschungsfahrten SO119 und 120 boten eine gute Möglichkeit, die Entwicklung des monsuninduzierten Auftriebs kalten CO_2 - und nährstoffreichen Wassers vor der Küste Omans und dessen Auswirkungen auf das CO_2 -System zu untersuchen. Zur besseren Darstellung der Auftriebseffekte wurden die Daten der CTD-Stationen anhand der potentiellen Temperatur wie folgt eingeteilt:

- Küstenferne Stationen von SO119 und SO120, die außerhalb der Auftriebsregion liegen, und küstennahe Stationen von SO119, die vor Beginn des Auftriebs beprobt wurden.
- Stationen, die während des Auftriebs nahe der Küste beprobt wurden.

Die horizontalen Variabilitäten der Meßgrößen in den einzelnen Tiefenbereichen (Abb. 5.2a-f) repräsentieren den in Kap. 5.1.1 beschriebenen Nord-Süd Gradienten der physikalischen und biogeochemischen Meßgrößen.

Durch den Auftrieb von Wasser aus größeren Tiefen während des SW-Monsuns kommt es vor der Küste Omans zu einem Absinken der Oberflächentemperaturen um 5-8°C. Die geringsten im Auftriebsgebiet gemessenen Temperaturen betragen 22 °C und stimmen gut mit früheren Untersuchungen von ELLIOT & SAVIGE (1990) und BROCK et al. (1992) überein. Der Schnittpunkt der Profile aus dem Auftriebsgebiet mit denen aus dem offenen Ozean läßt auf eine Auftriebstiefe von ca. 130 m schließen. Da die Remineralisierung organischer Substanz in der oberen Wassersäule zu CO₂-Freisetzung unter Sauerstoffzehrung führt, nehmen die Sauerstoffgehalte (Abb. 5.2b) beim Auftrieb von Wasser aus größeren Tiefen um bis zu 200 µmol kg⁻¹ ab, gleichzeitig steigt der DIC (Abb. 5.2c) um durchschnittlich 120 µmol kg⁻¹ auf 2140 µmol kg⁻¹. Die höchste DIC-Konzentration wurde mit 2210 µmol kg⁻¹ in unmittelbarer Küstennähe gemessen und zeigt offenbar frisches Auftriebswasser an. Dieser Wert ist ca. 50 µmol kg⁻¹ höher als die Werte, die von MILLERO et al (1998) und MINTROP et al. (1999) für das Jahr 1995 berichtet werden. Er könnte ein Indiz dafür sein, daß (1) die genannten Autoren kein biologisch unbeeinflusstes Auftriebswasser angetroffen haben, sondern daß der DIC hier bereits durch Primärproduktion abgesenkt wurde oder (2) die Auftriebstiefe 1997 größer war als 1995 und wegen des mit der Tiefe zunehmenden DIC höhere Konzentrationen an die Oberfläche transportiert wurden. Interanuelle Schwankungen der Auftriebsintensität und damit der Auftriebstiefe wurden bereits in Langzeitstudien von RIXEN et al. (1996) nachgewiesen und beruhen im wesentlichen auf unterschiedlich starken Winden während des SW-Monsuns.

Die normierte Alkalinität (Abb. 5.2d) wird in den oberen 500 m nur durch den Salzgehalt gesteuert und zeigt aufgrund des fehlenden Gradienten keine signifikanten Änderungen durch Auftriebsprozesse. Nitrat (Abb. 5.2e) und Silikat (Abb. 5.2f) sind im offenen Arabischen Meer infolge fortwährender Primärproduktion in der Deckschicht nahezu erschöpft. Aufgrund der starken Zunahme mit der Tiefe werden die Nährstoffe durch den Auftrieb verstärkt in die Deckschicht eingetragen und ermöglichen dort neue Primärproduktion (z.B. BANSE, 1987; BROCK et al., 1991; KEEN et al., 1997). Die Konzentrationen von Nitrat und Silikat steigen hier demzufolge von nahe 0 auf durchschnittlich 15 bzw. 10 µmol kg⁻¹ an. Maximale Konzentrationen von 22 bzw. 19 µmol kg⁻¹ wurden nahe der Küste gemessen und stimmen mit früheren Ergebnissen von SAVIDGE et al. (1988), ELLIOT & SAVIGE (1990), BROCK et al. (1992) und MORRISON et al. (1998) überein. Diese Maximalwerte korrespondieren mit den höchsten DIC-Werten und stellen offenbar biologisch noch unbeeinflusste "initiale Auftriebskonzentrationen" dar. Vergleichsweise geringe Nährstoff- und DIC-Gehalte, die an

einigen Stationen im Auftriebsgebiet in Verbindung mit hohen Sauerstoffwerten gemessen wurden, lassen dort bereits auf Entzug durch Primärproduktion schließen.

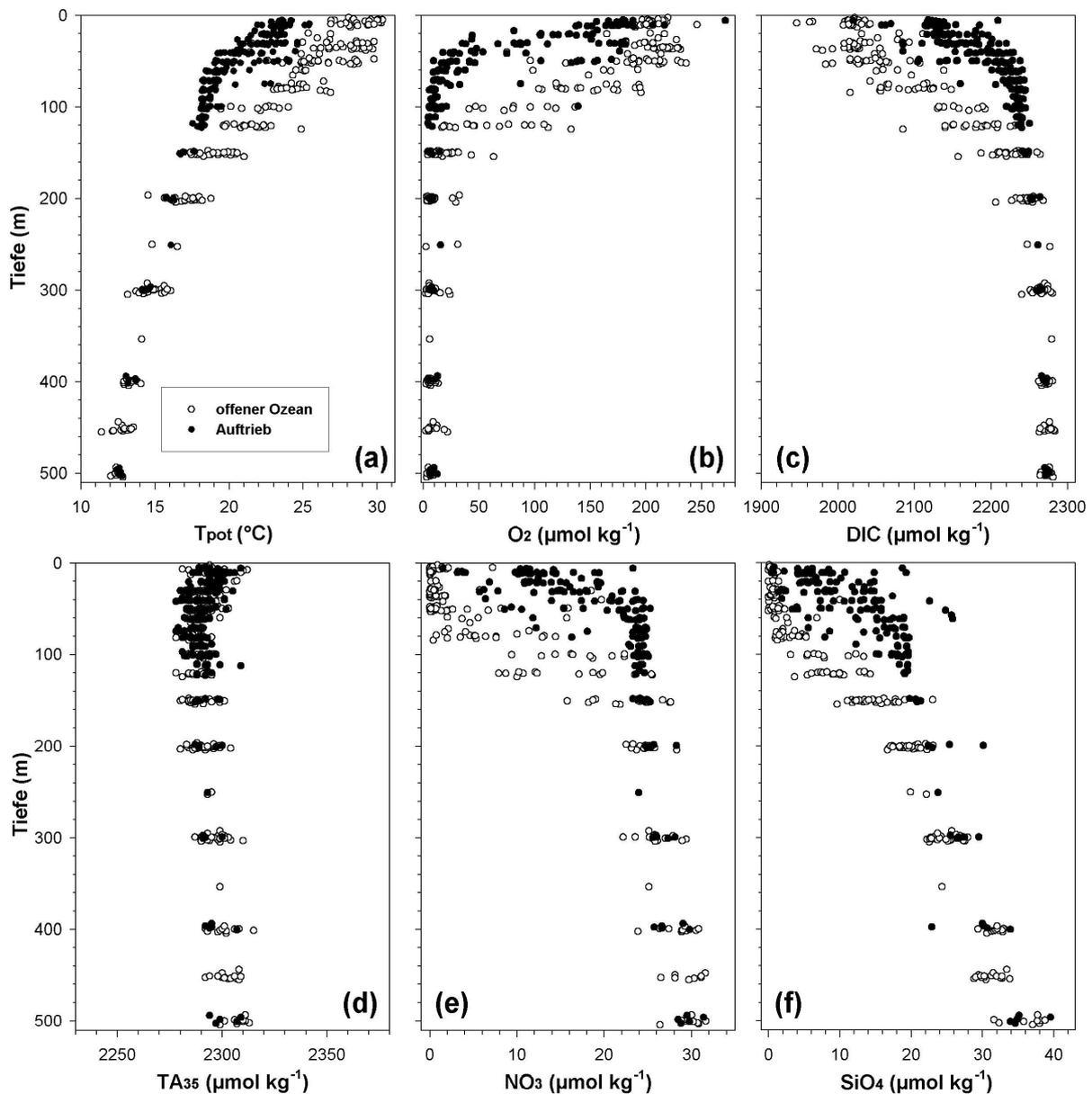


Abb. 5.2: Verteilung von (a) potentieller Temperatur, (b) Sauerstoff, (c) DIC, (d) normierter TA, (e) Nitrat und (f) Silikat in den oberen 500 m der Wassersäule. Abgebildet sind alle CTD-Stationen während der Fahrten SO 119 und 120. Die dargestellten Daten sind in zwei Gruppen unterteilt: 1. Offenes Arabisches Meer und Küstenregion vor Entwicklung des Küstenauftriebs (offene Kreise) und 2. Auftriebsgebiet während des SW-Monsuns (gefüllte Kreise).

Da auch die Silikatgehalte in der Deckschicht reduziert sind, liegt die Vermutung nahe, daß es sich bei den Primärproduzenten um Diatomeen handelt. Diatomeen favorisieren kälteres Wasser und gehören damit zu den typischen "Auftriebsspezies" (z.B. SMETACEK, 1985; LATASA & BIDIGARE, 1998). Untersuchungen mit Sinkstoffallen ergaben, daß bis zu einem Drittel des Partikelflusses im nordwestlichen Arabischen Meer aus biogenem Opal besteht (RIXEN et al., 1996). Diatomeenblüten bilden sich im Auftriebsgebiet vor Oman vorwiegend

während des späteren SW-Monsuns bei den niedrigsten Oberflächentemperaturen. Da die Nährstoffe Nitrat und Phosphat im allgemeinen unterhalb der Deckschicht schneller ansteigen als Silikat, wird letzteres später durch den Auftrieb an die Oberfläche transportiert als Nitrat und Phosphat (CURRIE, 1992). Daher bilden sich mit beginnendem Auftrieb zunächst Coccolithophoridenblüten und erst später, wenn genügend Silikat für den Aufbau von Silikatschalen in der Deckschicht verfügbar ist, Diatomeenblüten, was auch in den Partikelflüssen widerspiegelt wird. So konnten HAAKE et al. (1993) durch Langzeituntersuchungen mit Sinkstofffallen belegen, daß das Maximum des Opalflusses die Fallen in der Regel einen Monat später erreichte als der maximale Karbonatfluß. Diesbezüglich könnte das Jahr 1997 allerdings eine Sonderstellung einnehmen (s. Kap. 7.2). Legt man die durchschnittlichen SW-Monsun Windgeschwindigkeiten in den Jahren 1986-1991 von RIXEN et al. (1996) von $8-11 \text{ m s}^{-1}$ zugrunde, war der SW-Monsuns 1997 bereits zu Beginn durch relativ starke Winde (Mittel: 10.8 m s^{-1}) gekennzeichnet, die zu einer erhöhten Auftriebsintensität führen würden. Der dadurch bedingte erhöhte Transport von Silikat in die euphotische Zone (Abb. 5.2f) könnte demnach zu einer relativ frühen Diatomeenblüte geführt haben, die der Deckschicht bereits im Frühstadium des Auftriebs signifikante Mengen an Nährstoffen und CO_2 entzogen hat. LATASA & BIDIGARE (1998) konnten für das Jahr 1995 ebenfalls feststellen, daß die Phytoplanktongemeinschaft im nordwestlichen Arabischen Meer in relativ frischem Auftriebswasser aufgrund der Verfügbarkeit von Silikat durch Diatomeen dominiert wird. Eine erhöhte Auftriebsintensität würde weiterhin auch die vergleichsweise hohen DIC-Oberflächenwerte des frischen Auftriebswassers von $2210 \mu\text{mol kg}^{-1}$ (Abb. 5.2c) erklären.

5.2 Oberflächenverteilungen der CO_2 -Meßgrößen

Im folgenden werden die Verteilungen der CO_2 -Meßgrößen an der Meeresoberfläche und die Auswirkungen des SW-Monsuns anhand kontinuierlicher SST- und $p\text{CO}_2$ -Messungen sowie zusätzlicher DIC-Ergebnisse dargestellt. Da sich die Alkalinität regional nur aufgrund von Schwankungen im Salzgehalt (Kap. 5.1.1) ändert, wurde hier auf eine weitere Darstellung verzichtet.

Auf einem Transekt vom nördlichen Arabischen Meer über SAST nach WAST (Tage 135-153, vergl. Abb.3.5) betragen die $p\text{CO}_2$ -Werte bei Oberflächentemperaturen von $28.5-30.5^\circ\text{C}$ zwischen 380 und $400 \mu\text{atm}$ (Abb. 5.3a) und sind vergleichbar mit früheren Ergebnissen von KÖRTZINGER et al. (1997) und GOYET et al. (1998). Kleinskalige Änderungen des $p\text{CO}_2$ von um etwa $20 \mu\text{atm}$ folgen im wesentlichen Änderungen der Wassertemperatur und zeigen die Temperaturabhängigkeit des $p\text{CO}_2$ (vergl. Kap. 2.2.2). Die $p\text{CO}_2$ -Erhöhung beträgt nach WEISS et al. (1982) etwa 4.1% pro 1°C Temperaturanstieg. Demnach käme es bei einer

Temperaturänderung von 1°C und einem mittleren $p\text{CO}_2$ von 380 μatm zu einer gleichsinnigen $p\text{CO}_2$ -Änderung von 16 μatm . Schwankungen des $p\text{CO}_2$ in dieser Größenordnung können hier also fast ausschließlich auf Änderungen der SST zurückgeführt werden.

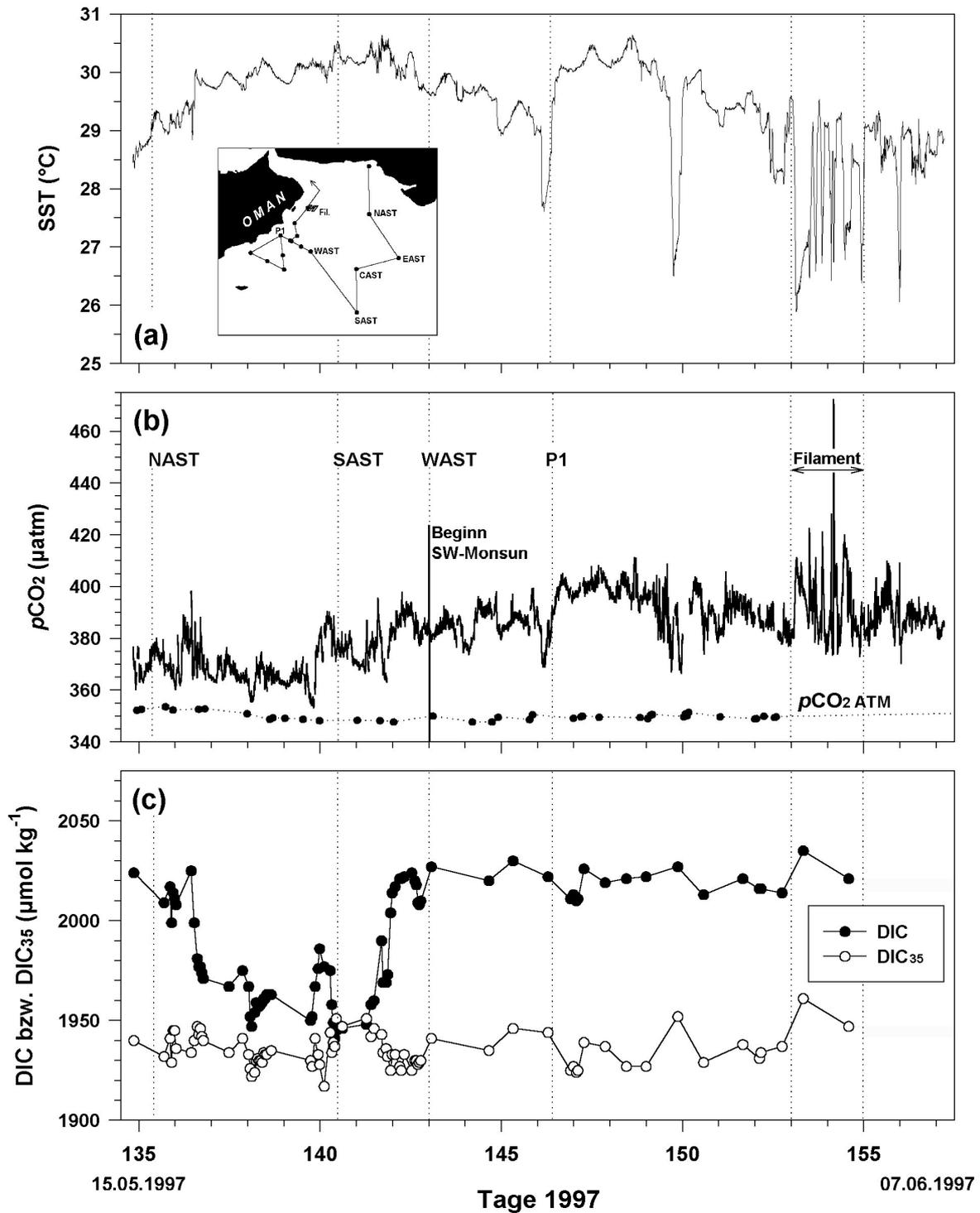


Abb. 5.3: Oberflächenverteilungen von (a) SST, (b) $p\text{CO}_2$ und (c) DIC bzw. normiertem DIC Alkalinität und normierter Alkalinität während der Forschungsfahrt SO119. Die SST und $p\text{CO}_2$ -Kurven repräsentieren 1 min. Mittelwerte. Zur besseren Orientierung wurden markante Punkte der Fahrtroute dargestellt (vergl. Abb. 3.5).

Zusätzliche $p\text{CO}_2$ -Schwankungen reflektieren Änderungen des Salzgehaltes beim Durchqueren hydrographischer Fronten (Tage 147 und 150). Die $p\text{CO}_2$ -Werte liegen im Durchschnitt 30-50 μatm über dem atmosphärischen $p\text{CO}_2$ (SO119: $349 \pm 2 \mu\text{atm}$ und zeigen damit eine leichte CO_2 -Übersättigung des Oberflächenwassers an, die mit der generellen Erwärmung der Ozeanoberfläche während des Frühjahrs zu begründen ist. Der DIC variiert in diesem Teil des Untersuchungsgebietes regional zwischen 1950 und 2025 $\mu\text{mol kg}^{-1}$. Änderungen im DIC sind hauptsächlich als Folge von Variationen des Salzgehaltes anzusehen. Besonders deutlich wird dies an der Station SAST, an der die DIC-Konzentrationen, den vorherrschenden niedrigen Salzgehalten entsprechend, um 80 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ niedriger als im Umgebungswasser sind, während die salznormierten Werte lediglich Variationen um $\pm 15 \mu\text{mol kg}^{-1}$ aufweisen. Die Schwankungen des DIC_{35} sind temperaturbedingt und reflektieren die geringere CO_2 -Löslichkeit in wärmerem Wasser.

Nahe der Küste (Tage 153-157) wurde bereits zwei Wochen nach Beginn des SW-Monsuns die erste Auftriebsstruktur in Form eines Filaments angetroffen, das leicht an kleinskaligen SST-Absenkungen um ca. 3°C zu erkennen ist. Hier wurden mit 510 μatm die höchsten $p\text{CO}_2$ -Werte während SO119 gemessen. Der DIC steigt in diesem Bereich um ca. 20 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ auf 2035 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ und läßt vermuten, daß der Auftriebsursprung zu diesem Zeitpunkt noch in relativ geringer Tiefe liegt (vergl. Kap. 5.1.1) und die $p\text{CO}_2$ -Erhöhung im wesentlichen auf der Erwärmung des Auftriebswassers beruht. Allerdings ist zu berücksichtigen, daß die maximalen DIC-Konzentrationen hier möglicherweise aufgrund der geringeren räumlichen Auflösung der Daten nicht erfaßt wurden. Auf die Kartierung des Filaments wird in Kapitel 5.3 näher eingegangen.

Während der ersten Woche von SO120 wurden einige Transekte entlang der Küste Omans abgefahren (Tage 162-169). Starke Variationen der Oberflächentemperatur (Abb. 5.4a) von 30 bis 22.5°C , des $p\text{CO}_2$ (Abb. 5.4b) zwischen 300 und 550 μatm und des DIC (Abb. 5.4c) zwischen 2010 und 2120 kennzeichnen die Durchquerung mehrerer Auftriebsstrukturen. Typisch für Auftriebswasser ist die beobachtete negative Korrelation der Wassertemperatur mit $p\text{CO}_2$ und DIC. Infolge anhaltender hoher Windgeschwindigkeiten während des SW-Monsuns hat sich der Auftrieb kalten, CO_2 -reichen Wassers aus größeren Tiefen intensiviert und erhöht DIC und $p\text{CO}_2$ an der Oberfläche. Wird dieses Wasser an der Oberfläche erwärmt, erhöht sich der $p\text{CO}_2$ aufgrund seiner Temperaturabhängigkeit zusätzlich. Einige, lokal auftretende bemerkenswert niedrige, unter dem Atmosphärenwert liegende $p\text{CO}_2$ -Daten weisen auf biologischen CO_2 -Entzug hin. Hier ist es offenbar zu diffusivem Eintrag von Nährstoffen aus den Auftriebsstrukturen in das umgebende Wasser gekommen, der lokal äußerst begrenzt Primärproduktion ermöglicht. Eine "flickenhafte" Verteilung von

Primärproduktion im Auftriebsgebiet von Oman wurde bereits von BRINK et al. (1998) während des SW-Monsuns 1995 beobachtet.

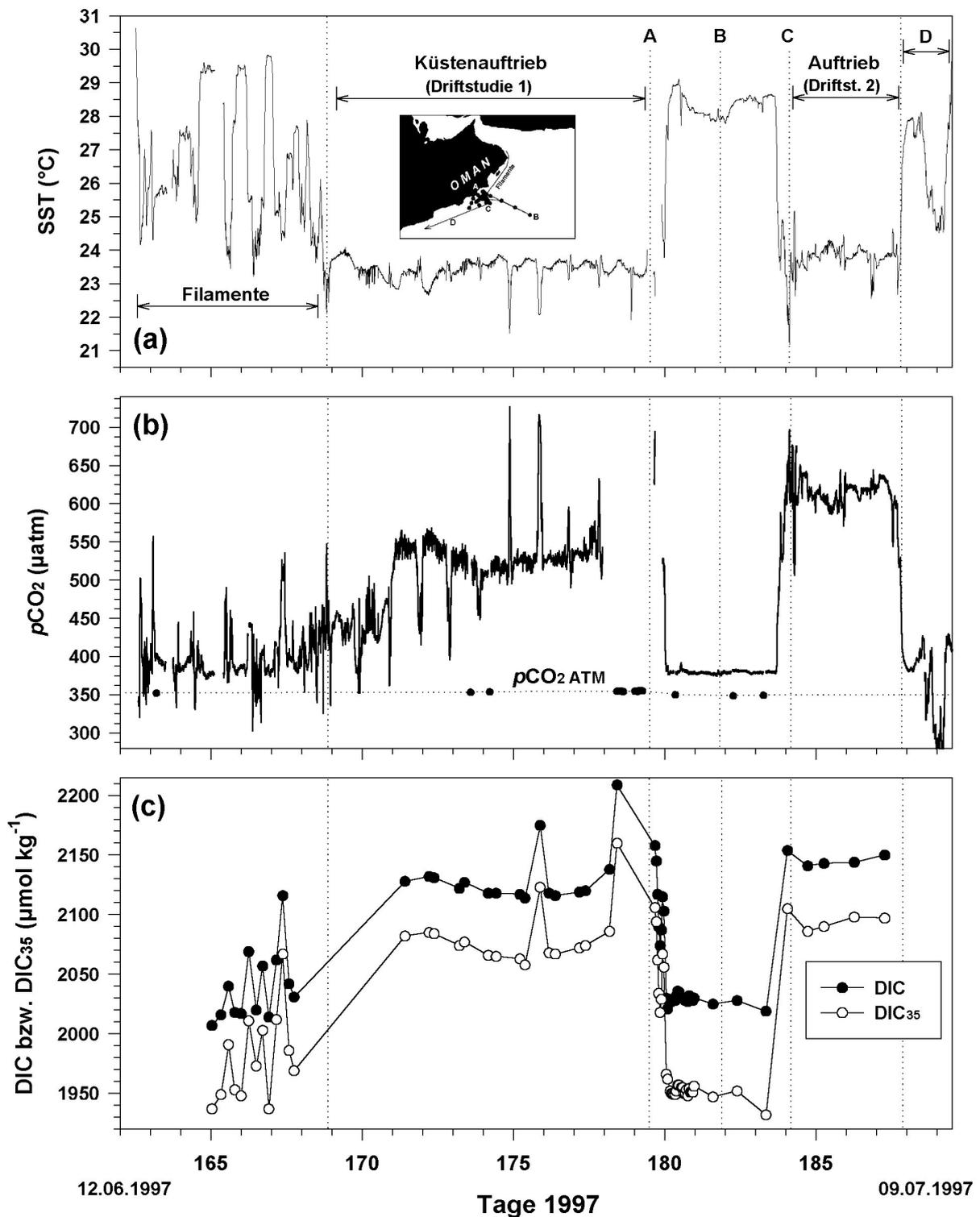


Abb. 5.4: Oberflächenverteilungen von (a) SST, (b) $p\text{CO}_2$ und (c) DIC bzw. normiertem DIC Alkalinität und normierter Alkalinität während der Forschungsfahrt SO120. Die SST und $p\text{CO}_2$ -Kurven repräsentieren 1 min. Mittelwerte. Zur besseren Orientierung wurden markante Punkte der Fahrtroute dargestellt (vergl. Abb. 3.5).

In den folgenden zwei Wochen wurde eine Driftstudie im Auftriebsgebiet durchgeführt. Während dieser Zeit ist die SST konstant niedrig (23.5°C), was in einem ebenfalls gleichmäßig verteilten hohen $p\text{CO}_2$ (520-550 μatm) und DIC (2110-2135 $\mu\text{mol kg}^{-1}$) resultiert. Eine Ausnahme bilden drei Transekte, die unmittelbar an die Küste führten (Tage 175, 176 und 179) auf denen die niedrigsten Wassertemperaturen (21.5°C) und die höchsten $p\text{CO}_2$ -Werte (715 μatm) bzw. DIC-Konzentrationen (2210 $\mu\text{mol kg}^{-1}$) von SO120 gemessen wurden. Hier wurde offenbar - wie bereits in Kapitel 5.1.1 diskutiert - frisches Auftriebswasser beprobt, aus dem weder durch biologische Vorgänge noch durch Abgabe an die Atmosphäre CO_2 entfernt wurde.

Auf einem Transekt von der Küste in das offene Arabische Meer (A-B-C, Tag 180) wird das Verlassen des Auftriebsgebiets durch einen rapiden Anstieg der Oberflächentemperaturen von 23 auf 29°C belegt. DIC und $p\text{CO}_2$ sinken dementsprechend auf durchschnittlich 2040 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ und 380 μatm . Eine Vertiefung der Deckschicht (z.B. BANSE, 1987) und ein damit verbundener signifikanter Anstieg von $p\text{CO}_2$ und DIC konnte Ende Juni 1997 nicht nachgewiesen werden. Die im oligotrophen offenen Arabischen Meer gleichmäßig verteilten niedrigen Werte entsprechen etwa denen von SO119 und implizieren, daß das CO_2 -System in dieser Region während des frühen SW-Monsuns nur geringen Schwankungen unterliegt.

Die Tage 184 bis 188 repräsentieren eine zweite Driftstudie im Auftriebsgebiet. Die im Vergleich zur ersten Driftstudie erhöhten DIC-Konzentrationen von durchschnittlich 2150 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ und $p\text{CO}_2$ -Werte von 630 μatm zeigen eine weitere Intensivierung des Auftriebs an. Die SST beträgt hier 24°C im Mittel und ist damit gegenüber der ersten Driftstudie um etwa 0.5°C erhöht. Diese Erwärmung an der Oberfläche führt zu einem weiteren Anstieg des $p\text{CO}_2$. Gegen Ende der Fahrt SO120 wurde ein Oberflächenschnitt in westlicher Richtung entlang der Küste Omans beprobt (Tage 188-190). In dieser Region wurden noch vereinzelte Auftriebsphänomene beobachtet, in denen der $p\text{CO}_2$ teilweise - vermutlich durch biologischen CO_2 -Entzug - erheblich (unter 300 μatm) abgesenkt wurde. Offenbar kann Primärproduktion unter bestimmten Voraussetzungen dem CO_2 -Quelleneffekt in Auftriebsgebieten entgegenwirken und hier sogar lokale CO_2 -Senken produzieren.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß $p\text{CO}_2$ und DIC während der Fahrt SO120 im Gegensatz zu SO119 in erster Linie durch den Auftrieb kalten und CO_2 -reichen Wassers beeinflusst wurden. Dies wird insbesondere bei einem Vergleich von DIC und DIC_{35} deutlich. Variationen des DIC beruhen in der späten Intermonsunphase (SO119, Abb. 5.3c) hauptsächlich auf Änderungen des Salzgehaltes. Die nahezu identischen Verläufe von DIC und DIC_{35} im SW-Monsun (SO120, Abb. 5.4c) belegen die untergeordnete Rolle des Salzeffektes auf den DIC, und die negative Korrelation mit der Wassertemperatur zeigt den starken Einfluß des Auftriebs an.

Wie in Kapitel 2.2.2 beschrieben, ist der $p\text{CO}_2$ abhängig von Temperatur, Salzgehalt, TA und DIC. Aufgrund der geringen Änderungen von Salzgehalt und TA im Auftrieb können diese Meßgrößen als bestimmende Faktoren für den $p\text{CO}_2$ vernachlässigt werden.

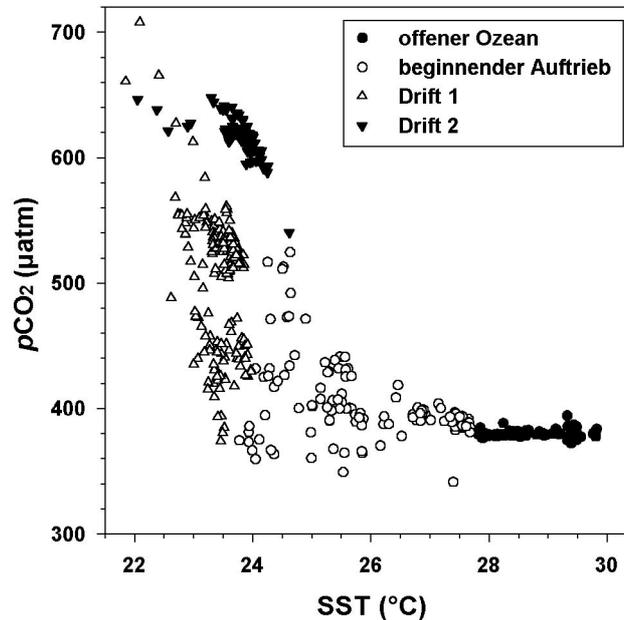


Abb. 5.5: (a) $p\text{CO}_2$ in Abhängigkeit der SST in Auftriebswasser. Zum Vergleich wurden ebenfalls Daten aus dem offenen Arabischen Meer von SO120 aufgetragen.

Im Gegensatz zu dem von WEISS et al. (1982) beschriebenen Anstieg des $p\text{CO}_2$ bei steigender Wassertemperatur korreliert der $p\text{CO}_2$ im Auftriebsgebiet negativ mit der SST (A. 5.5). Der eigentliche Grund für den $p\text{CO}_2$ -Anstieg findet sich in den hohen DIC-Gehalten des kalten Auftriebswassers, die ihrerseits eine Erhöhung von $\text{CO}_2^*_{(\text{aq})}$ (Gl. 2.17) bewirken. Wird das Auftriebswasser an der Oberfläche erwärmt, kommt es zu einer weiteren Erhöhung des $p\text{CO}_2$. Zusätzlich wird der $p\text{CO}_2$ im Auftriebsgebiet durch den CO_2 -Fluß und durch Primärproduktion beeinflusst. Die hohen $p\text{CO}_2$ -Differenzen zwischen Auftriebswasser und Atmosphäre führen zu einem erhöhten CO_2 -Fluß in die Atmosphäre, wodurch der $p\text{CO}_2$ abnimmt. Infolge der CO_2 -Aufnahme durch Phytoplankton wird der $p\text{CO}_2$ ebenfalls niedriger. Der $p\text{CO}_2$ reagiert empfindlicher auf den biologischen CO_2 -Entzug als der DIC, da das entzogene CO_2 nur einen geringen Prozentsatz des DIC ausmacht.

Die enge Korrelation von DIC und $p\text{CO}_2$ in Abbildung 5.6 zeigt deutlich, daß die erhöhten DIC-Konzentrationen im Auftriebswasser der Hauptfaktor für den $p\text{CO}_2$ -Anstieg im Auftriebsgebiet sind. Pro $1 \mu\text{mol kg}^{-1}$ DIC wurde eine Erhöhung des $p\text{CO}_2$ um $1.7 \mu\text{atm}$ beobachtet. Diese Steigung entspricht der empirischen Änderung des $p\text{CO}_2$ mit dem DIC bei konstanter Alkalinität (LEWIS & WALLACE, 1998).

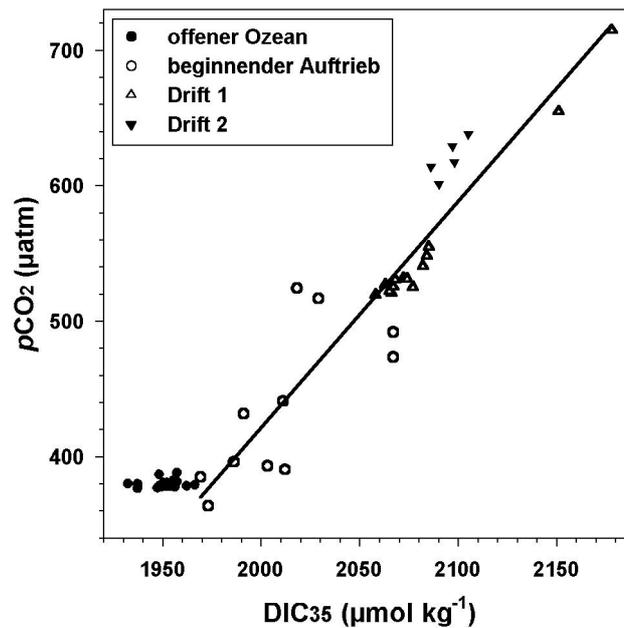


Abb. 5.6: Einfluß des DIC, der Erwärmung, des Gasaustausches und der Biologie auf den $p\text{CO}_2$ im Auftriebswasser. Zum Vergleich wurden zusätzlich die Daten aus dem offenen Ozean eingetragen.

Die Werte, die von der Regressionsgeraden abweichen, zeigen den Einfluß anderer Prozesse. Werte oberhalb der Regressionsgeraden repräsentieren den $p\text{CO}_2$ -Anstieg durch Erwärmung des Auftriebswassers, wenn es an die Oberfläche gelangt. Werte unterhalb der Geraden markieren die $p\text{CO}_2$ -Absenkung durch CO_2 -Abgabe an die Atmosphäre bzw. CO_2 -Aufnahme durch Primärproduzenten. Die Auswirkungen dieser Prozesse sind im Vergleich zum Effekt des DIC-Anstiegs allerdings weniger signifikant. Anhand der Abbildungen 5.5 und 5.6 lassen sich generell vier verschiedene Wassertypen unterscheiden:

- Initiale Auftriebsstrukturen und Filamente im nordöstlichen Teil des Auftriebsgebiets, mit einem Temperaturbereich von 24-27.5°C und einem $p\text{CO}_2$ von 380-520 μatm . Diese Werte lassen auf eine relativ geringe Auftriebstiefe von ca. 50 m schließen. Hier kommt es zu kombinierten Effekten, die zu einer relativ großen Schwankungsbreite der $p\text{CO}_2$ -Werte führen. Einerseits bewirkt die Erwärmung des Auftriebswassers einen $p\text{CO}_2$ -Anstieg und andererseits wird der $p\text{CO}_2$ lokal durch biologische Prozesse bzw. CO_2 -Abgabe an die Atmosphäre abgesenkt.
- Wasser aus dem voll entwickelten Küstenauftrieb (Drift 1) mit Temperaturen zwischen 22 und 24°C und einem mittleren $p\text{CO}_2$ von 540 μatm , der in unmittelbarer Küstennähe auf 715 μatm ansteigt. Hier wird der $p\text{CO}_2$ fast ausschließlich durch die DIC-Konzentrationen des Auftriebswassers gesteuert. Das läßt darauf schließen, daß es sich um frisches Auftriebswasser handelt. Die Auftriebstiefe liegt bei etwa 130 m.
- Wasser aus dem Küstenauftrieb (Drift 2), das an der Oberfläche schon leicht erwärmt wurde (23.8-24.2°C) und dessen durchschnittlicher $p\text{CO}_2$ infolgedessen erhöht ist. Die Ursprungstiefe dieses Wassers ist vermutlich flacher als bei Nr. 2, weil $p\text{CO}_2$ und DIC hier insgesamt niedriger sind als die Maximalwerte von 715 μatm und

atmosphärischen CO_2 -Konzentration durch starke CO_2 -Emissionen an (vergl. KÖRTZINGER et al., 1997). Der 1997 gemessene $p\text{CO}_2_{\text{ATM}}$ über dem zentralen Arabischen Meer ist $4 \mu\text{atm}$ höher als der von KÖRTZINGER et al. (1997) für das Jahr 1995 angegebene Wert. Das impliziert in dieser Region einen Anstieg des $p\text{CO}_2_{\text{ATM}}$ um $2 \mu\text{atm}$ pro Jahr.

5.3 Filamente

Filamente sind Kaltwasserzungen, die entstehen, wenn Auftriebswasser durch ein Zusammenwirken der Oberflächenströmung, der Topographie vorstehender Landmassen und des Ekman-Transportes von der Küste ins offene Meer abgelenkt wird (HAIDVOGEL et al., 1991; SUMMERHAYES et al., 1995). Dabei können sie eine Breite von 150 km und eine Ausdehnung in das offene Arabische Meer von 400 km erreichen (Arnone et al., 1998). Filamente lassen sich leicht mit Satellitenaufnahmen lokalisieren (Ab. 5.8) und sind aufgrund ihres hohen Nährstoffangebots Orte erhöhter Primärproduktion. Außerdem stellen sie den Haupttransportmechanismus für Nährstoffe in das oligotrophe offene Arabische Meer dar (BRINK et al., 1998).

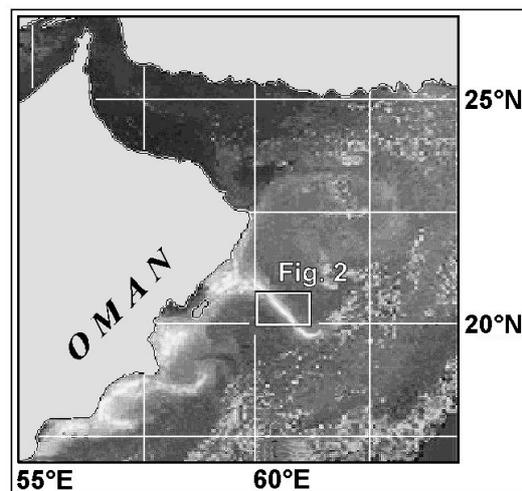


Abb. 5.8: SST Satellitenaufnahme des nördlichen Arabischen Meeres vom 03.06.1997. Die weiße Box zeigt das Untersuchungsgebiet während der Kartierung des Filaments. Hellere Graustufen repräsentieren kälteres Wasser. (Veränderte Satellitenaufnahme: Rosenstiel School of Marine Sciences, University of Miami. <http://www.rsmas.miami.edu/images.html>).

Da Auftriebswasser und damit auch Filamente im Arabischen Meer durch den Ekman-Transport nach Südosten abgelenkt werden, nimmt das relative Alter des Wassers mit dieser Richtung zu. Am 03. und 04.06.1997 wurden während SO119 vom 03.06.-04.06.1997 außer kontinuierlichen SST- und $p\text{CO}_2$ -Messungen auch "online"-Analysen des Spurengases Distickstoffoxid (N_2O) durchgeführt (N_2O -Messungen von Dr. H.W. Bange, Max Planck Institut für Chemie, Mainz, vergl. LENDT et al., 1999). Die N_2O -Sättigungswerte wurden nach WEISS & PRICE (1980) berechnet, wobei 100% das Gleichgewicht mit dem atmosphärischen

Wert beschreibt. N_2O ist neben der SST ein guter Auftriebsindikator, da N_2O im Gegensatz zu CO_2 nicht durch biologische Prozesse an der Wasseroberfläche beeinflusst wird. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Abbildung Abb. 5.9 dargestellt.

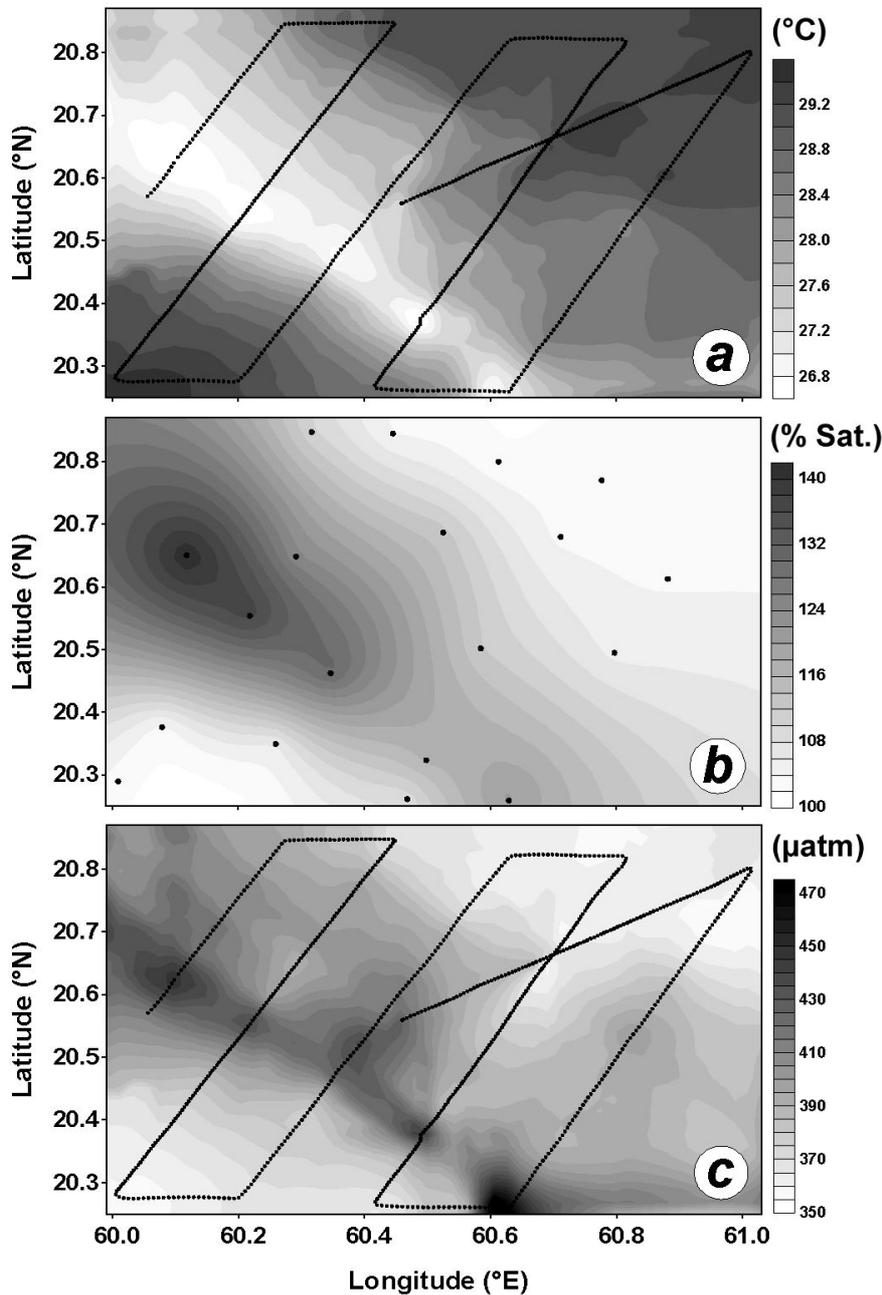


Abb. 5.9: Oberflächenverteilungen von (a) SST, (b) Distickstoffoxid-Sättigung (N_2O) und (c) pCO_2 in einem Filament im nordwestlichen Arabischen Meer im Juni 1997. Die Meßpunkte sind in schwarz eingezeichnet. Die Distickstoffoxid-Sättigung wurde nach WEISS & PRICE (1982) berechnet. Werte > 100% zeigen Übersättigung an. Aus LENDT et al, 1999.

Der Filamentkern ist durch niedrigere Temperaturen (26.5-27.2°C) gegenüber dem umgebenden Wasser gekennzeichnet (Abb. 5.9a). Dabei zeigt der südostwärts gerichtete SST-Gradient innerhalb des Filaments die kontinuierliche Erwärmung des Wassers während des Transportes in den offenen Ozean. Diese Verteilung der SST wird von der N_2O -

Sättigung (Abb. 5.9b) reflektiert. Die höchsten Werte (150%) finden sich im nordwestlichen jüngeren Teil des Filaments., Die N_2O -Sättigung im älteren südöstlichen Segment beträgt demgegenüber nur 115%. Das Distickstoffoxid Verteilungsmuster ist nicht durch biologische Prozesse beeinflusst, sondern entstand ausschließlich durch fortgeschrittene Entgasung und Mischung mit dem Umgebungswasser. Der pCO_2 (Ab 5.9c) zeigt ebenfalls eine generell negative Korrelation mit der SST, die insgesamt jedoch durch eine sehr kleinskalige, räumliche Variabilität überprägt ist. Zudem finden sich - anders als beim N_2O - die höchsten pCO_2 -Werte von $510 \mu atm$ im südöstlichen älteren Teil des Filaments, was darauf schließen lässt, daß der pCO_2 im Filament stark durch biologische Vorgänge beeinflusst wird. Der pCO_2 zeigt offenbar den Übergang von einem weitgehend autotrophen zu einem heterotrophen System, wobei im jüngeren nordwestlichen Teil des Filaments durch Nährstoffzufuhr begünstigte Primärproduktion den pCO_2 auf $420 \mu atm$ abgesenkt hat. Im älteren Segment des Filaments hingegen wird der pCO_2 bereits durch Remineralisierung des organischen Materials wieder erhöht (vergl. BRINK et al., 1998).

BROECKER & PENG (1982) stellten bei Untersuchungen im äquatorialen Auftrieb des Pazifiks fest, daß die CO_2 -Anomalien zwei- bis dreimal größer waren als die von N_2O , da CO_2 aufgrund seiner geringeren Austauschrate mehr Zeit hat, sich im Oberflächenwasser auszubreiten. Ein Grund dafür, daß dieser Effekt im Arabischen Meer nicht beobachtet wurde, ist vermutlich die geringere räumliche Auflösung der N_2O -Messungen.

Die gegenüber der Atmosphäre deutlich erhöhten N_2O - und pCO_2 -Werte im Filament zeigen, daß diese Auftriebsstrukturen in beckenweite Abschätzungen des Gasaustausches für das Arabische Meer einbezogen werden sollten.

Der Anteil der Filamente am CO_2 -Quelleneffekt des Arabischen Meeres wird im folgenden Kapitel diskutiert.

6. CO₂-Fluß zwischen Ozean und Atmosphäre

In diesem Kapitel wird ein Überblick über den CO₂-Fluß zwischen Ozean und Atmosphäre im Arabischen Meer in der späten Intermonsunphase und während des SW-Monsuns 1997 gegeben. Die Berechnung des CO₂-Flusses erfolgte mit den Transferkoeffizienten von LISS & MERLIVAT (1986), WANNINKHOF (1992) und WANNINKHOF & MCGILLIS (1999). Um die Darstellung der Ergebnisse übersichtlicher zu gestalten, wurden 1-Std.-Mittelwerte von Windgeschwindigkeit und $\Delta p\text{CO}_2$ verwendet. Die Frage, ob bei der Berechnung des CO₂-Flusses *in situ* oder langfristig gemittelte Windgeschwindigkeiten herangezogen werden sollten, wird bis heute kontrovers diskutiert. Daher wurde der CO₂-Fluß nach WANNINKHOF (1992) zum Vergleich zusätzlich mit Monatsmittelwerten der Windgeschwindigkeit berechnet. Der berechnete CO₂-Fluß zwischen Ozean und Atmosphäre wurde schließlich für eine Abschätzung der CO₂-Emissionen im Arabischen Meer für die SW-Monsun Saison 1997 verwendet.

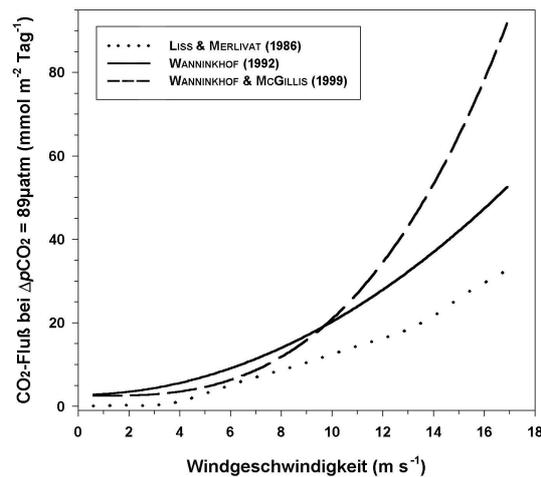


Abb. 6.1: Abhängigkeit der berechneten CO₂-Flüsse von der Windgeschwindigkeit. Die CO₂-Flüsse wurden einheitlich mit einem mittleren $\Delta p\text{CO}_2$ von 89 μatm berechnet.

Wie in Kapitel 2.3 beschrieben, wird die Transfargeschwindigkeit und damit der CO₂-Fluß zwischen Ozean und Atmosphäre im wesentlichen durch die Windgeschwindigkeit und den $\Delta p\text{CO}_2$ bestimmt. Um die Abhängigkeit des CO₂-Austausches von der Windgeschwindigkeit zu verdeutlichen, wurde der CO₂-Fluß für SO119 und 120 mit einem einheitlichen $\Delta p\text{CO}_2$ von 89 μatm (Mittelwert beider Fahrten) berechnet (Abb. 6.1). Demzufolge werden Änderungen des CO₂-Flusses hier ausschließlich durch die Windgeschwindigkeit gesteuert.

Wie Abbildung 6.1 zeigt, liefert die Methode von LISS & MERLIVAT (1986) bei gleichen Eingangsparametern generell die niedrigsten Ergebnisse. Die Einteilung in drei unterschiedliche Windregime (Kap. 2.3.2) ist deutlich zu erkennen. Die Berechnung nach

WANNINKHOF (1992) ergibt ca. 1.6-fach höhere CO₂-Flüsse. Die Methode von WANNINKHOF & MCGILLIS (1999) liefert gegenüber der von WANNINKHOF (1992) bei Windgeschwindigkeiten < 10 m s⁻¹ niedrigere und bei Windgeschwindigkeiten > 10 m s⁻¹ aufgrund der kubischen Beziehung höhere Werte. Die Differenz zu den beiden anderen Methoden wird mit steigender Windgeschwindigkeit größer bis bei 17 m s⁻¹ der 1.8-fache Wert von WANNINKHOF (1992) bzw. der dreifache Wert von LISS & MERLIVAT (1986) erreicht wird.

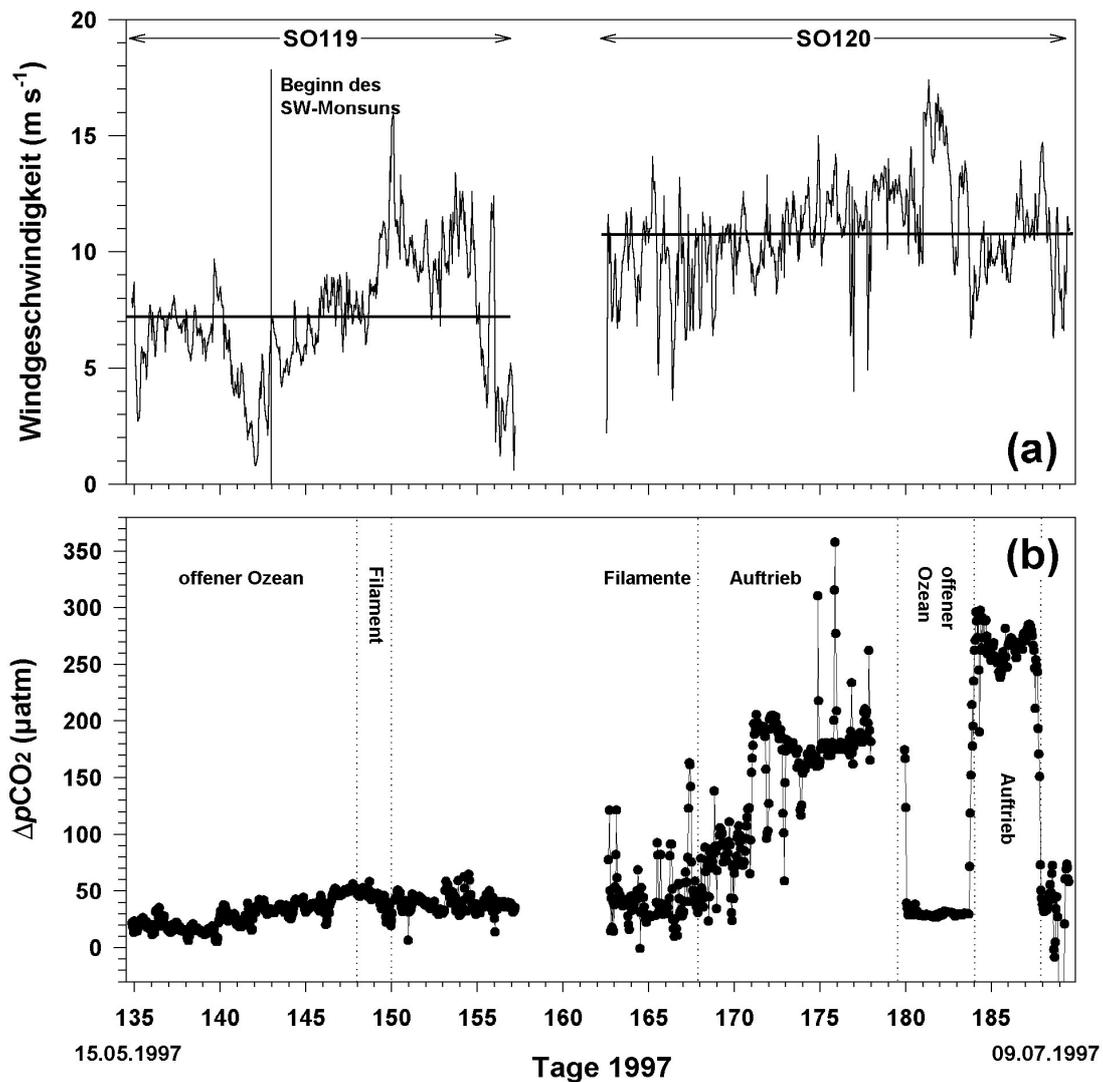


Abb. 6.2: SO119 und 120: (a) *In situ* Windgeschwindigkeiten (1 Std. Mittelwerte), monatlich gemittelte Windgeschwindigkeiten (horizontale Linien) und (b) $\Delta p\text{CO}_2$.

Windgeschwindigkeit und $\Delta p\text{CO}_2$ sind für den Untersuchungszeitraum in Abbildung 6.2 dargestellt. Während SO119 variiert die Windgeschwindigkeit (Abb. 6.2a) zwischen 1 und 16 m s⁻¹. Zu Beginn des SW-Monsuns hat die Windgeschwindigkeit über dem offenen Ozean von durchschnittlich 5 auf 11 m s⁻¹ zugenommen. Zum Ende von SO119 herrschen im Golf von Oman (Tage 154-157) schwache Winde von etwa 3 m s⁻¹ vor. Während SO120 wurden Windgeschwindigkeiten zwischen 7 und 14 m s⁻¹ in Küstennähe (Tage 163-179 und 184-189)

und $> 15 \text{ m s}^{-1}$ auf dem offenen Arabischen Meer (Tage 179-184) gemessen. Die über einen Monat gemittelten Werte betragen 7 m s^{-1} für SO119 und 10.8 m s^{-1} für SO120. Der $\Delta p\text{CO}_2$ (Abb. 6.2b) schwankt während SO119 zwischen 10 und $70 \mu\text{atm}$ und weist auf eine moderate CO₂-Übersättigung des Oberflächenwassers gegenüber der Atmosphäre hin. Die Werte von SO120 zeigen deutlich den Einfluß des Küstenauftriebs auf den $\Delta p\text{CO}_2$, der hier auf durchschnittlich $180 \mu\text{atm}$ (Tage 170-178) bzw. $270 \mu\text{atm}$ (Tage 184-187) ansteigt. Die höchsten $\Delta p\text{CO}_2$ -Werte in unmittelbarer Küstennähe betragen $360 \mu\text{atm}$. Im offenen Arabischen Meer (Tage 179-184) ändert sich der $\Delta p\text{CO}_2$ gegenüber SO119 nicht, die Werte liegen konstant bei $40 \mu\text{atm}$.

Die Abbildungen 6.3a-c zeigen die nach verschiedenen Methoden berechneten CO₂-Flüsse zwischen Ozeanoberfläche und Atmosphäre. Für die Y-Achsen wurde zum Vergleich der Ergebnisse eine einheitliche Skalierung gewählt. Die berechneten CO₂-Flüsse spiegeln die stärkere Windabhängigkeit der Methoden von WANNINKHOF (1992) und WANNINKHOF & MCGILLIS (1999) gegenüber der von LISS & MERLIVAT (1986) wider.

Insgesamt ist auch bei den CO₂-Flüssen der Unterschied zwischen SO119 und 120 deutlich zu erkennen. Die relativ niedrigen $\Delta p\text{CO}_2$ -Werte von SO119 führen zu einer moderaten CO₂-Abgabe an die Atmosphäre, die nach LISS & MERLIVAT (1986) $1\text{-}10 \text{ mmol m}^{-2}\text{Tag}^{-1}$, nach WANNINKHOF (1992) $3\text{-}18 \text{ mmol m}^{-2}\text{Tag}^{-1}$ und nach WANNINKHOF & MCGILLIS (1999) $2\text{-}25 \text{ mmol m}^{-2}\text{Tag}^{-1}$ beträgt. Demnach ist das Arabische Meer während SO119 eine moderate CO₂-Quelle für die Atmosphäre (vergl. Tab 1). Ein signifikanter Unterschied zwischen offenem Ozean und Auftriebsgebiet bezüglich des CO₂-Flusses in die Atmosphäre ist noch nicht zu erkennen. Die CO₂-Flüsse steigen während SO120 in der Küstenregion aufgrund der hohen $p\text{CO}_2$ -Differenzen nach WANNINKHOF (1992) stark auf durchschnittlich $60\text{-}80 \text{ mmol m}^{-2}\text{Tag}^{-1}$ an. Die Werte nach LISS & MERLIVAT (1986) betragen im Vergleich dazu etwa die Hälfte, während die Flüsse nach WANNINKHOF & MCGILLIS (1999) ca. $10 \text{ mmol m}^{-2}\text{Tag}^{-1}$ höher sind. Die höchsten CO₂-Flüsse ($> 150 \text{ mmol m}^{-2}\text{Tag}^{-1}$) in Verbindung mit den höchsten $\Delta p\text{CO}_2$ -Werten finden sich in unmittelbarer Küstennähe. Das offene Arabische Meer zeichnet sich im Juni und Juli gegenüber SO119 durch erhöhte CO₂-Flüsse in die Atmosphäre aus ($15 \text{ mmol m}^{-2}\text{Tag}^{-1}$ nach WANNINKHOF, 1992). Da - wie bereits erwähnt - der $\Delta p\text{CO}_2$ in diesem Teil des Arbeitsgebietes über den gesamten Untersuchungszeitraum relativ konstant geblieben ist, beruhen die erhöhten Flüsse hier ausschließlich auf den höheren Windgeschwindigkeiten.

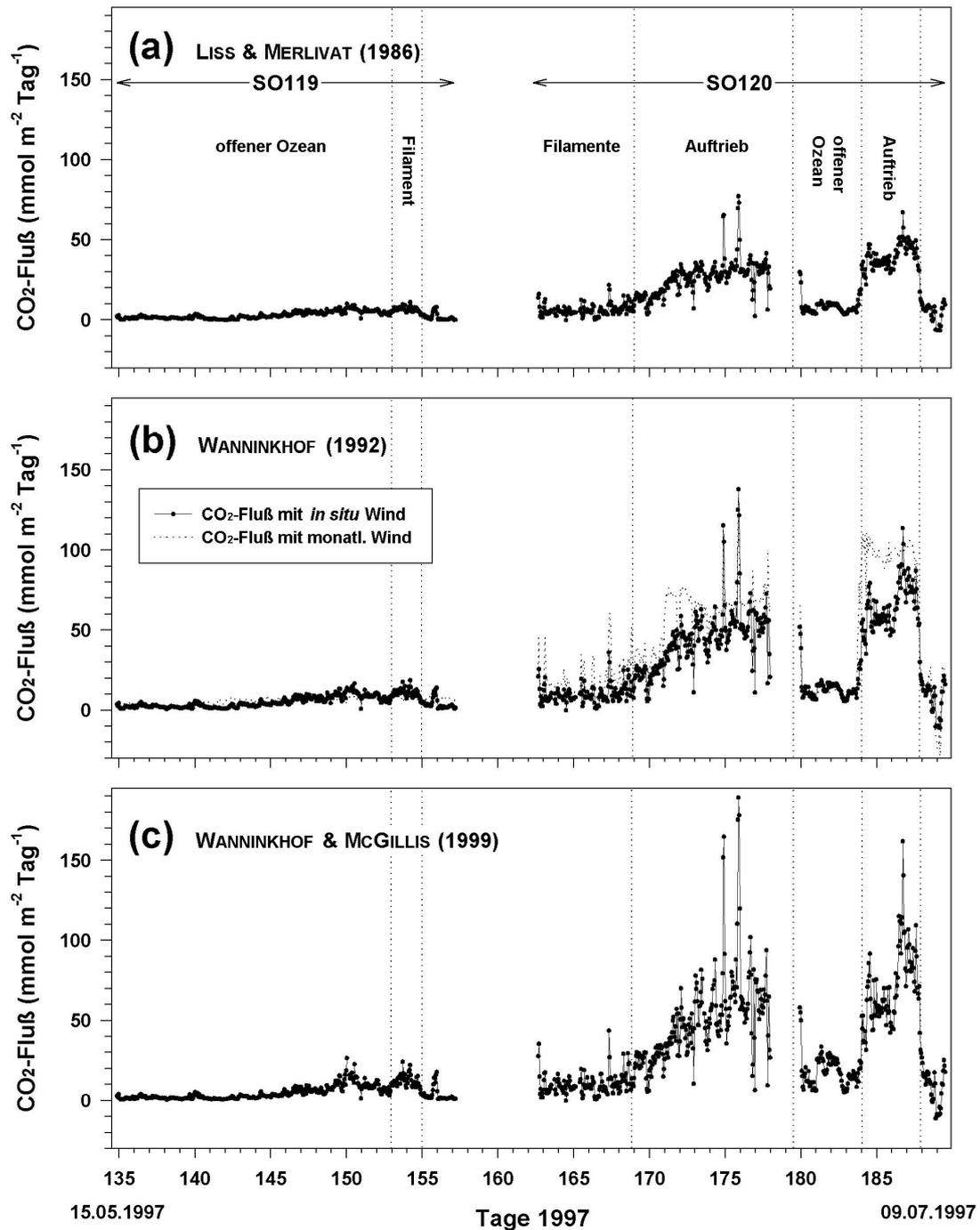


Abb. 6.3: SO119 und 120: CO₂-Fluß (1 Std. Mittelwerte) berechnet nach (a) LISS & MERLIVAT (1986), (b) WANNINKHOF (1992) mit *in situ* und langfristig gemittelten Winden und (c) WANNINKHOF & MCGILLIS (1999).

Die nach WANNINKHOF (1992) mit monatlich gemittelten Winddaten berechneten CO₂-Flüsse (Abb. 6.3b) sind für SO119 fast identisch mit den Flüssen, die sich aus *in situ* Winddaten ergeben. Die Daten von SO120 zeigen jedoch, daß insbesondere bei großen $p\text{CO}_2$ -Differenzen signifikante Unterschiede entstehen, wenn die *in situ* Windgeschwindigkeit stark vom Langzeitmittel abweicht. So können Berechnungen mit langfristig gemittelten Winddaten CO₂-Flüsse ergeben, die bis zu 30% höher sind als die mit *in situ* Daten berechneten (Tage

184-188). Diese Ergebnisse stimmen mit denen von WANNINKHOF (1992) überein und implizieren, daß in einem Seegebiet wie dem Arabischen Meer zur Zeit des SW-Monsuns, wo sowohl die Windgeschwindigkeit als auch der $\Delta p\text{CO}_2$ kurzzeitigen, aber signifikanten Schwankungen unterliegen, Berechnungen mit langfristig gemittelten Winden dazu tendieren, den CO₂-Fluß zwischen Ozean und Atmosphäre zu überschätzen. Aufgrund der nicht-linearen Beziehung zwischen Wind- und Transfergeschwindigkeit tragen höhere Windgeschwindigkeiten stärker zum Gasaustausch bei als mittlere und kleine. Andererseits birgt die Verwendung von *in situ* Winddaten die Gefahr, daß kurzfristige (Minuten bis Stunden) vom Mittel stark abweichende Windgeschwindigkeiten bei der CO₂-Flußberechnung überinterpretiert werden und somit zu einer Verfälschung der Ergebnisse führen. Daher sollten Abschätzungen der CO₂-Flüsse im Arabischen Meer über kurze Zeiträume (Monate) auf *in situ* Winden basieren, während langfristige Berechnungen (Jahre) mit langfristig gemittelten Windgeschwindigkeiten durchgeführt werden sollten. In Gebieten mit geringerer Variabilität dagegen scheint die sich Auswahl der Winddaten weniger stark auszuwirken. So stellte KÖRTZINGER (1995) bei Untersuchungen im Nordatlantik eine Abweichung von nur 10% zwischen mit *in situ* und langfristig gemittelten Winden berechneten Flüssen fest. Nach REHDER (1995) eignen sich über wenige Stunden gemittelte Windgeschwindigkeiten am besten für die Bestimmung des CO₂-Flusses.

Auf der Basis der gewonnenen Daten wurden die CO₂-Emissionen aus dem Arabischen Meer während der SW-Monsun-Saison 1997 (Mai, Juni, Juli und August) abgeschätzt. Um sowohl die räumliche als auch die zeitliche Datendichte zu verbessern, wurden für die Abschätzungen der CO₂-Emissionen zwei weitere Fahrten hinzugezogen (die Fahrt N1 aus dem US-WOCE Programm von August 1995 und die US-JGOFS Fahrt TTN#49 von Juli/August 1995, s. Abb. 6.4). Da der Vergleich von $\Delta p\text{CO}_2$ -Daten von Mai, Juni und Juli aus dem offenen Arabischen Meer keine signifikanten Veränderungen durch den SW-Monsun ergab, kann davon ausgegangen werden, daß die Daten der WOCE-Fahrt N1 für den gesamten dargestellten Zeitraum repräsentativ sind. Für das nördliche und zentrale Arabische Meer wurden für die Monate Juni und Juli die Daten der SO119-Fahrt verwendet. Um den Einfluß der Windgeschwindigkeit auf die Abschätzungen zu dokumentieren, erfolgte die Berechnung des CO₂-Flusses sowohl mit *in situ* Winddaten als auch mit einer monatlichen Windklimatologie aus dem Jahr 1997. Die über die Fläche des Arabischen Meeres unregelmäßig verteilten CO₂-Fluß Werte aller Fahrten wurden zwischen 5°-25°N und 45°-75°E horizontal auf ein 1°x1° Gitter interpoliert. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6.5 dargestellt.

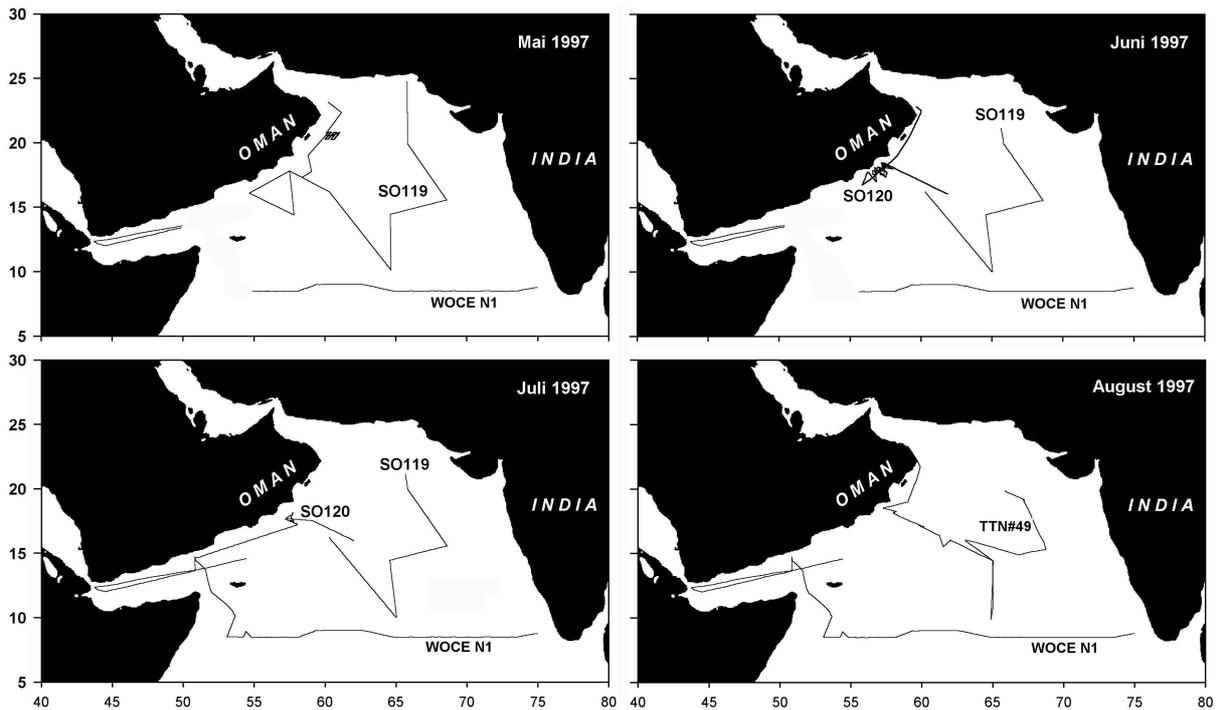


Abb. 6.4: Routen der für die Abschätzung der CO₂-Emissionen aus dem Arabischen Meer verwendeten Forschungsfahrten.

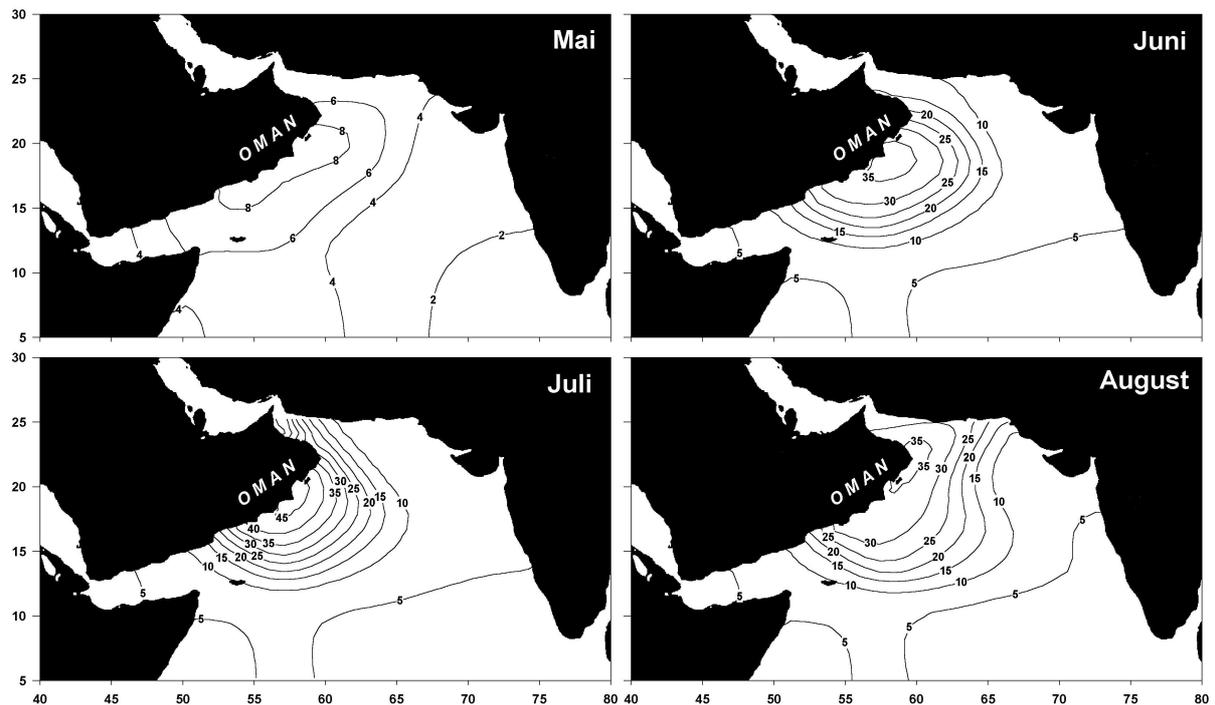


Abb. 6.5: CO₂-Fluß interpoliert auf die Fläche des Arabischen Meeres für die Monate Mai, Juni, Juli und August 1997. Berechnung des CO₂-Flusses nach WANNINKHOF (1992) mit *in situ* Winddaten. (Alle Angaben in mmol m⁻² Tag⁻¹).

Die zeitliche Entwicklung des Auftriebs vor der Küste Omans ist deutlich an einer Erhöhung des CO₂-Flusses von 8 mmol m⁻² Tag⁻¹ im Mai auf durchschnittlich 45 mmol m⁻² Tag⁻¹ im Juli zu erkennen. Man beachte, daß bei der Interpolation der Daten Maxima und Minima

geglättet wurden und die CO₂-Flüsse dementsprechend deutlich niedriger sind als die weiter oben beschriebenen Maximalwerte. Eine Ausdehnung der Isolinien in das zentrale Arabische Meer deutet an, daß es hier während der Monate Juni, Juli und August bedingt durch hohe Windgeschwindigkeiten im Bereich des Findlater-Jets ebenfalls zu einer erhöhten CO₂-Abgabe von 10 - 30 mmol m⁻² Tag⁻¹ an die Atmosphäre kommt. Das südliche Arabische Meer ist durch einheitlich niedrige CO₂-Flüsse in die Atmosphäre von 5 mmol m⁻² Tag⁻¹ gekennzeichnet. Da diese Region außerhalb des Einflußbereichs des SW-Monsuns liegt, ist keine signifikante Veränderung von Mai bis August zu verzeichnen.

Die interpolierten CO₂-Flüsse wurden mit der Fläche der zugehörigen 1°x1° Sektoren multipliziert und auf die Dauer des jeweiligen Monats hochgerechnet. Die Addition aller Sektoren ergibt schließlich die CO₂-Emissionen für die Gesamtfläche des Arabischen Meeres zwischen 5°-25°N und 45°-75°E (5.176 x 10⁶ km²). Die Berechnung der Fläche des Küstenauftriebs (0.233 x 10⁶ km²) erfolgte - der besseren Vergleichbarkeit mit früheren Veröffentlichungen halber - nach der Einteilung von BROCK (in SCOR, 1995). Erstmals wurden in der vorliegenden Abschätzung auch Filamente berücksichtigt. Da es sich bei diesen Auftriebserscheinungen sowohl in räumlicher als auch zeitlicher Hinsicht um hochvariable Strukturen handelt, konnte bislang allerdings lediglich eine grobe Abschätzung ihrer Gesamtfläche (0.07 x 10⁶ km²) aus Satellitenbildern erfolgen (LENDT et al., 1999).

Die Resultate (Tab. 1) bestätigen die Rolle des Arabischen Meeres als CO₂-Quelle für die Atmosphäre während des SW-Monsuns (SOMASUNDAR et al., 1990; GEORGE et al., 1994; KÖRTZINGER et al., 1997; GOYET et al., 1998 und SARMA et al., 1998). Demnach wurden im Arabischen Meer während des SW-Monsuns 1997 in Abhängigkeit der verwendeten Methode zur Bestimmung der Transfargeschwindigkeiten zwischen 38.7 und 91.0 Tg C in Form von CO₂ freigesetzt. Da in der einschlägigen Literatur meist die Berechnung nach WANNINKHOF (1992) Verwendung findet, wird im weiteren Verlauf der Diskussion nur auf die nach dieser Methode ermittelten Ergebnisse zurückgegriffen. Die Berechnung des CO₂-Flusses nach LISS & MERLIVAT (1986) ergibt die niedrigsten Werte (ca. 50% von den nach WANNINKHOF (1992) berechneten Daten). Die Methode von WANNINKHOF und MCGILLIS (1999) liefert dagegen ca. um das 1.5-fach erhöhte CO₂-Emissionen.

Der offene Ozean nimmt etwa 95 % der Gesamtfläche des Arabischen Meeres ein. Daher ist der Anteil des offenen Arabischen Meeres an den CO₂-Emissionen - trotz relativ geringer CO₂-Flußraten - mit ca. 56 Tg C am größten (83 %). Eine wichtige Rolle kommt hierbei der Windstärke zu. Obwohl der $\Delta p\text{CO}_2$ von Mai bis Juni im offenen Arabischen Meer nur um durchschnittlich 7 μatm angestiegen ist, kommt es infolge einer Erhöhung der Windgeschwindigkeit zur Verdopplung des CO₂-Flusses von ca. 4 auf 8.5 mmol m⁻² Tag⁻¹ und damit zu einem Anstieg der monatlichen Emissionen von 7.1 auf 14.8 Tg C. Der

beobachtete Anstieg des $\Delta p\text{CO}_2$ allein würde lediglich zu einer 40 %igen Erhöhung des CO₂-Flusses führen. Die Emissionen erreichen ihren Höhepunkt gleichermaßen als Folge einer Erhöhung der Windgeschwindigkeit und des $\Delta p\text{CO}_2$ im Juli und August (vergl. GOYET et al., 1998).

	Fläche	Ø Wind	Ø SST	Ø $\Delta p\text{CO}_2$	Ø Flux W92	Emissionen (Tg C)			
						W92	W92*	WM99	LM86
Mai 1997	(km ²)	(m s ⁻¹)	(°C)	(µatm)	(mmol m ⁻² T ⁻¹)				
offener Ozean	4.883.000	5.6	29.80	24.0	3.97	7.1	4.1	13.1	2.7
Auftrieb	223.000	6.4	27.87	42.8	6.48	0.7	0.3	0.8	0.4
Filamente	70.000			52.1	7,32	0.3	0.1	0.3	0.2
Juni 1997									
offener Ozean	4.883.000	9.4	28.35	29.9	8.50	14.8	13.5	19.7	8.7
Auftrieb	223.000	10.4	23.47	155.9	32.39	2.7	0.8	3.0	1.6
Filamente	70.000	12.8	26,47	101.2	35,0	1.0	0.8	1.1	0.6
Juli 1997									
offener Ozean	4.883.000	9.3	28.35	29.3	9.03	16.6	19.2	22.1	9.7
Auftrieb	223.000	10.1	23.79	259.7	38.64	3.2	2.3	3.4	2.0
Filamente	70.000	12.3	26,47	101.2	23,8	0.9	1.1	0.9	0.6
August 1997									
offener Ozean	4.883.000	9	27.45	38.4	9.60	17.8	19.1	24.0	10.3
Auftrieb	223.000	9.7	23.29	203.0	30.43	2.5	1.9	2.6	1.8
gesamt	5.176.000					67.6	63.2	91.0	38.6

Tab. 1: Durchschnittliche Windgeschwindigkeit, SST, $\Delta p\text{CO}_2$, CO₂-Flüsse und die daraus resultierenden CO₂-Emissionen aus dem Arabischen Meer für die Monate Mai, Juni, Juli und August 1997. Die angegebenen Flächen wurden nach der Einteilung von BROCK in SCOR (1995) berechnet. Die Abschätzungen der CO₂-Emissionen basieren auf W92 (WANNINKHOF, 1992 / *in situ* Wind), W92* (WANNINKHOF, 1992 / klimatologischer, monatlich gemittelter Wind), WM 99 (WANNINKHOF & MCGILLIS, 1999) und LM86 (LISS & MERLIVAT, 1986). Tg C = Terragramm Kohlenstoff (1 Tg = 10¹² g).

Der Auftrieb kalten, CO₂-reichen Wassers an der Küste Omans führt dort im Juni, Juli und August zu einem gegenüber dem Mai 3-4 fach erhöhten CO₂-Fluß. Die für Juni bis August berechneten Werte sind die höchsten im gesamten Arabischen Meer. Aufgrund seines relativ kleinen Anteils an der Gesamtfläche (ca. 3 %) ist der Beitrag des Auftriebsgebietes zum CO₂-Quelleneffekt mit insgesamt 9,1 Tg C für Mai bis August jedoch eher gering (13 %). Bei den Emissionsabschätzungen für Mai wurde berücksichtigt, daß der Auftrieb erst Mitte des Monats begonnen hat. Filamente (vergl. Kap. 5.3) tragen mit einer Gesamtfläche von 70.000 km² und einer Freisetzung von 2.2 Tg C während des Untersuchungszeitraums ca. 3 % zu den Gesamtemissionen von 70.6 Tg C bei. Es ist zu beachten, daß für August keine Informationen vorliegen, da nicht bekannt ist, ob auf der TTN#49 Fahrt Filamente beprobt wurden. Geht man davon aus, daß der Wert für diesen Monat etwa dem des Juli entspricht,

erhöht sich die CO₂-Freisetzung aus Filamenten während des SW-Monsuns auf ca. 3.1 Tg C (4.6% der Gesamtemissionen).

Die Verwendung von monatlich gemittelten klimatologischen Windfeldern zur Bestimmung des CO₂-Flusses zwischen Ozean und Atmosphäre (Tab. 1, W92*) reduziert die Gesamtemissionen um 7% auf 63.2 Tg C. Insbesondere im Auftriebsgebiet hat die Anwendung klimatologischer Winde signifikante Auswirkungen. Hier verringern sich die berechneten Werte insgesamt um fast 50%. Im Juni führt die Anwendung klimatologischer Winde sogar zu einer Reduzierung der berechneten CO₂-Freisetzung um 70% von 2.7 auf 0.8 Tg C. Offenbar werden bei klimatologischen Windfeldern kleinskalige Änderungen des CO₂-Flusses nicht erfaßt. Daher erscheint deren Verwendung zur Abschätzung von CO₂-Emissionen über wenige Monate in einem hochvariablen Seegebiet wie dem Arabischen Meer fragwürdig .

Diese Abschätzung stimmt gut mit der von KÖRTZINGER et al. (1997) von 62.2 Gt C für drei Monate überein. Die Angaben dieser Autoren basieren allerdings auf den Ergebnissen von nur einer Forschungsfahrt im Juli und August 1995, was aufgrund der in Tab. 1 dargestellten Änderungen innerhalb eines Monats zu Ungenauigkeiten führen kann. Da der CO₂-Fluß im offenen Arabischen Meer hauptsächlich durch die Windgeschwindigkeit angetrieben wird (s.o.), können relativ geringe interanuelle Änderungen der Monsun-Intensität zu signifikanten Änderungen der CO₂-Freisetzung führen. So geben KÖRTZINGER et al. (1997) für den offenen Ozean CO₂-Emissionen von 36.6 Tg C an. Dieser - im Vergleich zu dieser Arbeit (56.3 Tg C) - niedrigere Wert beruht offensichtlich auf einer im Durchschnitt deutlich geringeren Windgeschwindigkeit im Jahr 1995 von 7.5 m s⁻¹.

SARMA et al. (1998) schätzten die jährlichen Emissionen für ein 1.6 x 10⁶ km² großes Arbeitsgebiet - das entspricht ca. einem Viertel der Fläche des Arabischen Meeres - auf 45 Tg C. Rechnet man den Wert auf die gesamte Fläche des Arabischen Meeres hoch, ist er mit den Ergebnissen dieser Arbeit vergleichbar. GEORGE et al. (1994) und SOMASUNDAR et al. (1990) geben eine jährliche CO₂-Freisetzung aus dem Arabischen Meer von 79 Tg C bzw. 74 Tg C an. Demnach würden ca. 85% der jährlichen Emissionen während des SW-Monsuns stattfinden. GEORGE et al. (1994) konnten allerdings nicht auf SW-Monsun-Daten zurückgreifen und unterschätzten demzufolge vermutlich die CO₂-Freisetzung in die Atmosphäre. Zudem wurden von GEORGE et al. (1994) und SARMA et al. (1998) aus pH-Wert und DIC berechnete pCO₂-Daten verwendet, die laut den Autoren eine Genauigkeit von ±4 µatm haben. Allein diese Varianz führt zu Ungenauigkeiten der Emissions-Abschätzungen von ±12 Tg C.

GOYET et al. (1998) geben für das nordwestliche Arabische Meer ($1.27 \times 10^6 \text{ km}^2$) Emissionen von 7 Tg C im Jahr 1995 an. Aus der Hochrechnung dieses Wertes auf die Fläche des gesamten Arabischen Meeres ergibt sich mit 34 Gt C pro Jahr der mit Abstand niedrigste Wert für die jährliche CO₂-Freisetzung. Eine Ursache hierfür könnte die angewendete Methode der Dateninterpolation sein. GOYET et al (1998) berechneten, um einen kompletten Jahresgang abdecken zu können, monatliche $\Delta p\text{CO}_2$ Mittelwerte aus der gemessenen Korrelation des $p\text{CO}_2$ mit der SST. Die hierfür verwendeten SST-Daten waren über ein $2.5 \times 2.5^\circ$ Gitter interpoliert. Nach den Autoren ist diese Art der Berechnung mit großen Unsicherheiten behaftet.

Studie	verwendete Fläche	CO ₂ -Emissionen	Zeitraum
	(km ²)	(Tg C)	
Somasundar et al., 1990	6.23×10^6	74.0 Tg C	1 Jahr
George et al., 1994	6.23×10^6	79.0 Tg C	1 Jahr
Körtzinger et al., 1997	6.89×10^6	62.2 Tg C	3 Monate
Sarma et al., 1998	1.60×10^6	45.0 Tg C	1 Jahr
Goyet et al., 1998	1.27×10^6	7.0 Tg C	1 Jahr
diese Arbeit	5.18×10^6	63-68 Tg C	4 Monate

Tab. 2: Vergleich verschiedener Arbeiten über die CO₂-Emissionen aus dem Arabischen Meer.

Für das offene Arabische Meer ergibt sich während der Monate Juni, Juli und August 1997 ein mittlerer CO₂-Fluß von $9 \text{ mmol m}^{-2} \text{ Tag}^{-1}$. Der Wert entspricht dem 1.6 fachen Betrag des mittleren CO₂-Flusses aus dem äquatorialen Pazifik ($5.5 \text{ mmol m}^{-2} \text{ Tag}^{-1}$; FEELY et al, 1997). Der äquatoriale Pazifik gilt mit 350-790 Tg C als die weltweit größte ozeanische CO₂-Quelle (TANS et al., 1990, TAKAHASHI et al., 1997). Die hier präsentierten Emissionen sind aufgrund der wesentlich kleineren Fläche des Arabischen Meeres zwar etwa um den Faktor 10 geringer als im äquatorialen Pazifik, sie unterstreichen aber, daß Prozesse wie der CO₂-Austausch zwischen Ozean und Atmosphäre im Arabischen Meer in ihrer maximalen Ausprägung beobachtet werden können.

Die dargestellten Ergebnisse vermitteln zudem einen Eindruck von der Unsicherheit der CO₂-Flußberechnungen. So führt allein die auf den Fahrten SO119 und SO120 erzielte Genauigkeit der $p\text{CO}_2$ -Messungen von $\pm 2 \mu\text{atm}$ zu einem Fehler der Emissionsabschätzungen von $\pm 6 \text{ Tg C}$. Die Verwendung verschiedener Winddaten führte in dieser Untersuchung zu Ungenauigkeiten von 4.4 Tg C (7%). Die größte Fehlerquelle bei der Berechnung des CO₂-Flusses zwischen Ozean und Atmosphäre bildet allerdings die Windabhängigkeit der Transfargeschwindigkeit. Nach FEELY et al. (1997) beträgt der durch die Verwendung verschiedener Ansätze zur Bestimmung der Transfargeschwindigkeit

verursachte Fehler allein $\pm 60\%$, was in dieser Arbeit bestätigt werden konnte. In den letzten Jahren hat sich in der Literatur weitgehend die Bestimmung nach WANNINKHOF (1992) etabliert. Die Beziehungen von LISS & MERLIVAT (1986) basieren auf Daten, die im Windtunnel und auf einem See gewonnen wurden. Da diese Bedingungen bezüglich der Rauigkeit der Wasseroberfläche und Gasblasenbildung nicht ohne weiteres auf den offenen Ozean übertragbar sind, müssen die nach dieser Methode berechneten Transfargeschwindigkeiten und damit auch der CO₂-Fluß generell niedrig sein (REHDER, 1995). Weiterhin ist der nach LISS & MERLIVAT (1986) berechnete CO₂-Austausch nicht in Einklang mit Abschätzungen des CO₂-Flusses aus dem globalen ¹⁴C-Inventar zu bringen (ETCHETO & MERLIVAT, 1989), sondern weicht im Gegensatz zu der Methode von WANNINKHOF (1992) um den Faktor 1.4 bis 2.1 davon ab (BOUTIN & ETCHETO, 1997). Zunehmend findet aber auch die neue aus Kovarianz-Flußmessungen abgeleitete kubische Beziehung zwischen Wind- und Transfargeschwindigkeit von WANNINKHOF & MCGILLIS (1999) Anwendung. SIGNORINI et al. (2000) modellierten in einer 30 jährigen Zeitserie die saisonale und interanuelle Variabilität des CO₂-Flusses an der Station PAPA im Pazifik. Ihre Ergebnisse ließen sich am besten mit der Methode von WANNINKHOF & MCGILLIS (1999) nachvollziehen. SCHNEIDER et al. (1999) verfolgten einen anderen Lösungsansatz und leiteten aus einem CO₂-Budget der Ostsee ebenfalls eine kubische Beziehung zwischen Wind- und Transferkoeffizienten ab. Die exakte Bestimmung der Transfargeschwindigkeit bleibt eine der großen Herausforderungen der Wissenschaft und erst die genaue Kenntnis vom Einfluß des Windes wird zuverlässige Abschätzungen des CO₂-Austausches zwischen Ozean und Atmosphäre zulassen.

7. Biogeochemische Prozesse im Auftriebsgebiet

Auftriebsgebiete sind aufgrund der hohen Verfügbarkeit an Nährstoffen in der Deckschicht als Regionen erhöhter Primärproduktion bekannt (z.B. NAIR et al., 1989; BROCK et al., 1991; BRINK et al., 1998). Obwohl Auftriebsgebiete nur 1% der Gesamtfläche des Weltozeans ausmachen (RYTHER, 1969), schätzen BRINK et al. (1995) ihren Anteil an der globalen ozeanischen neuen Produktion auf 80-90%. Dabei können Primärproduzenten, indem sie der Deckschicht bei der Photosynthese CO₂ entziehen, den auftriebsinduzierten CO₂-Emissionen entgegen wirken.

In diesem Kapitel erfolgt die Beschreibung der biogeochemischen Prozesse in einem Wasserkörper von dem Zeitpunkt, an dem er im Auftriebsgebiet die Oberfläche erreicht, bis zu seinem Eintritt in das offene Arabische Meer, wo er sich mit dem umgebenden Wasser mischt. Die biogeochemische Charakterisierung des Auftriebswasserkörpers erfolgt anhand von SST-, DIC- und Nährstoffdaten entlang eines Oberflächenschnittes (Abb. 7.1, A-B) von SO120 unter Berücksichtigung der Strömungsgeschwindigkeit und der initialen Auftriebskonzentrationen von CO₂ und Nährstoffen.

7.1 Bestimmung von $\Delta\text{DIC}_{\text{BIO}}$

Wie in Kapitel 5.1.2 und 5.2 diskutiert, kommt es in der Küstenregion Omans durch den Transport des CO₂-reichen Wassers an die Oberfläche zunächst zu einem signifikanten Anstieg von $p\text{CO}_2$ und DIC. Durch den Ekman-Transport wird das Wasser in das offene Arabische Meer abgelenkt. Während dieses Transportes sinkt der CO₂-Gehalt des Auftriebswassers kontinuierlich (Abb. 7.1) sowohl durch die CO₂-Freisetzung in die Atmosphäre als auch durch den CO₂-Entzug durch Primärproduktion. Beide Prozesse schwächen sich mit Entfernung von der Küste bzw. der Verweildauer des Auftriebswassers an der Oberfläche ab, weil 1. durch fortwährende CO₂-Emissionen die $p\text{CO}_2$ -Differenz und damit der CO₂-Fluß zwischen Deckschicht und Atmosphäre kleiner wird und 2. die Primärproduktion aufgrund des Nährstoffverbrauchs abnimmt. Unter der Voraussetzung, daß diese beiden Prozesse die wesentlichen Steuerfaktoren des CO₂-Gehaltes im Auftriebswasser sind, kann die daraus resultierende Abnahme des DIC wie folgt berechnet werden:

$$\Delta\text{DIC}_{\text{TOT}} = \Delta\text{DIC}_{\text{FLUX}} + \Delta\text{DIC}_{\text{BIO}} \quad (7.1)$$

wobei $\Delta\text{DIC}_{\text{TOT}}$ die Gesamtänderung des DIC, $\Delta\text{DIC}_{\text{BIO}}$ die Änderung des DIC durch biologische Prozesse (Photosynthese - Remineralisierung = Netto-Primärproduktion) und $\Delta\text{DIC}_{\text{FLUX}}$ Änderungen des DIC durch die CO_2 -Abgabe an die Atmosphäre repräsentieren.

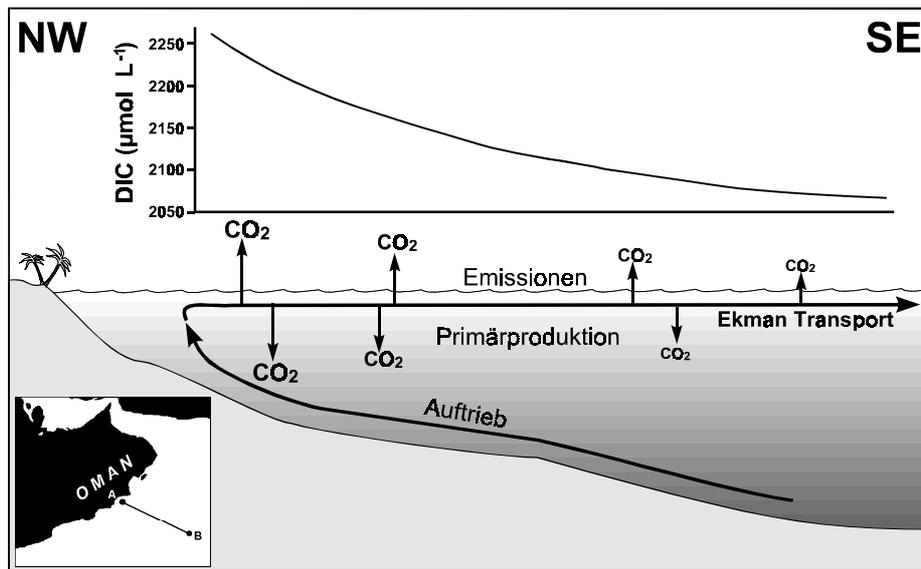


Abb. 7.1: Schematische Darstellung der Prozesse, die den DIC im Auftriebswasser während des Transportes in das offene Arabische Meer reduzieren und geographische Lage des Oberflächenchnittes A-B von SO120.

Die Abschätzung des Anteils biologischer Prozesse an der Gesamtänderung des DIC im Auftriebswasser während des Transportes in das offene Arabische Meer erfordert die Bestimmung folgender Größen:

- Ursprungstiefe des Auftriebs
- Initialer DIC-Wert des Auftriebswassers zur Quantifizierung der Gesamtänderung des DIC
- Transportgeschwindigkeit des Auftriebswasser in das offene Arabische Meer
- DIC-Verlust durch CO_2 -Abgabe an die Atmosphäre ($=\Delta\text{DIC}_{\text{FLUX}}$)

Zur Bestimmung der Ursprungstiefe des Auftriebs wurden CTD-Profile des Salzgehaltes verwendet. Der Salzgehalt wurde gewählt, weil er sich im Gegensatz zur Wassertemperatur konservativ verhält. Während des Transportes des Auftriebswassers an die Oberfläche kommt es bereits zu einer Erwärmung, die bei Verwendung der Temperatur zu einer Unterschätzung der Auftriebstiefe führen könnte. Abb. 7.2a zeigt den Vergleich des Mittelwertes von Salzprofilen aus der Küstenregion vor Beginn des Auftriebs mit Profilen, die während des Auftriebs gemessen wurden. Der Schnittpunkt der Profile bei 130 m repräsentiert die Auftriebstiefe und ist vergleichbar mit der von MORRISON et al. (1998) abgeschätzten Maximaltiefe von 150 m. Im fortgeschrittenen SW-Monsun (August bis

September) können nach Brock et al. (1992) maximale Auftriebstiefen von 200-400 m erreicht werden.

Aus der Tiefenverteilung des DIC im Auftriebsgebiet wurde eine quadratische Funktion abgeleitet, mit der DIC in jeder Tiefe zwischen 40 und 150 m berechnet werden kann:

$$\text{DIC} = P \times 3.9473 + P^2 \times -0.01045 + 1872.3 \quad (7.2)$$

P repräsentiert den Druck in dBar. Demnach beträgt der DIC für eine Auftriebstiefe von 130 m $2209 \mu\text{mol kg}^{-1}$. Dieser "initiale Auftriebs-DIC" entspricht den höchsten gemessenen DIC-Konzentrationen im Auftriebsgebiet und belegt damit die Annahme, daß auf SO120 in unmittelbarer Küstennähe frisches, noch unbeeinflußtes Auftriebswasser angetroffen wurde (vergl. Kap. 5.1.2).

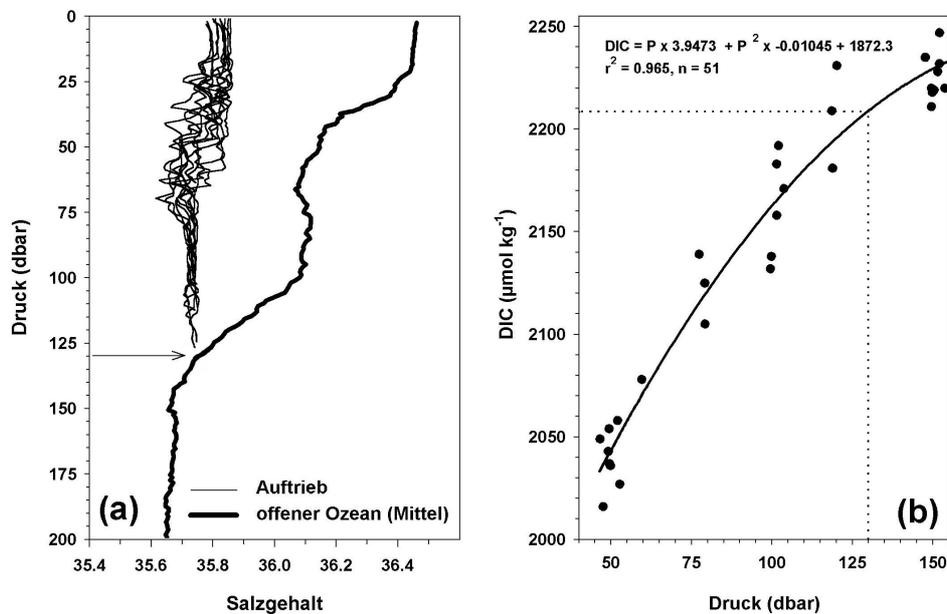


Abb. 7.2: Bestimmung von (a) Auftriebstiefe und (b) Auftriebs-DIC anhand von CTD-Proben der Fahrt SO120.

Die Berechnung der täglichen DIC-Änderung im Auftriebswasser erfordert weiterhin die Bestimmung der Geschwindigkeit, mit der das Wasser vom Auftriebsgebiet in das offene Arabische Meer befördert wird. Der beschriebene Oberflächenschnitt der Fahrt SO120 von der Küste in den offenen Ozean (Abb. 7.3) beinhaltet eine Hin- (A-B) und eine Rückfahrt (B-C).

Beim Vergleich der SST beider Schnitte wird das Vorrücken der Auftriebsfront - markiert durch einen rapiden Anstieg der Temperatur von 23 auf 29°C - deutlich: Innerhalb der 76 Stunden, die zwischen beiden Schnitten liegen, bewegt sich das Auftriebswasser 38 km in Richtung offenes Arabisches Meer. Die daraus abgeleitete Strömungsgeschwindigkeit von

12 km Tag⁻¹ ist ca. 30% niedriger als die von KEEN et al. (1997) angegebene, liegt aber in Übereinstimmung den Ergebnissen des Hamburger 3D-Zirkulationsmodells HOPE (DRIJFHOUT et al, 1996, MAIER-REIMER, pers. comm.). Da nur auf Transekt 1 (A-B) DIC-Proben gemessen wurden, beschränken sich alle folgenden Berechnungen auf diesen Oberflächenschnitt.

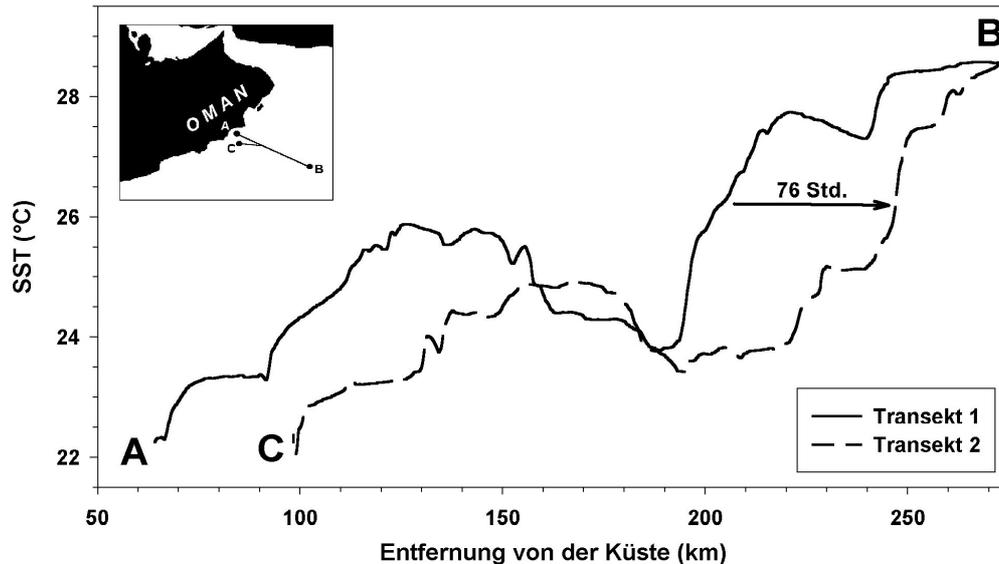


Abb. 7.3: Vergleich zweier SST Oberflächenschnitte von SO120. Zwischen Transekt 1 (A-B) und Transekt 2 (B-C) liegen 76 Stunden.

Die Kenntnis der Strömungsgeschwindigkeit ermöglicht - bei gegebenem Auftriebsursprung - für jeden Punkt des Transektes die Verweildauer des Auftriebswassers an der Oberfläche zu bestimmen. Unter Einbeziehung der Verweildauer und der initialen DIC-Auftriebskonzentration können dann die zeitlichen Änderungen des DIC durch CO₂-Austausch und biologischen CO₂-Entzug nach Gleichung 7.1 berechnet werden. Dazu wurde der DIC über 12 km gemittelt, was bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 12 km Tag⁻¹ einem Tag Verweildauer entspricht. Somit geben die 12 km-Mittelwerte des DIC das Tagesmittel wieder, und die Differenz zwischen zwei Tagesmitteln entspricht der täglichen DIC-Änderung im Auftriebswasser (Abb. 7.4a).

Da alle im folgenden dargestellten Konzentrationsänderungen des DIC volumenbezogen sind, erfolgte die Konvertierung der gemessenen DIC-Werte des Oberflächenschnittes von DIC in (μmol kg⁻¹) zu DIC in (μmol L⁻¹). Ein Filament, das zwischen km 105 und km 155 gekreuzt wurde und an niedrigen Temperaturen von 24-25°C (Abb. 7.4b) zu erkennen ist, mußte von den Berechnungen ausgeschlossen werden, da die erhöhten DIC-

Konzentrationen in diesem Bereich die Bilanzierung des DIC-Verlustes stören würden. Statt dessen wurden die 12 km Mittelwerte des DIC in diesem Bereich interpoliert.

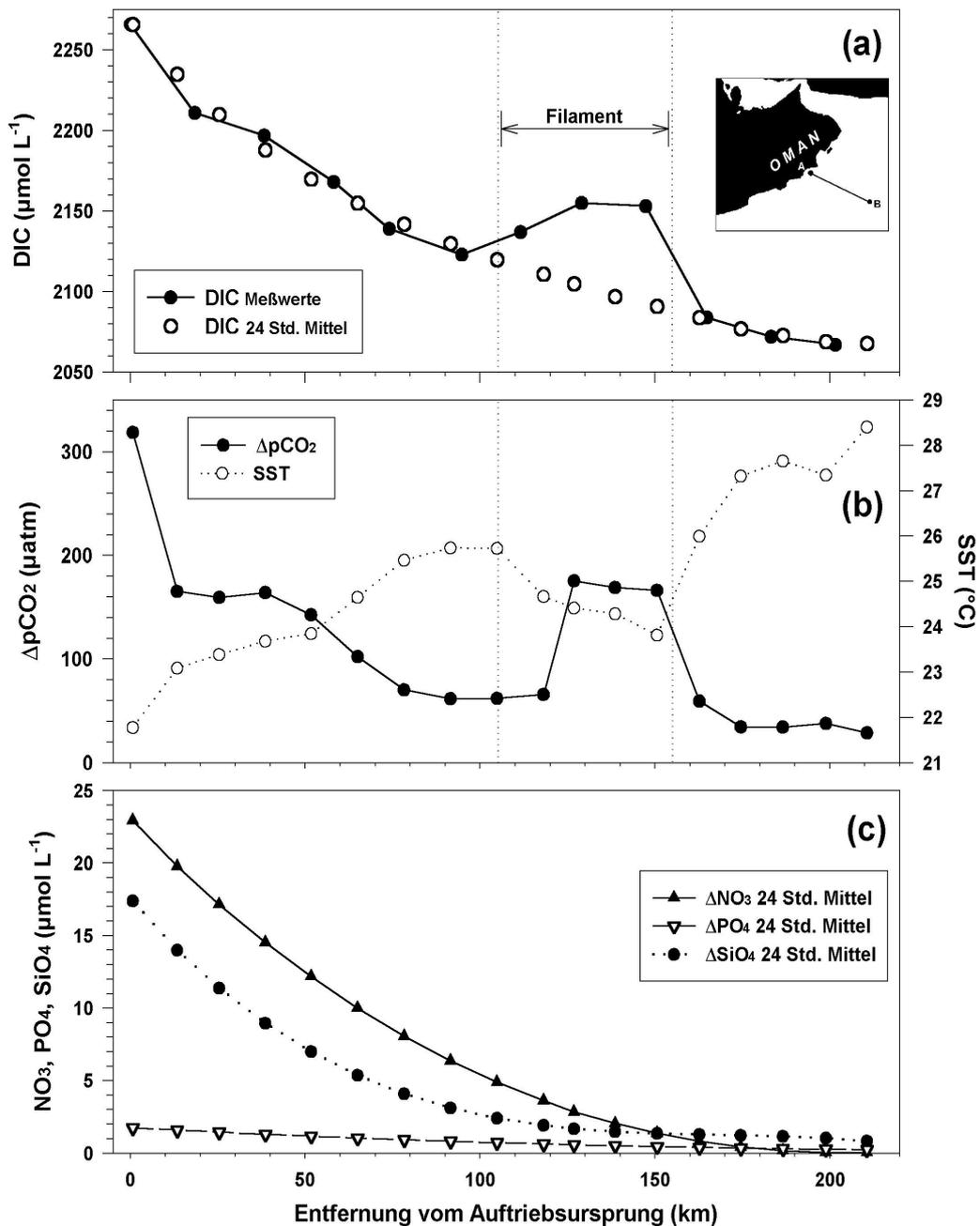


Abb. 7.4: (a) Vergleich der gemessenen DIC-Werte mit den berechneten 24-Stunden-Mittelwerten (b) SST und $\Delta p\text{CO}_2$ 24-Stunden-Mittelwerte und (c) 24-Stunden-Mittelwerte der Nährstoffkonzentrationen (NO_3 , PO_4 , SiO_4) auf einem Oberflächenschnitt von SO120.

Für den 210 km langen Transport des Auftriebswassers von der Küste bis in das offene Arabische Meer ergibt sich aus der Strömungsgeschwindigkeit von 12 km Tag^{-1} eine Dauer von 18 Tagen. Dabei kommt es insgesamt zu einer Abnahme des DIC um $200 \mu\text{mol L}^{-1}$ von

2270 auf 2070 $\mu\text{mol L}^{-1}$ (Abb. 7.4a). Der $\Delta p\text{CO}_2$ (Abb. 7.4b) korreliert negativ mit der Wassertemperatur und ist auftriebsbedingt nahe der Küste mit 320 μatm am höchsten und nimmt mit fortwährender CO_2 -Abgabe an die Atmosphäre während des Transports auf 40 μatm ab. Die, basierend auf der Strömungsgeschwindigkeit, über 12 km bzw. 24 Stunden gemittelten Nährstoffe (Abb. 7.4c) weisen im Küstenbereich stark erhöhte, initiale Auftriebskonzentrationen auf ($\text{NO}_3 = 23$, $\text{PO}_4 = 2$, $\text{SiO}_4 = 17.5 \mu\text{mol L}^{-1}$) und nehmen ebenfalls mit zunehmender Entfernung von der Küste rapide ab.

Um den Anteil der CO_2 -Entgasung ($\Delta\text{DIC}_{\text{FLUX}}$) am gesamten DIC-Verlust ($\Delta\text{DIC}_{\text{TOT}}$) zu ermitteln, wurden zunächst 24-Stunden-Mittelwerte des nach WANNINKHOF (1992) berechneten CO_2 -Flusses in $\text{mmol m}^{-2}\text{Tag}^{-1}$ gebildet. Die Integration der CO_2 -Fluß-Werte über die Deckschichttiefe ergibt CO_2 -Konzentrationen in ($\mu\text{mol L}^{-1}$) bzw. den Anteil der CO_2 -Entgasung an der täglichen Gesamtänderung des DIC ($\Delta\text{DIC}_{\text{FLUX}}$). Gemäß Gleichung 7.1 ergibt sich dann $\Delta\text{DIC}_{\text{BIO}}$ aus der Differenz von $\Delta\text{DIC}_{\text{TOT}}$ und $\Delta\text{DIC}_{\text{FLUX}}$. Für das Auftriebsgebiet wurde aus CTD-Profilen von SO120 eine mittlere Deckschichttiefe von <10 m abgeleitet (Abb. 7.2a, vergl. BROCK et al., 1992, SELLMER, 1999); für das offene Arabische Meer wurde mit einer maximalen Tiefe von 60 m gerechnet (Abb. 5.1a, 5.2a, vergl. BANSE, 1987). Die tägliche Änderung der Stoffkonzentrationen ergibt sich aus der Differenz zwischen dem jeweiligen Tagesmittel und dem des Vortages.

7.2 Biologischer Entzug von CO_2 und Nährstoffen im Auftriebsgebiet

Die Ergebnisse der in Kapitel 7.2 beschriebenen Berechnungen sind in Tabelle 2 und in Abbildung 7.5a und b zusammengefaßt. Insgesamt werden dem Auftriebswasser auf dem 17 Tage dauernden, 210 km langen Transport 2322 mmol m^{-2} ($197 \mu\text{mol L}^{-1}$) DIC entzogen. Gemäß der großen $p\text{CO}_2$ -Differenz zwischen Ozean und Atmosphäre (Abb. 7.4b) und der daraus resultierenden hohen CO_2 -Flüsse in die Atmosphäre ist $\Delta\text{DIC}_{\text{FLUX}}$ (Abb. 7.5a) in der Küstenregion mit 71 $\text{mmol m}^{-2}\text{Tag}^{-1}$ am größten. Mit fortschreitender Entgasung während des Transportes des Auftriebswassers in den offenen Ozean wird $\Delta p\text{CO}_2$ kleiner, und dementsprechend nimmt auch $\Delta\text{DIC}_{\text{FLUX}}$ konstant ab. Auf dem gesamten Transportweg werden 437 mmol m^{-2} DIC in Form von CO_2 an die Atmosphäre abgegeben.

Der CO_2 -Verbrauch durch Netto-Primärproduktion ist mit 1885 mmol m^{-2} ($155.6 \mu\text{mol L}^{-1}$) mehr als viermal so hoch wie $\Delta\text{DIC}_{\text{FLUX}}$ und unterstreicht die wichtige Rolle der Primärproduktion für den CO_2 -Entzug aus der Deckschicht. Aufgrund der erhöhten Nährstoff-Verfügbarkeit (Abb. 7.4c) ist die Netto-Primärproduktion nahe der Küste am intensivsten, was durch die hohe CO_2 -Aufnahme von 213.4 $\text{mmol m}^{-2}\text{Tag}^{-1}$ ($21.3 \mu\text{mol L}^{-1}$) sowie den hohen Nährstoffentzug von 32.5 $\text{mmol m}^{-2}\text{Tag}^{-1}$ ($3.3 \mu\text{mol L}^{-1}$) Nitrat, 32.5 $\text{mmol m}^{-2}\text{Tag}^{-1}$

(0.2 $\mu\text{mol L}^{-1}$) Phosphat und 34.9 $\text{mmol m}^{-2}\text{Tag}^{-1}$ (3.5 $\mu\text{mol L}^{-1}$) Silikat (Abb. 7.5b) reflektiert wird. Mit zunehmendem Verbrauch an Nährstoffen auf dem Weg in das offene Arabische Meer wird die Primärproduktion, insbesondere nach der vollständigen Aufzehrung von Nitrat nach etwa 15 Tagen, limitiert. Dementsprechend verringert sich $\Delta\text{DIC}_{\text{Bio}}$ hier auf 40 $\text{mmol m}^{-2}\text{Tag}^{-1}$.

Aus Abb. 7.5b geht hervor, daß insbesondere in der Küstenregion signifikante Mengen an Silikat entzogen werden. Die Phytoplanktongemeinschaft ist hier offenbar von Diatomeen dominiert. Bereits frühere Untersuchungen in verschiedenen Auftriebsgebieten haben gezeigt, daß Diatomeen typische Auftriebsspezies sind (z.B. KREY, 1973; ESTRADA & BLASCO, 1985; YOUNG & KINDLE, 1994; SMITH et al., 1998, LATASA & BIDIGARE, 1998).

Transport (Tage)	Entfernung (km)	$\Delta\text{DIC}_{\text{TOT}}$ ($\text{mmol m}^{-2} \text{d}^{-1}$)	$\Delta\text{DIC}_{\text{FLUX}}$ ($\text{mmol m}^{-2} \text{d}^{-1}$)	$\Delta\text{DIC}_{\text{Bio}}$ ($\text{mmol m}^{-2} \text{d}^{-1}$)	ΔNO_3 ($\text{mmol m}^{-2} \text{d}^{-1}$)	ΔPO_4 ($\text{mmol m}^{-2} \text{d}^{-1}$)	ΔSiO_4 ($\text{mmol m}^{-2} \text{d}^{-1}$)
0	0	0	0	0	0	0	0
1	13.4	284.2	70.8	213.4	32.5	1.6	34.9
2	25.4	247.1	59.5	187.6	26.9	1.4	26.8
3	38.6	229.2	51.6	177.6	26.9	1.4	24.8
4	51.7	184.7	42.1	142.6	24.0	1.3	20.1
5	65.0	157.9	37.7	120.2	22.3	1.3	16.7
6	78.3	135	33.2	101.8	19.8	1.2	13.1
7	91.6	117.9	28.8	89.1	17.4	1.1	9.9
8	104.9	105.3	24.3	81	15.2	1.0	7.2
9	118.2	96.1	19.9	76.2	13.0	0.9	5.0
10	126.9	65.5	15.5	50	8.8	0.7	2.7
11	138.6	94.7	13.2	81.5	11.3	0.9	2.8
12	150.6	103.9	11	92.9	12.0	1.1	2.2
13	162.7	137.6	9.4	128.2	11.1	1.1	1.5
14	174.6	138.1	7.9	130.2	9.2	1.1	1.3
15	186.6	107.3	3.9	103.4	6.5	1.1	1.2
16	198.9	74.6	5.1	69.5	3.1	0.9	1.2
17	210.6	43.3	3.2	40.1	0.0	0.7	1.1
gesamt		2322.4	437.1	1885.3	260.0	18.9	172.6

Tab. 3: Tägliche Abnahme des DIC, insgesamt ($\Delta\text{DIC}_{\text{TOT}}$), durch CO_2 -Entgasung ($\Delta\text{DIC}_{\text{FLUX}}$) und durch Netto-Primärproduktion ($\Delta\text{DIC}_{\text{Bio}}$) und tägliche Änderung der Nährstoffkonzentrationen im Auftriebswasser während des Transportes in das offene Arabische Meer.

Das vorhandene Silikat wird im Gegensatz zu Nitrat und Phosphat innerhalb der ersten 10 Tage stark reduziert. Obwohl auch in den folgenden Tagen noch 2 $\mu\text{mol L}^{-1}$ Silikat in der Deckschicht vorhanden sind, wird nicht weiter konsumiert (Abb. 7.5b). Nach DUGDALE et al. (1995) ist die "Halbsättigungskonstante" für die Silikataufnahme bei küstennah vorkommenden Diatomeen-Spezies hoch, d.h. selbst bei Verfügbarkeit kann kein Silikat mehr aufgenommen werden. Bei Untersuchungen in Norwegischen Fjorden konnte festgestellt werden, daß bei Silikatkonzentrationen unterhalb 2 $\mu\text{mol L}^{-1}$ keine

Diatomeenblüten möglich sind (EGGE & ASKNES, 1992). Dieser Wert kann durch die in dieser Arbeit beschriebenen Beobachtungen bestätigt werden.

Ein weiterer Beleg für eine Diatomeenblüte sind die Aufbauverhältnisse von Kohlenstoff, Stickstoff, Phosphor und Silizium (Abb. 7.6). Die dargestellten DIC-Werte wurden um den Verlust durch den CO_2 -Austausch korrigiert (DIC^*), so daß die verbleibenden Änderungen biologisch bedingt sind. Während der ersten vier Tage des Transportes betragen $\Delta\text{C}/\Delta\text{N}$ und $\Delta\text{C}/\Delta\text{P}$ 6.2 bzw. 105.1 (Abb. 7.6a,b) und geben damit nahezu das klassische Redfield-Verhältnis für marines Phytoplankton wieder ($\text{C}/\text{N}/\text{P} = 106/16/1$, REDFIELD et al., 1963).

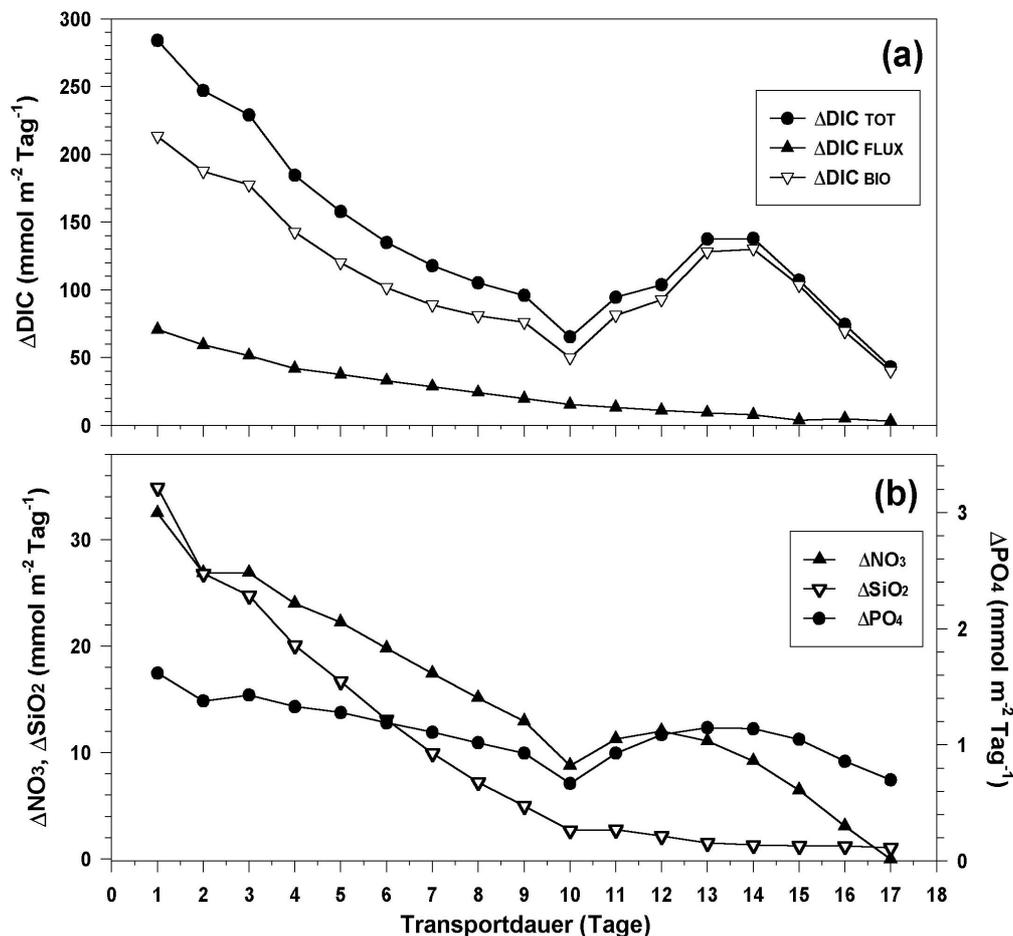


Abb. 7.5: Tägliche Abnahme von (a) DIC, gesamt ($\Delta\text{DIC}_{\text{TOT}}$), durch CO_2 -Entgasung ($\Delta\text{DIC}_{\text{FLUX}}$) und durch Netto-Primärproduktion ($\Delta\text{DIC}_{\text{BIO}}$) und (b) Abnahme der Nährstoffkonzentrationen im Auftriebswasser während des Transportes in das offene Arabische Meer.

Die $\Delta\text{C}/\Delta\text{Si}$ - und $\Delta\text{N}/\Delta\text{Si}$ -Aufbauverhältnisse für die ersten vier Tage betragen 5.4 bzw. 0.9 (Abb. 7.6c,d). Insbesondere das $\Delta\text{N}/\Delta\text{Si}$ -Verhältnis von nahe 1 ist ein klarer Indikator für eine reine Diatomeenblüte bei ausreichender Nährstoffzufuhr (BRZEZINSKI, 1985; WILKERSON & DUGDALE, 1996). Dabei werden dem Oberflächenwasser innerhalb der ersten vier Tage ca. 75% des vorhandenen Silikats entzogen, was schließlich zur limitierenden Wirkung dieses

Nährstoffes führt. Die daraus resultierende Abschwächung der Diatomeenblüte nach den ersten vier Tagen wird durch höhere $\Delta C/\Delta Si$ - und $\Delta N/\Delta Si$ -Verhältnisse von 18 bzw. 2.8 reflektiert (Abb. 7.6c,d). Diatomeen bilden ihre Sporen innerhalb sehr kurzer Zeiträume, danach kann es innerhalb weniger Tage zum abrupten Ende ihrer Blüten kommen (HUTCHINGS et al., 1995). Im Gegensatz zu den ersten vier Tagen, in denen das $\Delta C/\Delta P$ -Verhältnis dem Redfield-Verhältnis entspricht, sinkt $\Delta C/\Delta P$ während der Tage 10-17 auf 77.2. Das kann als weiterer Beleg für eine Änderung der Phytoplanktonzusammensetzung angesehen werden. Dabei kommt es - offenbar zu Beginn einer Blüte anderer Primärproduzenten - zur erhöhten Aufnahme von Phosphat. Bereits frühere Studien haben gezeigt, daß gerade zu Beginn von Phytoplanktonblüten unter der Voraussetzung, daß ausreichend Nährstoffe vorhanden sind, diese im "Übermaß" ("luxury consumption") aufgenommen werden können (DROOP, 1973, DROOP, 1974; THOMAS et al., 1999). Dabei kann Primärproduktion CO_2 und Nährstoffe in einem Verhältnis entziehen, das stark vom Redfield-Verhältnis abweicht.

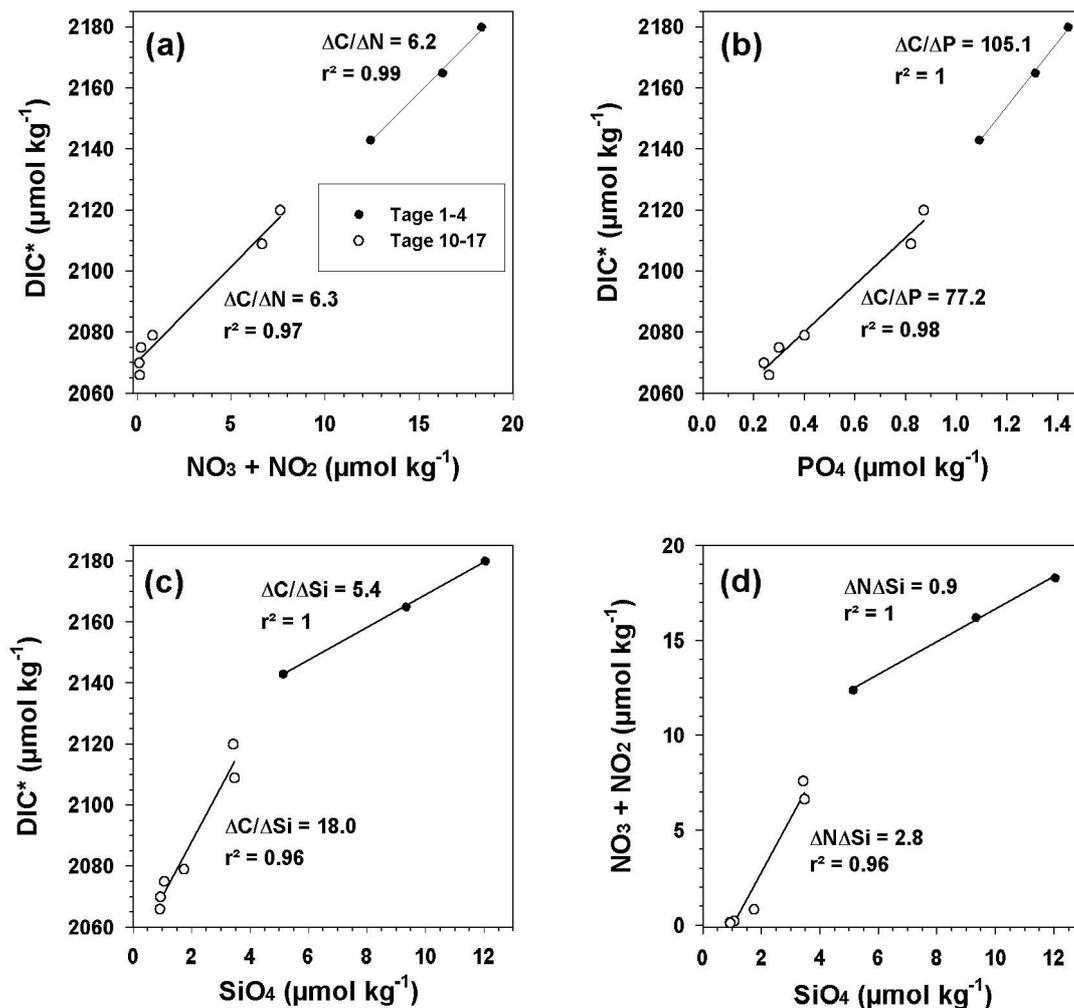


Abb. 7.6: Aufbauverhältnisse von Kohlenstoff, Stickstoff, Phosphor und Silikat. DIC* repräsentiert den um den CO_2 -Austausch korrigierten DIC, der rein biologisch bedingte Änderungen aufweist.

Demnach könnte es nach 10 Tagen zum Ende der Diatomeenblüte und zum Wechsel zu einer von Dinoflagellaten dominierten Phytoplanktongemeinschaft gekommen sein. Da Dinoflagellaten empfindlich gegen Turbulenzen sind, bevorzugen sie stratifiziertes Wasser und sind damit ein Indikator für "reiferes" (älteres) Auftriebswasser (GARRISON et al., 1998; LATASA und BIDIGARE, 1998). Eine Änderung der Phytoplanktonzusammensetzung könnte auch den vorübergehend relativ geringen DIC- und NO_3 -Entzug am 10. Tag (Abb. 7.5b) erklären.

Der weitere Entzug von Kohlenstoff und Phosphat auch nach der Erschöpfung von Nitrat während der Tage 15-17 (Abb. 7.5a,b, Abb. 7.6a,b) ließe außerdem auf die Aktivität von Cyanobakterien schließen. Diese Organismen können der Deckschicht und auch unter Nitrat-limitierten Bedingungen weiter Kohlenstoff und Phosphor entziehen, wobei sie den in der Luft vorhandenen Stickstoff aufnehmen. Im oligotrophen offenen Arabischen Meer sind sie aufgrund der permanenten Nitrat-Armut die dominierenden Primärproduzenten (BURKHILL et al., 1993; JOCHEM et al., 1993; POLLEHNE et al., 1993a). Der Wechsel einer von Diatomeen dominierten Phytoplanktongemeinschaft zu einer überwiegend von Dinoflagellaten und Cyanobakterien geprägten Artenzusammensetzung wurde bereits in Inkubationsversuchen von HUTCHINS & BRULAND (1998) nachgewiesen.

Der Anteil von Coccolithophoriden am Phytoplankton-Gesamtbestand scheint dagegen während des Untersuchungszeitraumes gering zu sein. Die für Coccolithophoridenblüten typische Erhöhung des $p\text{CO}_2$ konnte während des Untersuchungszeitraums nicht beobachtet werden.

Aus dem täglichen biologischen DIC-Entzug (Abb. 7.5a) lassen sich durch Multiplikation mit der Molmasse von CO_2 (12.011 g) unter Berücksichtigung der Deckschichttiefe Netto-Primärproduktionsraten (NPP) herleiten (Abb. 7.7). Die tägliche Netto-Primärproduktion in den ersten Tagen des Transportes beträgt 2.6 bis 2.2 gC m^{-2} und zeigt damit gute Übereinstimmung mit dem von OWENS et al. (1993) ermittelten Wert für das Auftriebsgebiet ($>2.5 \text{ gC m}^{-2} \text{ Tag}^{-1}$). Mit zunehmender Transportdauer nehmen die Netto-Primärproduktionsraten ab und erreichen schließlich am 17. Tag mit $0.5 \text{ gC m}^{-2} \text{ Tag}^{-1}$ einen für das offene Arabische Meer typischen Wert (OWENS et al., 1993). Der bereits diskutierte Wechsel in der Phytoplanktonzusammensetzung drückt sich in einer vorübergehend niedrigen Produktionsrate von $0.6 \text{ gC m}^{-2} \text{ Tag}^{-1}$ am 10. Tag aus. Der nachfolgende Anstieg impliziert, daß zu diesem Zeitpunkt durch erhöhte Remineralisierung Nährstoffe freigesetzt werden, die sofort die regenerierte Produktion antreiben. Die berechneten Primärproduktionsraten werden durch eine äußerst gute Übereinstimmung mit den gemessenen Chlorophyll-A-Daten bestätigt. Folglich können Primärproduktionsraten in

Auftriebsgebieten unter Kenntnis bestimmter Faktoren (Transportgeschwindigkeit, initialer Auftriebs-DIC, Größe des CO₂-Flusses) relativ genau abgeleitet werden.

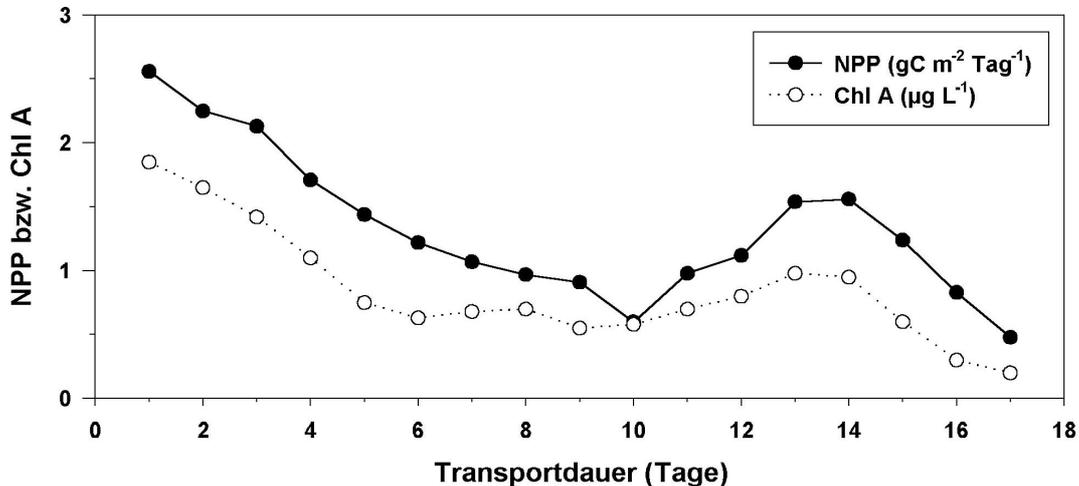


Abb. 7.7: Tägliche Netto-Primärproduktionsraten (NPP) im Auftriebswasser angegeben in Gramm Kohlenstoff pro m² in Abhängigkeit von der Transportdauer. Zum Vergleich wurden die gemessenen Chlorophyll A Konzentrationen mit aufgetragen.

Die mittlere Netto-Primärproduktion während der Untersuchungen beträgt 1.39 gC m⁻² Tag⁻¹. Rechnet man diesen Wert auf die gesamte Fläche des Auftriebsgebietes (223000 km²) hoch, ergibt sich eine tägliche Produktionsrate von 0.31 Tg C. Für eine dreieinhalbmonatige SW-Monsun-Saison (Mitte Mai bis Ende August) betrüge die Netto-Primärproduktion im Auftriebsgebiet demzufolge 33 Tg C. Damit wäre die Kohlenstoff-Fixierung durch Primärproduktion etwa dreimal so hoch wie die CO₂-Emissionen im gleichen Zeitraum.

Anhand von CZCS (Coastal Zone Colour Scanner) Satellitendaten konnte nachgewiesen werden, daß es während des SW-Monsuns nicht nur in der Küstenregion, sondern auch im zentralen Arabischen Meer zu ausgedehnten Phytoplanktonblüten kommt (BANSE & McCLAIN, 1986; BROCK & McCLAIN, 1992; BANSE, 1994). Der Nährstoff Phosphat liegt auch küstenfern noch in ausreichenden Mengen vor, um dort Primärproduktion zu ermöglichen. So werden nach MAIER-REIMER (in Vorber.) im zentralen Arabischen Meer lokal bis zu 98% des erforderlichen Phosphats durch den Küstenauftrieb geliefert. Im Gegensatz dazu ist Nitrat bereits 15 Tage nach dem Transport des Auftriebswassers an die Oberfläche vollständig durch Primärproduktion verbraucht. Folglich können die Auftriebsgebiete als direkte Nitratquelle für Phytoplanktonblüten im Arabischen Meer ausgeschlossen werden. Vielmehr ist anzunehmen, daß im offenen Arabischen Meer durch die Vertiefung der Deckschicht während des SW-Monsuns Nitrat in die euphotische Zone eingetragen wird. Außerdem kann Nitrat durch Remineralisierung organischen Materials in älterem

Auftriebswasser freigesetzt werden und damit die regenerierte Produktion antreiben. Eine weitere Möglichkeit der Primärproduktion unter Nitrat-limitierten Verhältnissen ist die Aufnahme von Stickstoff aus der Luft durch Cyanobakterien. Diese Organismen machen im offenen Arabischen Meer einen Großteil der Primärproduktion aus. So können Cyanobakterien der Art *Synechococcus* hier einen Anteil von 45% am gesamten partikulären organischen Kohlenstoff erzeugen (BURKHILL et al., 1993).

7.3 Ein Gedankenexperiment

Um die Auswirkungen der Primärproduktion auf den $p\text{CO}_2$ und damit auch den CO_2 -Fluß zwischen Auftriebswasser und Atmosphäre zu verdeutlichen, wird ein Szenario konstruiert, in dem kein biologischer CO_2 -Entzug stattfindet. Dazu wurde der biologisch entzogene DIC auf den gemessenen DIC aufgeschlagen, so daß ein Wert (DIC_{oB}) entsteht, der einen DIC ohne biologischen CO_2 -Entzug repräsentiert:

$$\text{DIC}_{\text{oB}} = \text{DIC}_{\text{mess}} + \Delta\text{DIC}_{\text{BIO}} \quad (7.3)$$

wobei DIC_{mess} der aus den Meßwerten über 24 Stunden gemittelte DIC ist. Aus DIC_{oB} und gemessener TA wurde dann der $p\text{CO}_2_{\text{oB}}$ nach LEWIS & WALLACE (1998) berechnet. Der $p\text{CO}_2_{\text{oB}}$ dient seinerseits als Grundlage einer neuen Abschätzung des CO_2 -Flusses (CO_2 -Fluß_{oB}) nach WANNINKHOF (1992) für das oben genannte Szenario.

Ein Vergleich dieser Ergebnisse mit den gemessenen Werten bzw. dem daraus berechneten CO_2 -Fluß ist in Abb. 7.8a,b dargestellt. Dabei ergibt sich die $p\text{CO}_2$ -Absenkung durch Primärproduktion aus der Differenz zwischen dem gemessenen $p\text{CO}_2$ und dem biologisch unbeeinflussten $p\text{CO}_2$ ($p\text{CO}_2_{\text{oB}}$). Verglichen mit dem $p\text{CO}_2$ ist der $p\text{CO}_2_{\text{oB}}$ um ca. 210 μatm erhöht, d.h. um diesen Betrag wird der $p\text{CO}_2$ auf dem Weg des Auftriebswassers in das offene Arabische Meer durch Primärproduktion insgesamt reduziert. Die stärkste $p\text{CO}_2$ -Absenkung findet wie beim DIC (vergl. Abb. 7.5a) erwartungsgemäß nahe der Küste (Tage 1-6) statt, wo die Primärproduktion am intensivsten ist. Die Linien von $p\text{CO}_2$ und $p\text{CO}_2_{\text{oB}}$ verlaufen danach nahezu parallel. Der CO_2 -Fluß (Abb. 7.8b) zeigt - seiner Abhängigkeit vom $\Delta p\text{CO}_2$ entsprechend - einen ähnlichen Verlauf. Die Differenz zwischen dem aus $p\text{CO}_2_{\text{oB}}$ berechneten und dem auf $p\text{CO}_2$ -Meßwerten basierenden CO_2 -Fluß wird in Küstennähe durch erhöhten biologischen CO_2 -Entzug schnell größer und bleibt danach relativ konstant. Der CO_2 -Fluß wäre im Auftriebsgebiet ohne biologische Aktivität im Durchschnitt 4.5 fach erhöht. Ein Szenario ohne Primärproduktion hätte hier also eine Erhöhung der CO_2 -Emissionen von 9.1 auf 41 Tg C zur Folge. Da das Auftriebswasser, wäre es biologisch unbeeinflusst, das

offene Arabische Meer mit einem höheren $p\text{CO}_2$ erreichen würde, würden auch hier die CO_2 -Flüsse ansteigen.

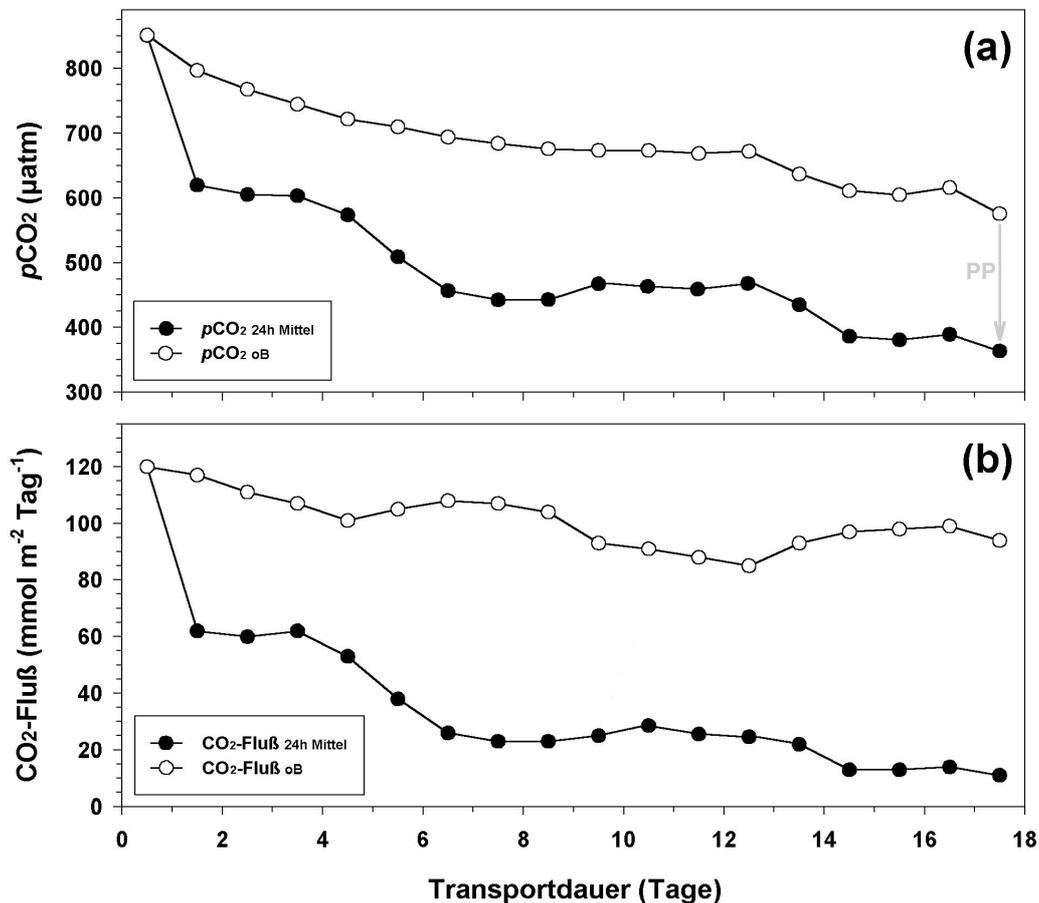


Abb. 7.8: (a) Vergleich der über 24 Stunden gemittelten $p\text{CO}_2$ -Messwerte mit berechneten Werten ohne CO_2 -Entzug durch Biologie ($p\text{CO}_2$ oB). Die $p\text{CO}_2$ -Absenkung durch Primärproduktion (grauer Pfeil) ergibt sich aus der Differenz zwischen $p\text{CO}_2$ und $p\text{CO}_2$ oB. (b) Die sich daraus ergebenden CO_2 -Flüsse, wobei der CO_2 -Fluß oB mit $p\text{CO}_2$ oB berechnet wurde.

Diese Ergebnisse zeigen, daß das Maß der CO_2 -Emissionen im Arabischen Meer hauptsächlich durch zwei Faktoren bestimmt wird:

Die Stärke des SW-Monsuns, die ihrerseits die Auftriebstiefe beeinflusst und damit die an die Oberfläche transportierten CO_2 -Konzentrationen steuert.

Die Netto-Primärproduktion, die in Auftriebsgebieten durch den Eintrag von Nährstoffen intensiviert wird und den CO_2 -Emissionen durch Entzug von CO_2 in hohem Maße entgegenwirken kann.

Demzufolge können bereits relativ geringe Änderungen der Monsun-Intensität und insbesondere der biologischen Produktivität im Arabischen Meer zu signifikanten Variationen des CO₂-Flusses zwischen Ozean und Atmosphäre führen.

8. Zusammenfassung

Die Ozeane haben als größtes Reservoir des aktuellen Kohlenstoffkreislaufs einen erheblichen Anteil an der Steuerung des atmosphärischen CO₂-Gehaltes und damit großen Einfluß auf das Klima der Erde. Daher erfordern Voraussagen über die langfristige Entwicklung des Klimas Informationen über den CO₂-Austausch zwischen Ozean und Atmosphäre sowie das Verständnis der daran beteiligten Prozesse. Durch die Pufferkapazität des marinen Karbonatsystems kann Ozeanwasser wesentlich mehr CO₂ aufnehmen als nicht dissoziierende Gase wie Sauerstoff und Stickstoff. In den Tiefenwasserbildungsgebieten wird CO₂ in die Tiefe exportiert (Löslichkeitspumpe) und der Atmosphäre längerfristig entzogen. Daneben erfolgt der Export von CO₂ in die Tiefsee durch biologische Prozesse. Phytoplankton nimmt bei der lichtabhängigen Photosynthese gelöstes CO₂ und Nährstoffe auf und bildet daraus partikuläre organische Substanz. Ein Teil des organischen Materials sinkt in die Tiefe und wird dort wieder remineralisiert (biologische Pumpe). Das CO₂-reiche Tiefenwasser wird infolge der ozeanischen Zirkulation in die Auftriebsregionen befördert und wieder an die Oberfläche transportiert. Die damit verbundene Erwärmung des Wassers führt zur CO₂-Abgabe an die Atmosphäre.

Diese Prozesse können im Arabischen Meer in ihrer maximalen Ausbildung studiert und auf den globalen Kohlenstoffkreislauf angewendet werden. Während des SW-Monsuns kommt es entlang der Arabischen Halbinsel zur Ausbildung einer starken nordostwärts gerichteten Meeresströmung. Die Wassermassen werden durch das Zusammenwirken von Corioliskraft und Küstenmorphologie vor der Küste Omans in das offene Arabische Meer abgelenkt und durch CO₂-reiches Wasser aus größeren Tiefen ersetzt. Dieser Vorgang führt dort zu erhöhten CO₂-Flüssen in die Atmosphäre. Ein Schwerpunkt dieser Arbeit ist daher die Quantifizierung der CO₂-Emissionen aus dem Arabischen Meer während einer SW-Monsun Saison. Im Auftriebsgebiet vor Oman werden aber auch Nährstoffe in die euphotische Zone eingetragen, die eine intensive Primärproduktion ermöglichen. Der zweite Schwerpunkt dieser Studie beschäftigt sich mit der Frage, inwieweit die erhöhte Primärproduktion den auftriebsbedingten Emissionen durch CO₂-Entzug entgegen wirken kann.

Die Untersuchungen im Arabischen Meer von Mai bis Juli 1997 zeigten, daß das Oberflächenwasser in dieser Region mit mittleren $p\text{CO}_2$ -Differenzen zwischen Ozean und Atmosphäre von 30 μatm generell leicht CO₂-übersättigt ist. Der Auftrieb von CO₂-reichem Wasser vor der Küste Omans führt zu einer starken CO₂-Übersättigung. Der $\Delta p\text{CO}_2$ beträgt hier bereits einen Monat nach Beginn des SW-Monsuns bis zu 155 μatm und steigt im

folgenden Monat sogar auf durchschnittlich $260 \mu\text{atm}$. Die aus $\Delta p\text{CO}_2$ und Windgeschwindigkeit berechneten CO_2 -Flüsse in die Atmosphäre betragen für das offene Arabische Meer im Mai $4 \text{ mmol m}^{-2} \text{ Tag}^{-1}$ und verdoppeln sich aufgrund erhöhter Windgeschwindigkeiten in den Folgemonaten. Der beginnende Küstenauftrieb wird im Mai durch eine leicht erhöhte CO_2 -Abgabe an die Atmosphäre von $6.5 \text{ mmol m}^{-2} \text{ Tag}^{-1}$ angezeigt. In den darauffolgenden Wochen intensiviert sich der CO_2 -Fluß aus der Auftriebsregion kontinuierlich und erreicht im Juli mit $39 \text{ mmol m}^{-2} \text{ Tag}^{-1}$ seinen Höhepunkt.

Durch Projektion der berechneten CO_2 -Flüsse auf ein $1^\circ \times 1^\circ$ Gitter lassen sich die CO_2 -Emissionen aus dem gesamten Arabischen Meer für eine SW-Monsun-Saison abschätzen. Demnach wurden zwischen Mai und August 1997 insgesamt etwa 63 Tg C in Form von CO_2 an die Atmosphäre abgegeben. Damit ist das Arabische Meer eine Quelle für atmosphärisches CO_2 . Den Großteil der Emissionen erzeugt, trotz relativ geringer CO_2 -Flüsse, das offene Arabische Meer aufgrund seiner großen Fläche. Wegen ihres kleinen Anteils an der Gesamtfläche tragen die Auftriebsgebiete, obwohl sie die höchsten CO_2 -Flüsse aufweisen, nur 13% (9.1 Tg C) zum Quelleneffekt bei. Verglichen mit dem äquatorialen Pazifik, der als weltweit größte CO_2 -Quelle gilt, sind die Emissionen aus dem Arabischen Meer um den Faktor 10 geringer. Global gesehen spielt das Arabische Meer als CO_2 -Quelle damit eher eine untergeordnete Rolle.

Um Informationen darüber zu erhalten, inwieweit die intensivierte Primärproduktion den CO_2 -Emissionen aus dem Auftriebsgebiet entgegenwirken, wurde eine Methode entwickelt, mit der die biologische CO_2 -Fixierung anhand von DIC-Werten abgeschätzt werden kann. Dazu wurden zunächst die initialen Auftriebskonzentrationen von DIC und Nährstoffen bestimmt, die unter Berücksichtigung der Strömungsgeschwindigkeit eine Beschreibung der biogeochemischen Änderungen in einem Auftriebswasserkörper während seines Transportes vom Auftriebsursprung in den offenen Ozean zuläßt.

Während des Transportes in das offene Arabische Meer werden dem Auftriebswasser in 17 Tagen insgesamt 2322 mmol m^{-2} ($200 \mu\text{mol L}^{-1}$) DIC entzogen. 437 mmol m^{-2} ($42 \mu\text{mol L}^{-1}$) DIC werden an die Atmosphäre abgegeben und 1885 mmol m^{-2} ($156 \mu\text{mol L}^{-1}$) durch Primärproduktion entzogen, wobei die biologische CO_2 -Fixierung nahe der Küste mit $213 \text{ mmol m}^{-2} \text{ Tag}^{-1}$ aufgrund erhöhter Nährstoff-Verfügbarkeit gegenüber dem offenen Ozean etwa um das Zehnfache erhöht ist. Dabei wird der Nährstoff Nitrat vollständig verbraucht und demzufolge nicht in das offene Arabische Meer exportiert, während Phosphat noch in meßbaren Konzentrationen vorliegt. Das Aufnahmeverhältnis von Nitrat und Silikat beträgt in der Auftriebsregion nahezu 1, was ein deutlicher Indikator für eine durch

Diatomeen dominierte Phytoplanktongemeinschaft ist. Dabei werden Kohlenstoff, Stickstoff und Phosphor im Redfield-Verhältnis aufgenommen. Nach ca. 10 Tagen zeigt ein Anstieg von $\Delta N/\Delta Si$ auf 2.8 einen Wechsel in der Phytoplanktonzusammensetzung an. Die aus dem CO_2 -Verbrauch hergeleiteten Netto-Primärproduktionsraten betragen im Auftriebsgebiet $2.6 \text{ mg C m}^{-2} \text{ Tag}^{-1}$ und im offenen Arabischen Meer $0.5 \text{ mg C m}^{-2} \text{ Tag}^{-1}$ und stimmen damit gut mit früheren Untersuchungen überein.

Berechnet man den pCO_2 und den CO_2 -Fluß zwischen Ozean und Atmosphäre für ein Szenario ohne Biologie, wird klar, in welchem Ausmaß die Primärproduktion die CO_2 -Emissionen aus dem Auftriebsgebiet kontrolliert: Die Emissionen für eine SW-Monsun-Saison würden ohne biologischen CO_2 -Entzug um das 4.5 fache von 9.1 auf 41 Tg C ansteigen.

Literaturverzeichnis

- ALMGREN, T., D. DYRSSEN & S. FONSELIUS (1983). Determination of alkalinity and total carbonate. In *Methods of seawater analysis*, Hrsg.: K. Grasshoff, M. Ehrhardt & K. Kremling, Verlag Chemie, Weinheim: 99ff.
- ANDERSON, L.A. (1995). On the hydrogen and oxygen content of marine phytoplankton. *Deep-Sea Res.* 42: 1675-1680.
- ARNONE, R.A., R.W. GOULD, J. KINDLE, P. MARTINOLICH, K. BRINK & C. LEE (1998). Remote sensing of coastal upwelling and filaments off the coast of Oman. *Oceanogr.* 11 : 33
- ASHER, W., L.M. KARLE, B.J. HIGGINS, P.J. FARLEY, E.C. MONAHAN & I.S. LEIFER (1996). The influence of bubble plumes on air-seawater gas transfer velocities. *J. Geophys. Res.* 101: 12027-12041.
- ASHER, W. & R. WANNINKHOF (1998a). The effect of bubble-mediated gas transfer on purposeful dual gaseous-tracer experiments. *J. Geophys. Res.* 103: 10555-10560.
- ASHER, W. & R. WANNINKHOF (1998b). Transient tracers and air-sea gas transfer. *J. Geophys. Res.* 103 C8: 15939-15958.
- BANSE, K. & C.R. MCCLAIN (1986). Winter blooms of phytoplankton in the Arabian Sea as observed by the Coastal Zone Color Scanner. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 34: 201-211.
- BANSE, K. (1987). Seasonality of the phytoplankton chlorophyll in the central and northern Arabian Sea. *Deep Sea Res.* 34: 713-723.
- BANSE, K. (1991). Issues related to vertical flux in the Arabian Sea. In *U.S. JGOFS Arabian Sea Process Study, U.S. Planning Report No. 13* (Hrsg.: S.L. Smith, K. Banse, J.K. Cochran, L.A. Codispoti, H.W. Ducklow, M.E. Luther, D.B. Olson, W.L. Prell, N. Surgi, J.C. Swallow & K. Wishner). Woods Hole Oceanographic Institution, Woods Hole, Massachusetts: 108-118.
- BANSE, K. (1994). Uptake of inorganic carbon and nitrate by marine plankton and the Redfield ratio. *Global Biogeochem. Cycles* 8: 81-84.
- BARBER, R.T. & W.O. SMITH (1981). The role of circulation, sinking and vertical migration in physical sorting of phytoplankton in the upwelling center at 15°S. In *Coastal Upwelling* (Hrsg.: F.A. Richards) Amer. Geophys. Union: 366-371.
- BARNOLA, J.M., D. RAYNAUD, Y.S. KOROTKEVIC & C. LORIS (1987). Vostock ice core provides 1600.00-year record of atmospheric CO₂. *Nature* 329: 408-414.
- BATES, R.G. & C.H. CULBERSON (1977). Hydrogen ions and the thermodynamic state of marine systems. In *Marine science: The fate of fossil fuel CO₂ in the oceans*, Vol. 6 (Hrsg.: N.R. Andersen & A. Malahoff). New York, London, Plenum Press: 45-61.
- BATES, N.R., A.F. MICHAELS & A.H. KNAP (1996). Seasonal and interannual variability of oceanic carbon dioxide species at the U.S. JGOFS Bermuda Atlantic Time-series Study (BATS) site. *Deep-Sea Res.* 43: 347-383.
- BATTATHIRI, P.M.A., A. PANT, S. SAWANT, M. GAUNS, S.G.P. MATONDKAR & R. MOHANRAJU (1996). Phytoplankton production and chlorophyll distribution in the eastern and central Arabian Sea. *Curr. Sci.* 71: 857-862.
- BAUER, S., G.L. HITCHCOCK & D.B. OLSON (1991). Influence of monsoonally-forced Ekman dynamics upon surface layer depth and plankton biomass distribution in the Arabian Sea. *Deep-Sea Res.* 38: 521-553.
- BERGER, W.H. (1991). Produktivität des Ozeans aus geologischer Sicht: Denkmodelle und Beispiele. *Zeitschr. d. Deutschen Geol. Gesellschaft* 142/2: 149-178.

- BERNER, R.A. (1976). The solubility of calcite and aragonite in seawater in atmospheric pressure and 34.5‰ salinity. *Am. J. Sci.* 276: 713-730.
- BERNER, R.A. & A.C. LASAGA (1989). Simulation des geochemischen Kohlenstoffkreislaufs. *Spektrum der Wissenschaft* 5: 54-61.
- BHATTATHIRI, P.M.A., A. PANT, S. SAWANT, M. GAUNS, S.P.G. MATONDKAR & R. MOHANRAJU (1996). Phytoplankton production and chlorophyll distribution in the eastern and central Arabian Sea. *Curr. Sci.* 71: 857-862.
- BINZ, B. (1999). Entwicklung einer Steuersoftware für ein System zur Erfassung des CO₂-Partialdruckes in Luft und Meerwasser. Diplomarbeit, Fachhochschule Hamburg, unveröffentlicht.
- BOLIN, B. (1986). How much CO₂ will remain in the atmosphere ? In *The Greenhouse Effect, Climatic Change, and Ecosystems* (Hrsg.: B. Bolin, B.R. Döös, J. Jäger & R.A. Warrick) SCOPE 29, John Wiley and Sons, New York: 93-155.
- BOUTIN, J. & J. ETCHETO (1997). Long-term variability of the air-sea CO₂ exchange coefficient: Consequences for the CO₂ fluxes in the equatorial Pacific Ocean. *Glob. Biogeochem. Cycles* 11/3: 453-470.
- BREWER, P.G. & J.C. GOLDMAN (1986). Alkalinity changes generated by phytoplankton growth. *Limnol. Oceanogr.* 21: 108-117.
- BRINK, K.H. & T.J. COWLES (1991). The Coastal Transition Zone program. *J. Geophys. Res.* 96: 14637-14647.
- BRINK, K.H., F.F.G. ABRANTES, P.A. BERNAL, R.C. DUGDALE, M. ESTRADA, L. HUTCHINGS, R.A. JAHNKE, P.J. MÜLLER & R.L. SMITH (1995). How Do Coastal Upwelling Systems Operate as Integrated Physical, Chemical, and Biological Systems and Influence the Geological Record ? The Role of Physical Processes in Defining the Spatial Structures of Biological and Chemical Variables. In *Upwelling in the Ocean - Modern Processes and Ancient Records* (Hrsg.: C.P. Summerhayes, K.-C. Emais, M.V. Angel, R.L. Smith & B. Zeitzschel) John Wiley and Sons, Chichester: 103-124.
- BRINK, K.H., R.A. ARNONE, P. COBLE, C. FLAGG, B. JONES, J. KINDLE, C. LEE, D. PHINNEY, M. WOOD, C. YENTSCH & D. YOUNG (1998). Monsoons boost biological productivity in Arabian Sea. *Eos Trans., AGU* 79: 165-169.
- BROCK, J.C., C.R. MCCLAIN, M.E. LUTHER & W.W. HAY (1991). The phytoplankton bloom in the northwestern Arabian Sea during the southwest monsoon of 1979. *J. Geophys. Res.* 96: 20623-20642.
- BROCK, J.C. & C.R. MCCLAIN (1992). Interannual variability in phytoplankton blooms observed in the northwestern Arabian Sea during the southwest monsoon. *J. Geophys. Res.* 97: 733-750.
- BROCK, J.C., C.R. MCCLAIN & W.W. HAY (1992). A Southwest Monsoon hydrographic climatology for the Northwestern Arabian Sea. *J. Geophys. Res.* 79: 9455-9465.
- BROCK, J.C. (1995). Ergänzung zu: The Joint Global Ocean Flux Study - Arabian Sea Process Study. JGOFS Report No. 17. Scientific Committee On Oceanic Research. International Council Of Scientific Unions.
- BROECKER, H.C., J. PETERMANN & 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, T. TAKAHASHI, H.J. SIMPSON & T.H. PENG (1979). Fate of fossil fuel carbon dioxide and the global carbon budget. *Science* 206: 409-418.
- BROECKER, W.S. & T.-H. PENG (1982). Tracers in the Sea. Palisades, New York, Columbia University, Lamont-Doherty Geological Observatory: 1-690.

- BROECKER, H.C. & W. SIEMS (1984). The role of bubbles for gas transfer from water to air at higher windspeeds. Experiments in the windwave facility in Hamburg. In *Gas Transfer at Water Surfaces*, (Hrsg.: W. Brutsaert & G.H. Jirka). Riedel: 479-493.
- BROWN, J., A. COLLING, D. PARK, J. PHILLIPS, D. ROTHERY & J. WRIGHT (1989). *Ocean Circulation* (HRSG.: G. BEARMAN). Pergamon Press, Oxford, New York, Seoul, Tokyo.
- BRZEZINSKI, M.A. (1985). The Si:C:N ratio of marine diatoms: interspecific variability and the effect of some environmental variables. *J. Phycol.* 21: 347-357.
- BURKHILL, P.H., R.F.C. MANTOURA & N.J.P. OWENS (1993a). Biogeochemical cycling in the northwestern Indian Ocean: a brief overview. *Deep-Sea Res. II* 40: 643-649.
- BURKHILL, P.H., R.J.A. LEAKEY, N.J.P. OWENS & R.F.C. MANTOURA (1993b). Synechococcus and its importance to the microbial foodweb of the northwestern Indian Ocean. *Deep-Sea Res. II* 40: 773-782.
- BYRNE, R.H. & J.A. BRELAND (1989). High precision multiwavelength pH determination in seawater using cresol red. *Deep-Sea Res.* 36: 803-810.
- CAMPBELL, D.W. & F.J. MILLERO (1994). Alkalinity Titration System Manual. RSMAS Miami FL, unveröffentlicht.
- CODISPOTI, L.A. & J.P. CHRISTENSEN (1985). Nitrification, denitrification, and nitrous oxide cycling in the eastern tropical South Pacific Ocean. *Mar. Chem.* 16: 277-300.
- 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. (2000). Consumption and production on scales of a few days of inorganic carbon, nitrate and oxygen by the planktonic community: results of continuous measurements at the Dyfamed Station in the northwestern Mediterranean Sea (May 1995). *Deep-Sea Res. I* 47: 447-477.
- CRAWFORD, D.W. & D.A. PURDIE (1997). Increase of pCO₂ during blooms of *Emiliania huxleyi*: Theoretical considerations on the asymmetry between acquisition of HCO₃⁻ and respiration of free CO₂. *Limnol. Oceanogr.* 42(2): 365-372.
- CURRIE, R.I. (1992). Circulation and upwelling off the coast of South-East Arabia. *Oceanologica Acta* 15 (1): 43-60.
- CUTLER, A.N. & J.C. SWALLOW (1984). Surface currents of the Indian Ocean (to 25°S, 100°E): compiled from historical data archived by the Meteorological Office. Bracknell, UK Institute of Oceanographic Sciences, Report No. 187, 8pp and 36 charts.
- DANKWERTS, 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-sea interface. *Tellus* 29: 363-374.
- DE BAAR, H.J.W., M.H.C. STOLL (1989). Storage of carbon dioxide in the oceans. In: *Climate and Energy* (Hrsg.: P.A. Okken, R.J. Swart & S. Zwerver), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands: 143-177.
- DE BAAR, H.J.W., J.T.M. DE JONG, D.C.E. BAKKER, B.M. LÖSCHER, C. VETH, U. BATHMANN & V. SMETACEK (1995). Importance of iron for plankton blooms and carbon dioxide drawdown in the Southern Ocean. *Nature* 373: 412-415.
- DICKSON, A.G. (1981). An exact definition of total alkalinity and a procedure for the estimation of alkalinity and total inorganic carbon from titration data. *Deep-Sea Res.* 28A: 609-623.
- DICKSON, A.G. (1984). pH scales and proton transfer reactions in saline media such as seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta* 48: 2299-2308.

- DICKSON, A.G. & 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.
- DICKSON, A.G. (1990). The oceanic carbon dioxide system: planning for quality data. *U.S. JGOFS News* 2(2):2.
- DICKSON, A.G. (1993b). The measurement of seawater pH. *Mar. Chem.* 44: 131-142.
- DOE (1994). *Handbook of methods for the analysis of the various parameters of the carbon dioxide system in sea water*, Vers. 2, Hrsg.: A.G. Dickson & C. Goyet, ORNL/CDIAC-74.
- DRIJFHOUT, S., C. HEINZE, M. LATIF & E. MAIER-REIMER (1996). Mean Circulation and Internal Variability in an Ocean Primitive Equation Model. *J. Phys. Oceanogr.* 26: 559-580.
- DROOP, M.R. (1973). Some thoughts on nutrient limitation on algae. *J. Phycol.* 9: 264-272.
- DROOP, M.R. (1974). The nutrient status of algal cells in continuous culture. *J. Mar. Biol. Assoc. U.K.* 54: 825-855.
- DUGDALE, R.C., F.P. WILKERSON & H.J. MINAS (1995). The role of a silicate pump in driving new production. *Deep-Sea Res.* 42: 697-719.
- DUINKER, J.C & G. WEFER (1994). Das CO₂-Problem und die Rolle des Ozeans. *Naturwiss.* 81: 237-242.
- EGGE, J.K. & D.L. ASKNES (1992). Silicate as regulating nutrient in phytoplankton competition. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 83: 281-289.
- EKMAN, V.W. (1905). On the influence of the earth's rotation on ocean-currents. *Ark. Math. Astron. Fys.* 2: 1-53.
- ELLIOT, A.J. & G. SAVIDGE (1990). Some features of the upwelling off Oman. *J. Mar. Res.* 48: 319-333.
- ERICKSON III, D.J. (1993). A stability dependent theory for air-sea exchange. *J. Geophys. Res.* 98: 8471-8488.
- ESTRADA, M & D. BLASCO (1985). Phytoplankton assemblages in coastal upwelling areas. In *Intl. Symp. on the Upwelling Areas off Western Africa* (Hrsg.: C. Bas, R. Margalef & P. Rubies). Vol 1 Barcelona: Instituto de Investigaciones Pesqueras.
- ETCHETO, J. & L. MERLIVAT (1989). Global determinations of the carbon dioxide exchange coefficient: Comparison of wind speed from different origins. *COSPAR Proc.* 8(9): 141-148.
- FEELY, R.A., R. WANNINKHOF, C. GOYET, D.E. ARCHER & T. TAKAHASHI (1997). Variability of CO₂ distributions and air-sea fluxes in the central and eastern equatorial Pacific during 1991-94 El Nino. *Deep-Sea Res.* 44: 1851-1868.
- FLAMENT, P., L. ARMI & L. WASHBURN (1985). The evolving structure of an upwelling filament. *J. Geophys. Res.* 90: 11765-11778.
- FINDLATER, J. (1969). A major low-level air current near the Indian Ocean during the northern summer. *Quart. J. R. Met. Soc.* 95: 362-380.
- FINDLATER, J. (1974). The low-level cross-equatorial air current of the western Indian Ocean during the northern summer. *Weather* 29: 411-416.
- FISCHER, J., F. SCHOTT & L. STRAMMA (1996). Currents and transports of the Great Whirl-Socotra Gyre system during the summer monsoon, august 1993. *J. Geophys. Res.* 101: 3573-3587.
- FREW N.M (1997). The role of organic films in air-sea gas exchange. In *The Sea Surface and Global Change* (Hrsg.: P.S. Liss & R.A. Duce) Cambridge University Press, Cambridge: 121-163.

- GARRISON, D.L., M.M. GOWING & M.P. HUGHES (1998). Nano- and microplankton assemblages in the northern Arabian Sea during the Southwest Monsoon, August-September 1995. A US-JGOFS study. *Deep-Sea Res. II* 45: 2269-2299.
- GEORGE, M.D., M.D. KUMAR, S.W.A. NAQVI, S. BANERJEE, P.V. NARVEKAR, S.N. DE SOUSA & D.A. JAYAKUMAR (1994). A study of the carbon dioxide system in the northern Indian Ocean during premonsoon. *Mar Chem.* 47: 243-254.
- GORDON, L.I. & L.B. JONES (1973). The effect of temperature on carbon dioxide partial pressure in seawater. *Mar. Chem.* 1: 317-322.
- GOYET, C. & 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. & S.D. HACKER (1992). Procedure for calibration of a coulometric system used for total inorganic carbon measurements of seawater. *Mar Chem.* 38: 37-51.
- GOYET, C., F.J. MILLERO, A. POISSON & D.K. SHAFER (1993). Temperature dependence of CO₂ fugacity in seawater. *Mar. Chem.* 44: 205-219.
- GOYET, C. & 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.
- GOYET, C., F.J. MILLERO, D.W. O'SULLIVAN, G. EISCHEID, S.J. MCCUE & R.G.J. BELLERBY (1998). Temporal variations of pCO₂ in surface seawater of the Arabian Sea in 1995. *Deep-Sea Res.* 45: 609-623.
- HAAKE, B. & V. ITTEKKOT (1990). Die windgetriebene "Biologische Pumpe" und der Kohlenstoffzug im Ozean. *Naturwiss.* 77: 75-79.
- HAAKE, B., V. ITTEKKOT, T. RIXEN, V. RAMASWAMY, R.R. NAIR & W.B. CURRY (1993). Seasonality and interannual variability of particle fluxes to the deep Arabian Sea. *Deep-Sea Res.* 40: 1323-1344.
- HAIDVOGEL, D.B., A. BECKMANN & K.S. HEDSTROM (1991). Dynamical simulations of filament formation and evolution in the coastal transition zone. *J Geophys. Res.* 96: 15.017-15.040.
- HANSSON, I. (1972). An analytical approach to the carbonate system in sea water. Diss. Univ. Göteborg, Schweden.
- HANSSON, I. (1973). A new set of acidity constants for carbonic acid and boric acid in seawater. *Deep-Sea Res.* 20: 461-478.
- HANSSON, I. (1973b). A new set of pH-scales and standard buffers for seawater. *Deep-Sea Res.* 20: 479-491.
- HAQ, B.U. & J.D. MILLIMAN (1984). *Marine Geology and Oceanography of Arabian Sea and coastal Pakistan*. Van Nostrand Reinhold, New York, 382 pp.
- HASTENRATH, S. & L. GREISCHAR (1991). The monsoonal current regimes of the tropical Indian Ocean: Observed surface flow fields and their geostrophic and wind-driven components. *J Geophys. Res.* 96: 12619-12633.
- HEIMANN, M. & E. MAIER-REIMER (1996). On the relations between the oceanic uptake of CO₂ and its carbon isotopes. *Global Biogeochem. Cycles* 10: 89-110.
- 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.
- HOUGHTON, J.T., G.T. JENKINS & J.J. EPHRAUMS (Hrsg.) (1990). *Climate Change - The IPCC scientific assessment*. Cambridge University Press, Cambridge.

- HOUGHTON, J.T., B.A. CALLENDER & S.K. VARNEY (Hrsg.) (1995). *Climate Change 1992 - The supplementary report to the IPCC scientific assessment*. Cambridge University Press, Cambridge.
- HOUGHTON, J.T., L.G. MEIRA FILHO, H.L.J. BRUCE, B.A. CALLENDER, E. HAITES, N. HARRIS & K. MASKELL (Hrsg.) (1995). *Climate Change 1994 - Radiative forcing of climate change and an evolution of the IPCC 1992 emission scenarios*. Cambridge University Press, Cambridge.
- HOUGHTON, J.T., L.G. MEIRA FILHO, B.A. CALLENDER, N.H.A. KATTENBERG & K. MASKELL (Hrsg.) (1996). *Climate Change 1995 - The science of climate change: Contribution of Working Group I to the Second Assessment of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge University Press, Cambridge.
- HOWELL, E.A., S.C. DONEY, R.A. FINE & D.B. OLSON (1997) Geochemical estimates of denitrification in the Arabian Sea and the Bay of Bengal during WOCE. *Geophys. Res. Lett.* 24: 2549-2552.
- HUPE, A.R. (1999). Das Karbonatsystem im Arabischen Meer und seine Beziehung zur Remineralisierung organischen Materials. Dissertation, Institut für Biogeochemie und Meereschemie, Fachbereich Geowissenschaften der Universität Hamburg.
- HUPE, A.R. & J. KARSTENSEN (2000). Redfield stoichiometry in Arabian Sea subsurface waters. *Global Biogeochem. Cycles* 14/1: 357-372.
- HUTCHINGS, L., G.C. PITCHER, T.A. PROBYN & G.W. BAILEY (1995). The Chemical and Biological Consequences of Coastal Upwelling. In *Upwelling in the Ocean - Modern Processes and Ancient Records* (Hrsg.: C.P. Summerhayes, K.-C. Emais, M.V. Angel, R.L. Smith & B. Zeitzschel) John Wiley and Sons, Chichester: 65-82.
- HUTCHINS, D.A. & K.W. BRULAND (1998). Iron-limited diatom growth and Si:N uptake ratios in a coastal upwelling regime. *Nature* 393: 561-564.
- IPCC (INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE) (1992). The Supplementary Report to the IPCC Scientific Assessment (Hrsg.: J.T. Houghton, B.A. Callander & S.K. Varney), Cambridge University Press, New York.
- ITTEKKOT, V. (1991). Particle flux studies in the Indian Ocean. *EOS* 72: 527-530.
- ITTEKKOT, V. (1993). The abiotically driven biological pump in the ocean and short-term fluctuations in atmospheric CO₂ contents. *Global Planet. Change* 8: 17-25.
- JÄHNE, B., K.O. MÜNNICH, R.BÖSINGER, A. DUTZI, W. HUBER & P. LIBNER (1979). On the parameters influencing air-water gas exchange. *J. Geophys. Res.* 92 C2: 1937-1949.
- JOCHEM, F.J., F. POLLEHNE & B. ZEITZSCHEL (1993). Productivity regime and phytoplankton size structure in the Arabian Sea. *Deep-Sea Res. II* 40: 711-735.
- JOHNSON, K.M., A.E. KING & J.MCN. SIEBURTH (1985). Coulometric TCO₂ analysis for marine studies; an introduction. *Mar Chem.* 16: 61-82.
- JOHNSON, K.M. & 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 & 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.
- KARSTENSEN, J. (1999). Über die Ventilation der Thermokline des Indischen Ozeans. Dissertation, Institut für Meereskunde, Fachbereich Geowissenschaften der Universität Hamburg.
- KASTING, J.F., O.B. TOON & B. POLLACK (1988). Das Kohlendioxid-Problem. In *Spektrum der Wissenschaft "Atmosphäre, Klima, Umwelt"*: 58-66.

- KEELING, C.D., N.W. RAKESTRAW & 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., S.C. PIPER & M. HEIMANN (1989). A three-dimensional model of atmospheric CO₂ transport based on observed winds: 1 Analysis of data. In *Aspects of climate variability in the Pacific and the Western Americas* (Hrsg.: D.H. Peterson). *Geophys. Monograph* 55: 165-236.
- KEELING, R.F., M.L. BENDER & P. TANS (1993). What atmospheric oxygen measurements can tell us about the global carbon cycle. *Global Biogeochem. Cycl.* 7: 37-67.
- KEELING, C.D. & T.P. WHORF (1998). Atmospheric CO₂ record from sites in the SIO air sampling network. In *Trends 97: A Compendium of Data on Global Change* (Hrsg.: T.A. Boden, D.P. Kaiser R.J. Sepanski & F.W. Stoss). ORNL/CDIAC-65, Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tenn., U.S.A.
- KEELING, C.D. & T.P. WHORF (1999). Atmospheric CO₂ records from sites in the SIO air sampling network. In *Trends 98: A Compendium of Data on Global Change*. Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tenn., U.S.A.
- KEEN, T.R., J.C. KINDLE & D.K. YOUNG (1997). The interaction of southwest upwelling, advection and primary production in the northwest Arabian Sea. *J. Marine Sys.* 13: 61-82.
- KEMPE, S. (1979a). Carbon in the rock cycle. In *The Global Carbon Cycle* (Hrsg.: B. Bolin, E.T. Degens, S. Kempe, P. Ketner). SCOPE 13, Wiley & Sons, Chichester, New York, Brisbane, Toronto: 343-377.
- KEMPE, S. & K. PEGLER (1991). Sinks and sources of CO₂ in coastal seas: The North Sea. *Tellus* 43B: 224-235.
- KÖRTZINGER, A. (1995). Anthropogenes CO₂ im Nordatlantik: Methodischen Entwicklungen und Messungen zur Quantifizierung des anthropogenen CO₂-Signals. *Berichte aus dem Institut für Meereskunde an der Christian-Albrechts-Universität Kiel* 272: 1-140.
- KÖRTZINGER, A., H. THOMAS, B. SCHNEIDER, N. GRONAU, L. MINTROP & J.C. DUINKER (1996). At-Sea intercomparison of two newly designed underway pCO₂ systems - encouraging results. *Mar. Chem.* 52: 133-145.
- KÖRTZINGER, A., L. MINTROP & J.C. DUINKER (1997). Strong CO₂ emissions from the Arabian Sea during South-West Monsoon. *Geophys. Res. Lett.* 24: 1763-1766.
- KÖRTZINGER, A., W. KOEVE, P. KÄHLER & L. MINTROP (einger.) On the development of mixed layer C:N ratios during the productive season in the Northeast Atlantic Ocean. Eingereicht bei *Deep-Sea Res. I*.
- KREY, J. (1973). Primary productivity in the Indian Ocean. In *The Biology of the Indian Ocean*. (Hrsg.: B. Zeitzschel & S.A. Gerlach). 3. Auflage, Springer Verlag, Hamburg, New York.
- KUMAR, M.D., A. RAJENDRAN, K. SOMASUNDAR, B. HAAKE, A. JENISCH, Z. SHUO, V. ITTEKOT & B.N. DESAI (1990). Dynamics of dissolved organic carbon in the northwestern Indian Ocean. *Mar. Chem.* 31: 299-316.
- KUMAR, S.P. & T.G. PRASAD (1999). Formation and spreading of Arabian Sea high salinity water mass. *J. Geophys. Res.* 104: 1455-1464.
- LATASA, M. & R.R. BIDIGARE (1998). A comparison of phytoplankton populations of the Arabian Sea during the Spring Intermonsoon and Southwest Monsoon of 1995 as described by HPLC-analyzed pigments. *Deep-Sea Res. II* 45: 2133-2170.

- LEINWEBER, A. (1998). Untersuchungen zur Ausbreitung von Methan im Arabischen Meer. Diplomarbeit, Institut für Meereskunde, Fachbereich Geowissenschaften der Universität Hamburg (unveröffentlicht).
- LENDT, R., H.W. BANGE, A. HUPE, H. THOMAS, S. AL HABSI, S. RAPSOMANIKIS, V. ITTEKKOT & M.O. ANDREAE (1999). Greenhouse Gases in Cold Water Filaments in the Arabian Sea during the Southwest Monsoon. *Naturwiss.* 86: 489-491.
- LEWIS, E. & D.W.R. WALLACE (1998). Program Developed for CO₂ System Calculations. ORNL/CDIAC-105. Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, U.S. Department of Energy, Oak Ridge, Tennessee.
- LIBES, S.M. (1992). *An Introduction to Marine Biogeochemistry*. John Wiley & Sons Inc., Chichester, New York, Brisbane, Toronto.
- LINAU, J. (1999). Hardware-Ansteuerung in einer Anlage zur Bestimmung des CO₂-Partialdruckes in Luft und Meerwasser. Diplomarbeit, Fachhochschule Hamburg, unveröffentlicht.
- LISS, P.S. & 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 & 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. (1983). Gas transfer: Experiments and geochemical implications. In: *Air-Sea Exchange of Gases and Particles* (Hrsg.: P.S. Liss & W.G.N. Slinn) NATO ASI Series C185. Reidel: 241-298.
- LISS, P.S. & L. MERLIVAT (1986). Air-Sea gas exchange rates: Introduction and synthesis. In *The Role of Air-Sea Exchange in Geochemical Cycling* (Hrsg.: P. Buat-Ménard) NATO ASI Series C185. Reidel: 113-127.
- LUTJEHARMS, J.R.E. & P.L. STOCKTON (1987). Kinematics of the upwelling front off southern Africa. In *The Benguela and Comparable Ecosystems* (Hrsg.: A.I.L. Payne, J.A. Gulland & K.H. Brink). *S. Afr. J. Mar. Sci.* 5: 35-49.
- MANTOURA, R.F.C., C.S. LAW, N.J.P. OWENS, P.H. BURKHILL, E.M.S. WOODWARD, R.J.M. HOWLAND & C.A. LLEWELLYN (1993). Nitrogen biogeochemical cycling in the northwestern Indian Ocean. *Deep-Sea Res. II* 40: 651-671.
- MANTYLA, A.W. & J.L. REID (1995). On the origins of deep and bottom waters of the Indian Ocean. *J. Geophys. Res.* 100: 2417-2439.
- MARLAND, G., T.A. BODEN, R. J. ANDRES, A. L. BRENKERT & C. A. JOHNSTON (1999). Global, Regional, and National Fossil Fuel CO₂ Emissions. In *Trends 98: A Compendium of Data on Global Change. Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tenn., U.S.A.*
- MCGILLIS, W.R., J. EDSON & R. WANNINKHOF (1999). Direct air-sea flux measurements of CO₂ over the North Atlantic Ocean and the comparison to indirect methods. *Abstract Volume, 2nd International Symposium on CO₂ in the Oceans 22-02.*
- MEHRBACH, C., C.H. CULBERSON, J.E. HAWLEY & R.M. PYTKOWICZ (1973). Measurements of the apparent dissociation constants of carbonic acid in seawater at atmospheric pressure. *Limnol. Oceanogr.* 18(6): 897-907.
- MILLERO, F.J. & M.L. SOHN (1992). *Chemical Oceanography*, CRC Press, Boca Raton.
- MILLERO, F.J. (1995). Thermodynamics of the carbon dioxide system in the oceans. *Geochim. Cosmochim. Acta* 59(4): 661-677.
- MILLERO, F.J., E.A. DEGLER, D.W. O'SULLIVAN, C. GOYET & G. EISCHEID (1998). The carbon dioxide system in the Arabian Sea. *Deep-Sea Res. II* 45: 2225-2252.

- MINTROP, L., A. KÖRTZINGER & J.C. DUINKER (1999). The carbon dioxide system in the northwestern Indian Ocean during south-west monsoon. *Mar. Chem.* 64: 315-336.
- MOLINARI, R.L., D. OLSON & G. REVERDIN (1990). Surface currents distributions in the tropical Indian Ocean derived from compilations of surface bouy drifters. *J. Geophys. Res.* 95: 7217-7238.
- MORRISON, J.M., L.A. CODISPOTI, S. GAURIN, B. JONES, V. MANGHNANI & Z. ZHENG (1998). Seasonal variation of hydrographic and nutrient fields during the US JGOFS Arabian Sea Process Study. *Deep-Sea Res.* 45: 2053-2101.
- MUCCI, A. (1983). The solubility of calcite and aragonite in seawater at various salinities, temperatures, and one atmosphere total pressure. *Am. J. Sci.* 283: 781-799.
- NAIR, R.R., V. ITTEKKOT, S.J. MANGANNI, V. RAMASWAMY, B. HAAKE, E.T. DEGENS, B.N. DESAI & S. HONJO (1989). Increased particle Flux to the deep ocean related to monsoons. *Nature* 338: 749-751.
- NAQVI, S.W.A. & R. SEN GUPTA (1985). 'NO', a useful tool for the estimation of nitrate deficits in the Arabian Sea. *Deep-Sea Res.* 32: 665-674.
- NAQVI, S.W.A. (1987). Some aspects of the oxygen-deficient conditions and denitrification in the Arabian Sea. *J. Mar. Res.* 45: 1049-1072.
- NAQVI, S.W.A., R.J. NORONHA, K. SOMASUNDAR & R. SEN GUPTA (1990). Seasonal changes in the denitrification regime of the Arabian Sea. *Deep-Sea Res.* 37: 593-611.
- NAQVI, S.W.A. (1991). Geographical extent of denitrification in the Arabian Sea in relation to some physical processes. *Oceanol. Acta* 14: 281-290.
- NAQVI, S.W.A., & M.S. SHAILAJA (1993). Activity of the respiratory electron transport system and respiration rates within the oxygen minimum layer of the Arabian Sea. *Deep-Sea Res.* 35: 687-695.
- NAQVI, S.W.A., M. D. KUMAR, P.V. NARVEKAR, S.N. DE SOUSA, M.D. GEORGE & C.D' SILVA (1993). An intermediate nepheloid layer associated with high microbial metabolic rates and denitrification in the Northwest Indian Ocean. *J. Geophys. Res.* 98: 16469-16479.
- NEFTEL, A., H. FRIEDLI, E. MOOR, H. LÖTSCHER, H. OESCHGER, U. SIEGENTHALER & B. STAUFFER (1994). Historical CO₂ record from the Siple Station ice core. In *Trends 93: A Compendium of Data on Global Change* (Hrsg.: T.A. Boden, D.P. Kaiser R.J. Sepanski & F.W. Stoss). ORNL/CDIAC-65, Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tenn., U.S.A.
- OHTAKI, E., E. YAMASHITA & F. FUJIWARA (1993). Carbon dioxide in surface sea water of the Seto Inland Sea, Japan. *J Oceanogr.* 49: 295-303.
- OLSON, J.S., R.M. GARRELS, R.A. BERNER, T.V. ARMENTANO, M.I. DYER & D.H. YAALON (1985). The natural carbon cycle. In *Atmospheric Carbon Dioxide and the Global Carbon Cycle* (Hrsg.: J.R. Trabalka). DOE/ER-0239, Washington D.C.: 175-213.
- OLSON, D.B., G.L. HITCHCOCK, R. FINE & B.A. WARREN (1993). Maintenance of the low-oxygen layer in the central Arabian Sea. *Deep-Sea Res. II* 40: 673-685.
- OWENS, N.J.P., P.H. BURKHILL, R.F.C. MANTOURA, E.M.S. WOODWARD, I.A. BELLAN, J. AIKEN, R.J.M. HOWLAND & C.A. LLEWELLYN (1993). Size fractionated primary production and nitrogen assimilation in the NW Indian Ocean. *Deep-Sea Res. II* 40: 697-709.
- PEGLER, K. & S. KEMPE (1988). The carbonate system of the North Sea: Determination of alkalinity and TCO₂, and calculation of pCO₂ S_{l,cal} (spring 1986). In *Biogeochemistry and Distribution of Suspended Matter in the North Sea and Implications to Fisheries Biology* (Hrsg.: S. Kempe, G. Liebezeit, V. Dethlefsen & U. Harms) Mitt. Geol.-Paläont. Inst. Univ. Hamburg 65: 35-87.

- POISSON, A, N. METZL, C. BRUNET, B. SCHAUER, B. BRES, D. RIUZ-PINO & 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: 22.759-22778.
- POLLEHNE, F., B. KLEIN & B. ZEITZSCHEL (1993a). Low light adaption and export production in the deep chlorophyll maximum layer in the northern Indian Ocean. *Deep-Sea Res. II* 40: 737-752.
- QUASIM, S.Z. (1977). Biological productivity of the Indian Ocean. *Ind. J. Mar. Sci.* 6: 122-137.
- QUASIM, S.Z. (1982). Oceanography of the northern Arabian Sea. *Deep-Sea Res.* 29: 1041-1068.
- RAMANATHAN, V. (1988). The greenhouse theory of climate change: A test by an inadvertent global experiment. *Science* 240: 293-299.
- REDFIELD, A.C., B.H. KETCHUM & F.A. RICHARDS (1963). The influence of organism on the composition of seawater. In *The Sea*, Bd. 2 (Hrsg.: M.N. Hill) Wiley-Interscience, New York: 26-77.
- REHDER, G. (1995). Quellen und Senken marinen Methans zwischen Schelf und offenem Ozean - Regionale Variabilität und steuernde Parameter der Methanverteilung und der Austausch mit der Atmosphäre. Dissertation, Universität Kiel.
- REVELLE, R. & H. SUESS (1957). Carbon dioxide exchange between atmosphere and ocean, and the question of an increase of atmospheric CO₂ during the past decades. *Tellus* 9: 18-27.
- RIXEN, T., B. HAAKE, V. ITTEKOT, M.V.S. GUPTHA, R.R. NAIR & P. SCHLÜSSEL (1996). Coupling between SW monsoon-related surface and deep ocean processes as discerned from continuous particle flux measurements and correlated satellite data. *J. Geophys. Res.* 101: 28.569-28.582.
- ROBERTSON, J.E. & A.J. WATSON (1992). Thermal skin effect on the surface ocean and its implications for CO₂-uptake. *Nature* 358: 738-740.
- ROBINSON, C. & P.J. LEB WILLIAMS (1991). Development and assessment of an analytical system for the accurate and continual measurement of total dissolved inorganic carbon. *Mar. Chem.* 34. 157-175.
- ROY, R.N., L.N. ROY, K.M. VOGEL, C. PORTER-MOORE, T. PEARSON, C.E. GOOD, F.J. MILLERO & 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.
- RYTHER, J.H. (1969). Photosynthesis and fish production in the sea. The production of organic matter and its conversion to higher forms of life vary throughout the world ocean. *Science* 166: 72-76.
- SARMA, V.V.S.S., M. DILEEP KUMAR & M.D. GEORGE (1998). The central and eastern Arabian Sea as a perennial source of atmospheric carbon dioxide. *Tellus* 50B: 179-184.
- SARMIENTO, J.L., & E.T. SUNDQUIST (1992). Revised budget for the oceanic uptake of anthropogenic carbon dioxide. *Nature* 356: 589-593.
- SAVIDGE, G., A.J. ELLIOT & L.M.L. HUBBARD (1988). Report of the oceanographic survey of the southern Oman coast, August 1987. Queen's University of Belfast, Marine Biology Station (unveröffentlicht).
- SCHINDLER, D.W. (1999). The mysterious missing sink. *Nature* 398: 105-107.
- SCHLESINGER, W.H. (1997). *Biogeochemistry: An Analysis of Global Change*, 2. Aufl., Academic Press, New York.

- SCHNEIDER, B., K. KREMLING & 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., K. NAGEL, H. THOMAS & A. REBERS (1999). The Baltic Sea CO₂ budget. *Abstract Volume, 2nd International Symposium on CO₂ in the Oceans*, 21-06.
- SCHOTT, F., F.C. SWALLOW & M. FIEUX (1990). The Somali Current at the equator: Annual cycle of currents and transports in the upper 1000 m and connection to neighbouring latitudes. *Deep-Sea Res.* 37: 1825-1848.
- SELLMER, C. (1999). Phytoplanktologische Studien im westlichen Arabischen Meer zur Zeit des SW-Monsuns - Ein Beitrag zum Verständnis des regionalen Kohlenstoffkreislaufs. *Berichte aus dem Institut für Meereskunde an der Christian-Albrechts-Universität, Kiel* 309: 1-154.
- SEN GUPTA, R., M.D. RAJAPOPAL & S.Z. QASIM (1976). Relationship between dissolved oxygen and nutrients in the northwestern Indian Ocean. *Ind. J. Mar. Sci.* 5: 201-211.
- SEN GUPTA, R. & S:W:A: NAQVI (1984). Chemical oceanography of the Indian Ocean north of the equator. *Deep-Sea Res.* 34: 671-706.
- SOMASUNDAR, K., A. RAJENDRAN, M. DILEEP KUMAR & R. SEN GUPTA (1990). Carbon and nitrogen budgets of the Arabian Sea. *Mar. Chem.* 30: 363-377.
- SHANNON, L.V. (1985). The Benguela Ecosystem. Part 1. Evolution of the Benguela, physical features and processes. *Oceanogr. Mar. Biol. Ann. Rev.* 23: 105-182.
- SHETYE, S.R. & S.S.C. SHENOI (1988). The seasonal cycle of surface circulation in the coastal North Indian Ocean. *Proc. Indian Acad. Sci. (Earth Planet Sci.)* 97: 53-62.
- SHETYE, S.R., A.D. GOUVEIA, S.S.C. SHENOI, G.S. MICHAEL, D. SUNDER, A.M. ALMEIDA & K. SANTANAM (1991). The coastal current off western India during the northeast monsoon. *Deep-Sea Res.* 38: 1517-1529.
- SHETYE, S.R., A.D. GOUVEIA & S.S.C. SHENOI (1994). Circulation and water masses of the Arabian Sea. In *Biogeochemistry of the Arabian Sea* (Hrsg.: D. Lal). Indian Academy of Sciences, Bangalore: 9-25.
- SIEGENTHALER, U. & J.L. SARMIENTO (1993). Atmospheric carbon dioxide and the ocean. *Nature* 365: 119-125.
- SIGG, L. & W. STUMM (1994). *Aquatische Chemie*. Verlag der Fachvereine, Zürich, B.G Teubner Verlag, Stuttgart.
- SIGNORINI, S.R., J.R. CHRISTIAN, C.R. MCCLAIN, C.S. WONG & P.P. MURPHY (2000). Seasonal and Interannual Variability of Phytoplankton, TCO₂ and pCO₂ in the North Pacific (OWS PAPA). *EOS, Transactions, American Geophysical Union* 80/49.
- SMETACEK, V.S. (1985). Role of sinking diatom life-history cycles, ecological, evolutionary and geological significance. *Mar. Biol.* 84: 239-251.
- SMETHIE, W.M., T. TAKAHASHI, D.W. CHIPMAN & J.R. LEDWELL (1985). Gas exchange and CO₂ flux in the tropical Atlantic Ocean determined from ²²²Rn and pCO₂ measurements. *J Geophys. Res.* 90: 7005-7022.
- SMITH, R.L & J.S. BOTTERO (1977). On upwelling in the Arabian Sea. In *A Voyage of Discovery (George Deacon 70th Anniversary Volume)* (Hrsg.: M. Angel), Pergamon Press: 291-304.
- SMITH, S., L.A. CODISPOTI, J.M. MORRISON & R.T. BARBER (1998). The 1994-1996 Arabian Sea Expedition: An integrated, interdisciplinary investigation of the response of the northwestern Indian Ocean to monsoonal forcing. *Deep-Sea Res. II* 45: 1905-1915.

- SOMASUNDAR, K., A. RAJENDRAN, M.D. KUMAR & R. SEN GUPTA (1990). Carbon and nitrogen budgets of the Arabian Sea. *Mar Chem.* 30: 363-377.
- STOCKTON, P.L. & J.R.E. LUTJEHARMS (1988). Observations of vortex dipoles on the Benguela upwelling front. *S. Afr. Geographer* 15(1/2): 27-35.
- STOLL, M.H.C. (1994). Inorganic carbon behaviour in the North Atlantic Ocean. Diss. Rijksuniv. Groningen: 1-193.
- STUMM, W. & J.J. MORGAN (1981). *Aquatic chemistry*. John Wiley & Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore.
- SUMMERHAYES, C.P., K.-C. EMAIS, M.V. ANGEL, R.L. SMITH & B. ZEITZSCHEL (1995). Upwelling in the Ocean: Modern Processes and Ancient Records. In *Upwelling in the Ocean - Modern Processes and Ancient Records* (Hrsg.: C.P. Summerhayes, K.-C. Emais, M.V. Angel, R.L. Smith & B. Zeitzschel) John Wiley and Sons, Chichester: 1-38.
- SWALLOW, J.C. (1984). Some aspects of the physical oceanography of the Indian Ocean. *Deep Sea Res.* 31: 639-650.
- TAKAHASHI, T. (1961). Carbon dioxide in the atmosphere and in Atlantic Ocean water. *J. Geophys. Res.* 66. 477-494.
- TAKAHASHI, T., J. OLAFSSON, J.G. GODDARD, D.W. CHIPMAN & 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.
- TAKAHASHI, T., R.A. FEELY, R.F. WEISS, R. WANNINKHOF, D. CHIPMAN, S.C. SUTHERLAND & T.T. TAKAHASHI (1997). Global air-sea flux of CO₂: An estimate based on measurements of sea-air pCO₂ difference. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 94: 8292-8299.
- TANS, P.P., I.Y. FUNG & T. TAKAHASHI (1990). Observational constraints on the global atmospheric CO₂ budget. *Science* 247: 1431-1438.
- THOMAS, H., V. ITTEKKOT, C. OSTERROTH, B. SCHNEIDER (1999). Preferential recycling of nutrients - the ocean's way to increase new production and to pass nutrient limitation? *Limnol. Oceanogr.* 44(8): 1999-2004.
- TOOLE, J.M. & B.A. WARREN (1993). A hydrographic section across the subtropical Indian Ocean. *Deep-Sea Res.* 40: 1973-2019.
- TOMCZAK, M. & S. GODFREY (1994). *Regional oceanography: An introduction*. Pergamon Press.
- TYRELL, T. (1999). The relative influence of nitrogen and phosphorus on oceanic primary production. *Nature* 400: 525-531.
- WANNINKHOF, R. J.R. LEDWELL & W.S. BROECKER (1985). Gas exchange - wind speed relation measured with sulfur hexafluoride on a lake. *Science* 277: 1224-1226.
- WANNINKHOF, R. (1992). Relationship between wind speed and gas exchange over the ocean. *J. Geophys. Res.* 97 C5: 7373-7382.
- WANNINKHOF, R. & M. KNOX (1996). Chemical enhancement of CO₂ exchange in natural waters. *Limnol. Oceanogr.* 41 (4): 689-697.
- WANNINKHOF, R., G. HITCHCOCK, W.J. WISEMAN, G. VARGO, P.B. ORTNER, W. ASHER, D.T. HO, P. SCHLOSSER, M.L. DICKSON, R. MASSERINI, K. FANNING & J.-Z. ZHANG (1997). Gas exchange, dispersion, and biological productivity on the Florida shelf: Results from a Lagrangian tracer study. *Geophys. Res. Lett.* 24 14: 1767-1770.
- WANNINKHOF & R. W.R MCGILLIS (1999). A cubic relationship between air-sea CO₂ exchange and wind speed. *Geophys. Res. Lett.* 26 13:1889-1892.

- WATSON, A.J., C. ROBINSON, J.E. ROBINSON, P.J.LEB. WILLIAMS & M.J.R. FASHAM (1991). Spatial variability in the sink for atmospheric carbon dioxide in the North Atlantic. *Nature* 350: 50-53.
- WATSON, A.J., P.D. NIGHTINGALE & D.J. COOPER (1995). Modelling atmosphere-ocean CO₂ transfer. *Phil. Trans. R. Soc. London, B* 348:125-132.
- 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. & B.A. PRICE (1980). Nitrous oxide solubility in water and sea-water. *Mar. Chem.* 8: 347-359.
- WEISS, R.F., R.A. JAHNKE & C.D. KEELING (1982). Seasonal effects of temperature and salinity on the partial pressure of CO₂ in seawater, *Nature* 300, 511-513.
- WEDLER, G. (1985). *Lehrbuch der physikalischen Chemie*. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim.
- WHITMAN, W.G. (1923). The two-film theory of gas absorption. *Chem. metall. Engng* 29: 146-148.
- WILKERSON, F.P. & R.C. DUGDALE (1996). Silicate versus nitrate limitation in the equatorial Pacific estimated from satellite-derived sea-surface temperatures. *Adv. Space Res.* 18: 81-89.
- WOOLF, D.K. (1997). Bubbles and their role in gas exchange. In *The Sea Surface and Global Change* (Hrsg.: P.S. Liss & R.A. Duce) Cambridge University Press, Cambridge: 173-206.
- WYRTKI, K. (1971). *Oceanographic Atlas of the International Indian Ocean Expedition*. Nat. Sci. Found., Washington D.C.
- WYRTKI, K. (1973). Physical Oceanography of the Indian Ocean. In *The Biology of the Indian Ocean*. (Hrsg.: B. Zeitzschel & S.A. Gerlach). 3. Auflage, Springer Verlag, Hamburg, New York: 18-36.
- YOUNG, D.K. & J.C. KINDLE (1994). Physical processes affecting availability of dissolved silicate for diatom production in the Arabian Sea. *J. Geophys. Res.* 99: 22619-22632.
- ZEITZSCHEL, B. (1973). *The Biology of the Indian Ocean*. (Hrsg.: B. Zeitzschel & S.A. Gerlach). 3. Auflage, Springer Verlag, Hamburg, New York.

Danksagung

Dr. Kay Pegler hat mit seinem unermüdlichen Einsatz die CO₂-Arbeitsgruppe am Institut für Biogeochemie und Meereschemie aufgebaut und mich in Bezug auf das marine Karbonatsystem 'das Laufen gelehrt'. Er hat daher einen maßgeblichen Anteil am Zustandekommen dieser Arbeit, weshalb ich ihm zu besonderem Dank verpflichtet bin.

Dr. Helmuth Thomas hatte immer ein offenes Ohr für meine wissenschaftlichen Fragestellungen. Ihm danke ich recht herzlich für seine Geduld bei den zahlreichen, oft nicht enden wollenden Diskussionen. Seine Anregungen waren stets hilfreich. Die Tage auf Texel waren sowohl erfolgreich als auch erholsam.

Ebenfalls bedanken möchte ich mich bei Prof. Dr. Ittekkot, der mir die Durchführung dieser Arbeit im Rahmen des Verbundprojektes "JGOFS Indik" ermöglichte und sie mit wertvollen Anregungen unterstützte.

Dem Jungiusstraßen-Team Axel Hupe, Sabine Brasse, Anita Leinweber, Nikolai Delling und Max Nellen danke ich für das entspannte Arbeitsklima und die vielen fachlichen 'Streitereien' im 'B&P'. Mein besonderer Dank gilt dabei Axel Hupe, der mir als 'Leidensgenosse' und Freund jederzeit mit Rat und Tat zur Seite stand. Die Zusammenarbeit mit ihm auf den Forschungsfahrten und am Institut war erfolgreich und freudebringend.

Der Besatzung von FS *SONNE* sei ebenso wie den Teilnehmern der Fahrten SO119 und SO120 für die unermüdliche Unterstützung und die viele gute Laune an Bord gedankt. Matthias Spietz danke ich für die engagierte Mitarbeit und die moralische Unterstützung während der Untersuchungen im Arabischen Meer. Dr. Claudia Sellmer und Dr. Klaus von Bröckel stellten freundlicherweise die Nährstoff- und Chlorophyll-A Daten von SO120 zur Verfügung.

Weiterhin sei Dr. Maier-Reimer für die hilfreichen Diskussionen und die Versorgung mit klimatologischen Winddaten herzlich gedankt.

Herr Prof. Dr. Schubert, Dieter Nolze, Joachim Dieterle, Bernhard Binz, Jörg Lienau und Manfred Adler von der Fachhochschule Hamburg haben maßgeblich beim Aufbau des pCO₂-Meßsystems mitgewirkt und die Steuersoftware programmiert. Dafür bedanke ich mich herzlich bei ihnen.

Zu Dank verpflichtet bin ich ebenfalls meinen Eltern und meiner Schwester, die mich stets geduldig unterstützt haben. Meinem Vater danke ich zusätzlich für die Durchsicht dieses 'trockenen Stoffes'. Sabine danke ich schließlich für ihr Verständnis 'wenn's wieder mal später wurde' und den nötigen Ausgleich, den sie mir immer gab.

