

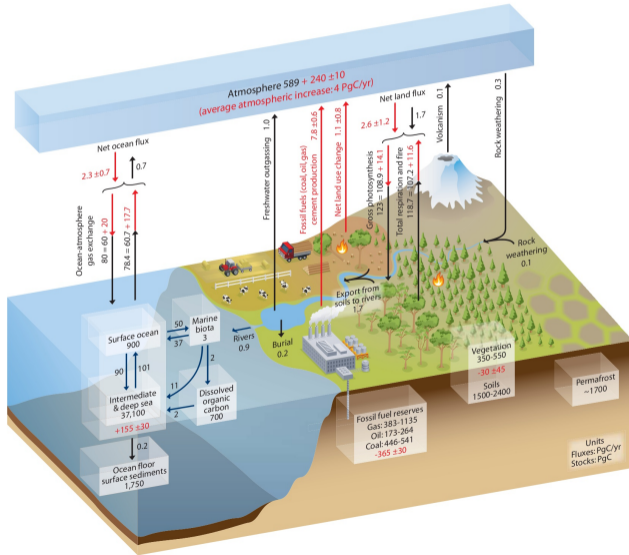
Der Eisenkreislauf im Ozean, Rolle im Klimasystem und Beeinflussung durch Staub, Ozeanzirkulation und Biologie

Christoph Völker

Alfred-Wegener-Institut Helmholtz Zentrum für Polar- und Meeresforschung
Christoph.Voelker@awi.de

Physik-Kolloquium, Uni Bremen, 3. Mai 2018

OZEAN ALS TEIL DES KOHLENSTOFFKREISLAUFS

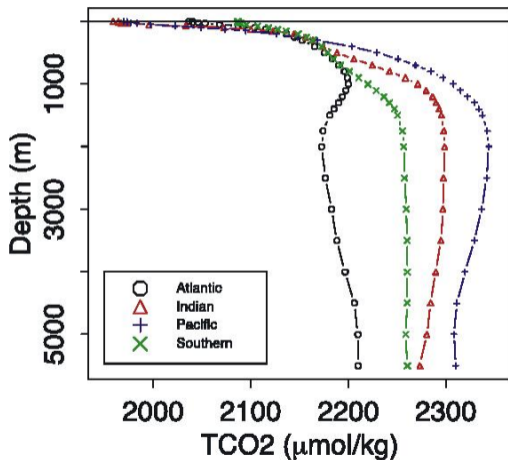


(IPCC AR5)

Der Ozean enthält ca. 50× soviel Kohlenstoff wie die Atmosphäre

Gegenwärtig nimmt er ca. 1/4 der anthropogenen Emissionen auf; wird sich das fortsetzen?

KOHLENSTOFF NIMMT MIT TIEFE UND 'ALTER' ZU



(Key et al., 2004)

gelöster inorganischer Kohlenstoff (TCO_2) ist niedriger an der Oberfläche als in der Tiefe

TCO_2 in tiefen Ozean nimmt mit dem Alter, d.h. mit der Zeit seit dem letzten Kontakt mit der Atmosphäre, vom Atlantik zum Pazifik zu

dadurch ist der atmosphärische $p\text{CO}_2$ niedriger, als er es mit einem durchmischten Ozean wäre

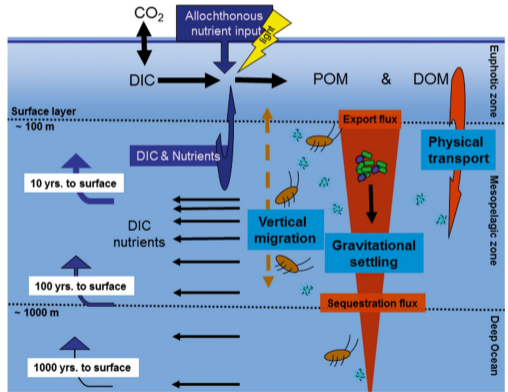
DIE URSACHE: DIE 'BIOLOGISCHE PUMPE'

biologische Produktion im Ozean passiert grösstenteils nahe der Oberfläche (Licht!)

Aggregation & Ausscheiden produzieren Partikel, die groß genug sind, zu sinken

In der Tiefe wird organisches Material von Tieren & Bakterien verbraucht, Kohlenstoff freigesetzt

auf Zeitskalen von 10-1000 Jahren bringen Zirkulation & Vermischung Kohlenstoff zurück an die Oberfläche



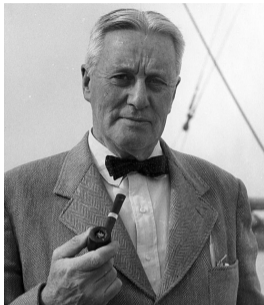
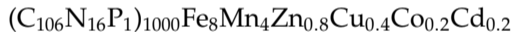
(Passow et al., 2014)

BIOLOGIE IST MEHR ALS KOHLENSTOFF

Alfred C. Redfield (1934, 1958):

Phytoplankton hat eine fast konstante
Zusammensetzung mit C:N:P = 106:16:1 mol mol⁻¹

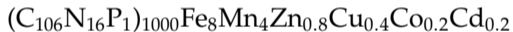
kann auch auf andere biologisch wichtige
Elemente verallgemeinert werden: angenähertes
Spurenmittel-'Redfield'-Verhältnis (Morel et al.,
2003):



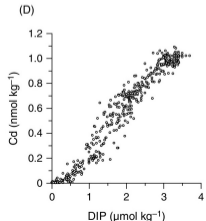
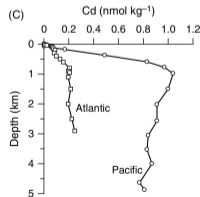
BIOLOGIE IST MEHR ALS KOHLENSTOFF

Alfred C. Redfield (1934, 1958):
Phytoplankton hat eine fast konstante
Zusammensetzung mit C:N:P = 106:16:1 mol mol⁻¹

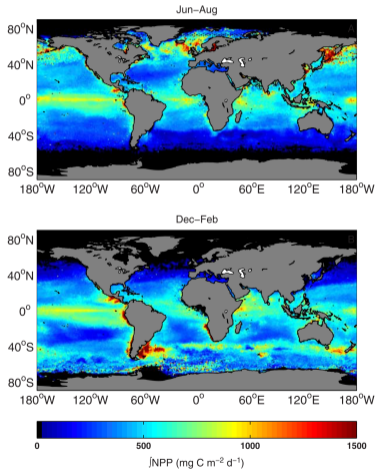
kann auch auf andere biologisch wichtige
Elemente verallgemeinert werden: angenähertes
Spurenmittel-'Redfield'-Verhältnis (Morel et al.,
2003):



→ Konzentration vieler
'nutrient-type' Elemente ko-variiert
mit denen von C, N and P



NÄHRSTOFFE & LICHT BESTIMMEN PRODUKTIVITÄT



(Westberry et al., 2008)

- Die Netto-Primärproduktion im Ozean ist $\approx 50\text{-}60 \text{ PgC yr}^{-1}$, dieselbe wie an Land, trotz einer Biomasse, die um etwa einen Faktor 100 kleiner ist!
- Verteilung und Stärke biologischer Produktion hängen davon ab, wo und wie schnell Zirkulation und Vermischung exportierte Nährstoffe zurück an die Oberfläche bringen
- Licht braucht es natürlich auch

EIN GESCHLOSSENES SYSTEM?

Produktion und Sinken von Biomasse entfernen Nährstoffe (N, P, Fe, Co, Zn, ...) aus der Oberflächenschicht

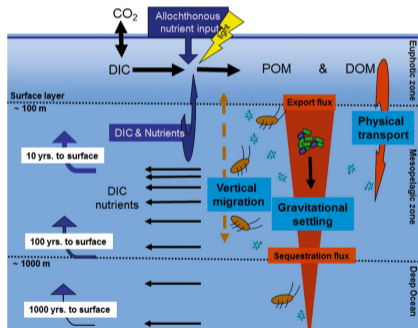
bakterielle Remineralisierung setzt sie in der Tiefe wieder frei

Zirkulation bringt sie zurück an die Oberfläche

Aber: wie viel letztlich zurückkehrt unterscheidet sich zwischen den Elementen!

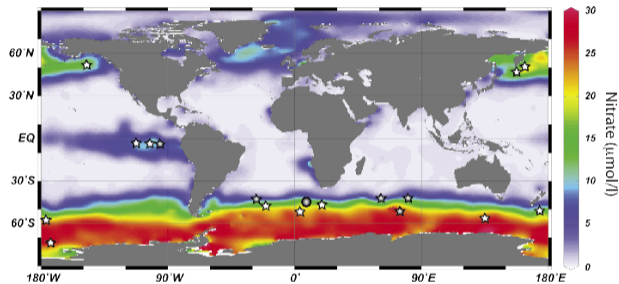
Einige Verweildauern:

- Phosphor: 25000 Jahre
- Stickstoff: 3000 Jahre
- Eisen: 10-100 Jahre



(Passow et al., 2014)

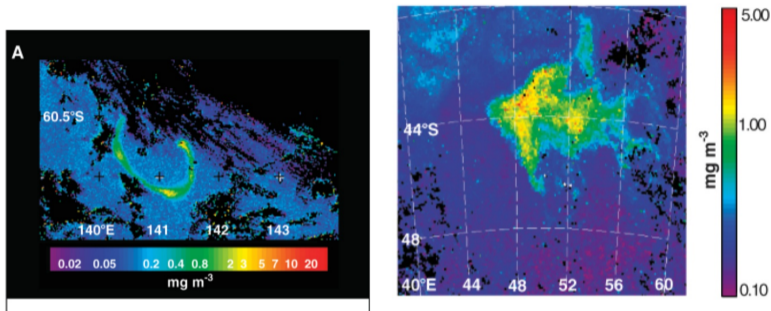
EISENLIMITIERUNG



(Martinez-Garcia and Winckler, 2014)

- High-Nutrient-Low-Chlorophyll-Regionen: trotz ausreichend Stickstoff und Phosphor wenig biologische Produktion
- v.a. dort, wo alte Wassermassen an die Oberfläche kommen
- was dort fehlt, ist Eisen; Sterne markieren *Eisendüngungsexperimente*

KÜNSTLICHE UND NATÜRLICHE EISENDÜNGUNG

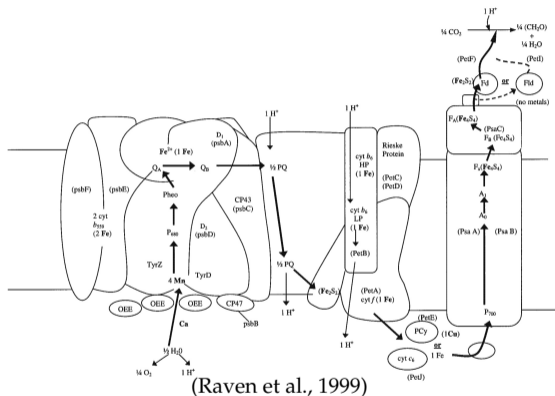


(Boyd et al., 2007)

- künstliche Eisendüngung (links, SOIREE): Eisen wird per Schiff ausgebracht
- natürliche Eisendüngung (rechts, Crozet island): Eine Insel und ihre Schelfe fungiert als Eisenquelle in einer eisenarmen Umgebung

beides führt zu erhöhtem Chlorophyll, Primärproduktion, ...

EISENBEDARF VON PHYTOPLANKTON



- Eisen ist involviert in vielen zentralen Redoxreaktionen
- wohl am wichtigsten: Elektronentransportkette um die Photosysteme I und II
- aber auch in Nitratreduktase, Nitrogenase, ...

WARUM IST DIE VERWEILDAUER VON FE SO KURZ?

Eisen kann im Meerwasser in verschiedenen Formen existieren:

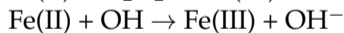
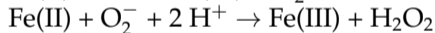
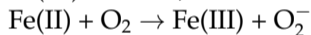
- anorganisch in den Redoxzuständen Fe(III) and Fe(II)
- Fe(II) ist löslich, Fe(III) bildet Kolloide und Niederschläge
- in Anwesenheit von O₂ wird Fe(II) schnell oxidiert
- photochemische Prozesse können Fe(II) produzieren
- es gibt starke organische Fe-bindende Liganden in Meerwasser
- typischerweise ist 99% des wirklich gelösten Eisens an diese gebunden

Diese sogenannte *Eisenspeziation* beeinflusst Eisenverlust, Löslichkeit von Eisen, aber auch Eisenaufnahme . . . stark

REDOX-ZYKLUS VON FE

die beiden Redoxzustände von Fe in Meerwasser sind Fe(III) (ferric iron) and Fe(II) (ferrous iron)

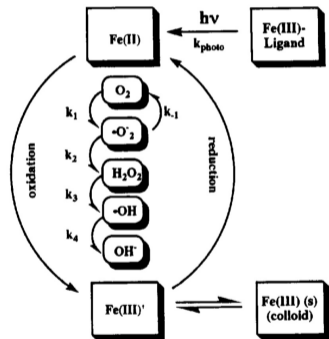
In Anwesenheit von O_2 wird Fe(II) schnell zu der thermodynamisch stabilen Form Fe(III) oxidiert, mit den Teilreaktionen



Biologische und photochemische Produktion des O_2^- -Radikals kann durch

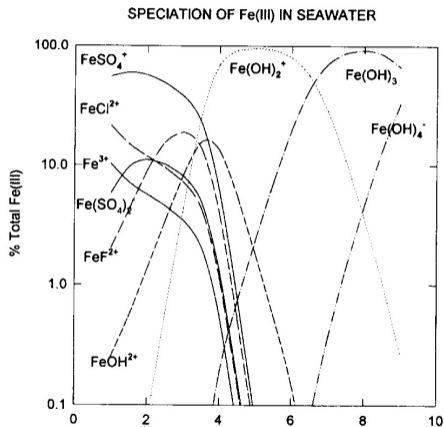
$$Fe(III) + O_2^- \rightarrow Fe(II) + O_2$$

das System aus dem thermodynamischen Gleichgewicht treiben



(Miller et al., 1995)

ANORGANISCHE SPEZIATION VON Fe(III)

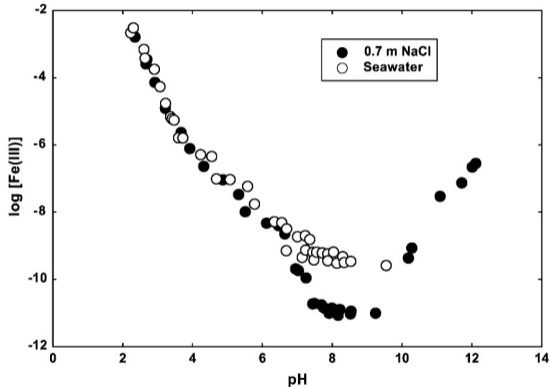


(Millero 1995)

bei einem pH von 8, typisch für Meerwasser, ist Fe(III) fast vollständig in der Form $\text{Fe}(\text{OH})_n^{3-n}$

die neutrale Form $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ist äquivalent zu $\text{FeO}(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$, Eisenoxyhydroxid

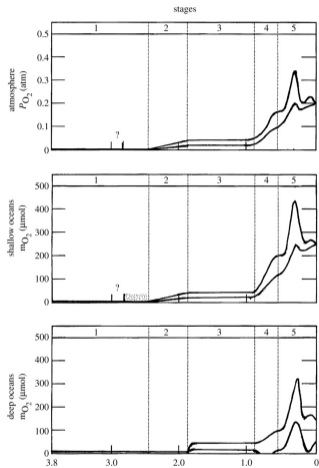
LÖSLICHKEIT VON Fe(III)(OH)_3 IST GERING



(Liu and Millero, 2002)

dadurch ist bei einem $\text{pH} \approx 8$ die Löslichkeit von $\text{Fe(III)} \ll 1 \text{ nmol kg}^{-1}$!

EINE KRISE VOR LANGER ZEIT

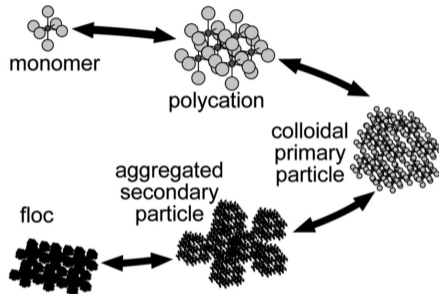


Sauerstoff in Atmosphäre/Ozean,
Holland, 2006



Anstieg des Sauerstoffgehaltes in der Erdgeschichte führte zum Ausfallen von Fe(II); viele der kommerziell ausgebeuteten Erzlagerstätten wurden so gebildet; vor allem die 'banded iron formations' z.B. in Südafrika

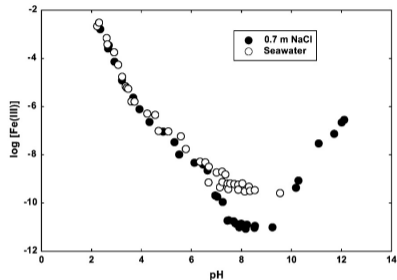
SCHRITTE IN DER AUSFÄLLUNG VON Fe(III)



(Rose, 2013)

Bei Übersättigung bildet sich zuerst amorphes Fe-Oxyhydroxid durch Aggregation von kleinen Polymeren über Kolloide diese wiederum aggregieren mit Partikeln Kinetik dieses 'scavenging' genannten Prozesses ist kompliziert

KOMPLEXBILDUNG



Gegenüber einer reinen Salzlösung, ist die Löslichkeit von Fe in Meerwasser erhöht; das liegt an der Präsenz sogenannter 'organischer Liganden'

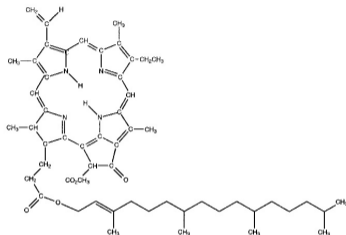
(Liu and Millero, 2002)

Diese Liganden

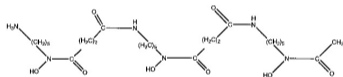
- binden typischerweise sehr stark ($pK_{FeL} > 10$)
- kommen in Konzentrationen von $\approx 1 \text{ nmol kg}^{-1}$ vor

Ist das eine 'Reaktion' der marinen Biologie auf die Knappheit von Fe, um mehr davon in Lösung zu halten?

WOHER KOMMEN DIE FE-BINDENDEN LIGANDEN?



**Phaeophytin
(porphyrin)**

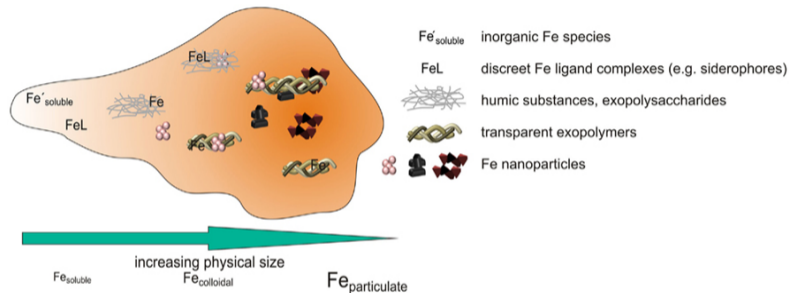


**Desferrioxamine
(hydroxamate)**

Witter et al., 2000

Zwei Haupttypen von Liganden: a) Abbauprodukte, wie etwa Porphyrine, und b) Siderophore, kleine, sehr spezifisch bindende Moleküle, von Bakterien unter Fe-Stress ausgeschieden
Beide Typen wurden in Meerwasser nachgewiesen, vollständige Klassifikation fehlt

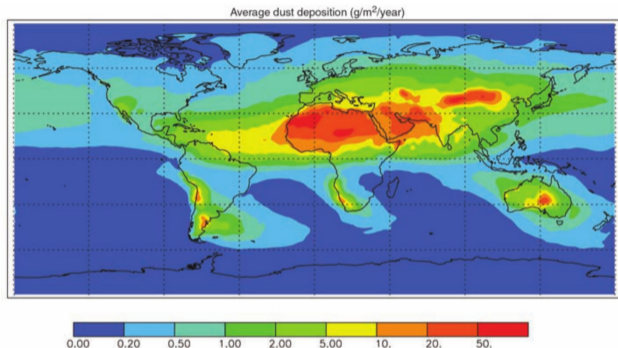
ES IST NOCH ETWAS KOMPLEXER..



Gledhill et al., 2012

Auch organische Liganden sind z.T. kolloidal, so dass ihre Chemie mit in das Größenklassenkontinuum gelöst-partikulär hineinspielt

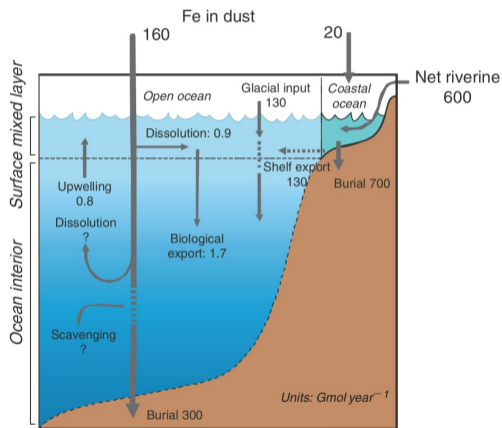
DIE HAUPTQUELLE VON EISEN: STAUBDEPOSITION



(Jickells et al., 2005)

- Staub trägt eine große Menge Eisen in den Ozean
- aber nur ein kleiner (und variabler) Teil löst sich
- Auflösung hängt ab von trockener/nasser Deposition atmosphärischer Geschichte der Partikel, chemischen Reaktionen im Wasser ...

ANDERE EISENQUELLEN



(Hunter, 2007)

Neben Staub gibt es noch andere Quellen von Eisen:

- Diagenese (Abbauprozesse) im Sediment
- Hydrothermalquellen
- Flüsse
- Vulkanasche
- kosmischer Staub

für viele dieser Quellen fällt ein großer Teil des Eintrags nahe der Quelle wieder aus

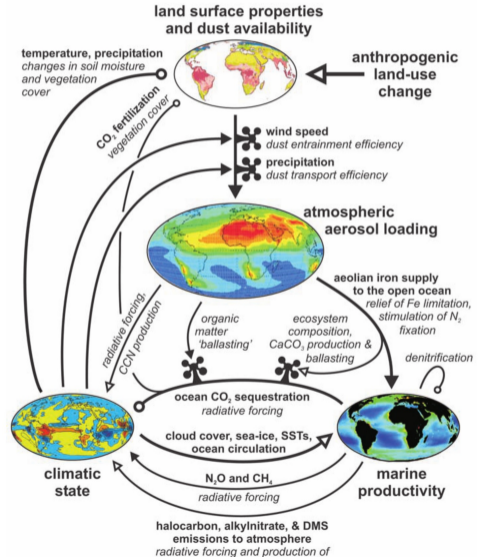
→ die Quantifizierung dieser Quellen ist schwierig

WARUM MODELLE?

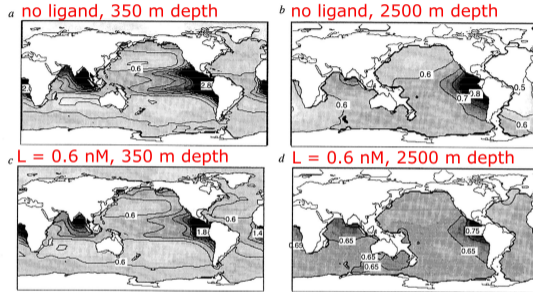
Illustration mehrerer feedbacks, die Klima, Staub, und Eisenkreislauf verbinden (Jickells et al., 2005)

Eisen im Ozean beeinflusst das Klima und ist von ihm beeinflusst (z.B. mehr Staub in trockenerem Eiszeitklima)

Es gibt eine Reihe weiterer feedbacks, die z.T. auch Änderungen der Eisenspeziation beinhalten (z.B. Auswirkungen von Versauerung)



DAS ERSTE MODELL: ARCHER & JOHNSON (2000)



- einzige Eisenquelle: Staub
- scavenging = inorganisches Fe/τ
- ohne Liganden: $\tau = 650$ years
- mit Ligand = 0.6 nmol kg^{-1} : $\tau = 100$ years

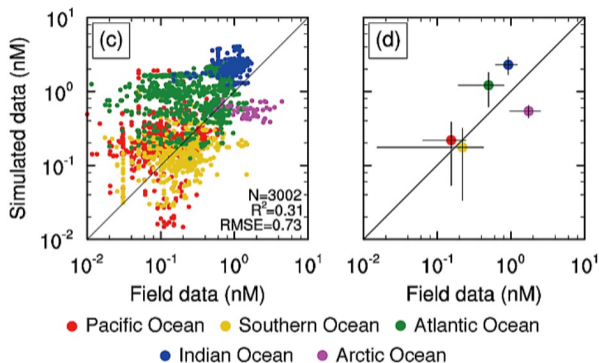
Schlussfolgerung damals: Liganden nötig, um unrealistischen Gradient in Fe zwischen Atlantik/Pazifik zu verhindern

DER GEGENWÄRTIGE 'KONSENS' IN EISENMODELLEN

Die meisten globalen biogeochemischen Modelle enthalten inzwischen einen Eisenkreislauf

- und ignorieren Fe-Speziation, ausser..
- dass sie zwischen inorganischem und organisch komplexierten Fe unterscheiden
- die Ligandenkonzentration ist auf einen global einheitlichen Wert gesetzt (typisch 0.6 nM)
- Verlust von Eisen an Partikel \propto inorganischem Eisen (manchmal auch zu Partikelkonzentration)
- Verlustrate ist adjustiert, so dass Fe-Konzentration im tiefen Ozean 'vernünftig' ist
- Staubdeposition aus atmosphärischen Transportmodellen
- Sedimentquelle von Fe aus wenigen Beobachtungen extrapoliert

ERGEBNISSE SIND SO 'NA JA'



(Misumi et al. 2013, die tapfer genug waren, das zu zeigen)

Auch die besten Modelle dieser Art reproduzieren nur die allergrößten Muster der globalen Fe-Verteilung; lokal haben sie kaum Vorhersagekraft

FEMIP: IRON MODEL INTERCOMPARISON PROJECT

Global Biogeochemical Cycles

RESEARCH ARTICLE

10.1002/2015GB005289

Key Points:

- First intercomparison of 13 global iron models highlights key challenges in reproducing iron data
- Wide uncertainty in iron input fluxes

How well do global ocean biogeochemistry models simulate dissolved iron distributions?

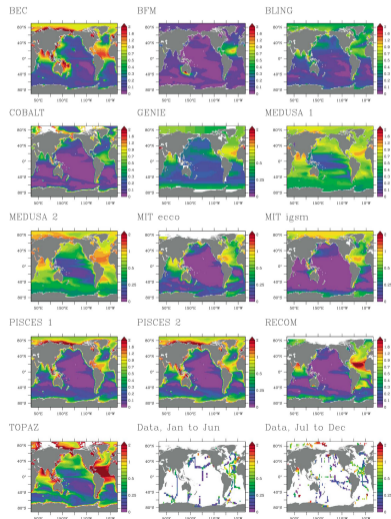
Alessandro Tagliabue¹, Olivier Aumont², Ros DeAth³, John P. Dunne⁴, Stephanie Dutkiewicz⁵, Eric Galbraith^{6,7}, Kazuhiro Misumi⁸, J. Keith Moore⁹, Andy Ridgwell^{3,10}, Elliot Sherman⁹, Charles Stock⁴, Marcello Vichi^{11,12}, Christoph Völker¹³, and Andrew Yool¹⁴

Table 1. A Summary of the FeMIP Models^a

| Model | Spin-Up | Fe Sources | | | | Fe Chemistry | | | | Fe Biology | | Particles | |
|---------|--------------|------------|----------|--------------|-------|--------------|------------|------------|----------|------------|-----------|-----------|--------------|
| | | Dust | Sediment | Hydrothermal | River | Ligands | Speciation | Scavenging | Colloids | Demand | Recycling | Pools | Regeneration |
| BEC | 290 years | yes | yes | yes | yes | Fixed | Implicit | 2 | no | Variable | Fixed | 0 | Coupled |
| BFM | 30 years | yes | no | no | yes | Fixed | Explicit | 1 | no | Variable | Variable | 1 | Coupled |
| BLING | 1,800 years | yes | yes | no | no | Fixed | Explicit | 2 | no | Variable | Fixed | 1 | Coupled |
| COBALT | 100 years | yes | yes | no | no | Fixed | Explicit | 1 | no | Variable | Variable | 1 | Specific |
| GENIE | 10,000 years | yes | no | no | no | Fixed | Explicit | 2 | no | Variable | Variable | 1 | Coupled |
| MEDUSA1 | 40 years | yes | no | no | no | Fixed | Explicit | 1 | no | Fixed | Fixed | 1 | Coupled |
| MEDUSA2 | 140 years | yes | yes | no | no | Fixed | Explicit | 1 | no | Fixed | Fixed | 1 | Coupled |
| MITecco | 40 years | yes | yes | no | no | Fixed | Explicit | 2 | no | Fixed | Variable | 1 | Coupled |
| MITgism | 190 years | yes | yes | no | no | Fixed | Explicit | 2 | no | Fixed | Variable | 1 | Coupled |
| PISCES1 | 3,000 years | yes | yes | yes | yes | Fixed | Explicit | 2 | yes | Variable | Variable | 2 | Coupled |
| PISCES2 | 3,000 years | yes | yes | yes | yes | Dynamic | Explicit | 2 | yes | Variable | Variable | 2 | Coupled |
| REcoM | 1,000 years | yes | yes | no | no | Fixed | Explicit | 2 | no | Both | Fixed | 1 | Coupled |
| TOPAZ | 1,000 years | yes | yes | no | no | Dynamic | Explicit | 2 | no | Variable | Variable | 1 | Coupled |

^aIndicated are the number of years of model spin-up; which iron sources are represented; whether ligands are present, fixed, or dynamic; whether Fe chemistry is considered implicitly (i.e., a threshold) or explicitly (i.e., computing free Fe as a function of ligands and conditional stability of complexes); the order of Fe scavenging (1 = uniform rate and 2 = also a function of particles); whether colloidal pumping loss of DFe is represented; if biological cycling has a fixed or variable demand for Fe (Fe quota); if recycling is a fixed rate of variable (as a function of their Fe demand); how many particulate Fe pools are represented (if any); and whether the regeneration efficiency of particulate Fe is specific or is coupled to other tracers (carbon or nitrogen, for example).

FEMIP II



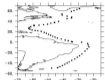
Konzentration von Fe an der Meeresoberfläche, Modelle und Daten (Tagliabue et al. 2016)

Eisenverteilung an der Oberfläche unterscheidet sich teils deutlich zwischen Modellen

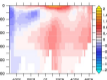
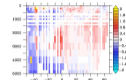
kann zurückgeführt werden auf verschiedene Annahmen über 'scavenging rate' und Stärke der Eisenquellen aus dem Sediment

FEMIP III

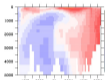
Festar based on Nitrate, GA-02, Cruise



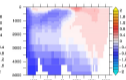
BEC



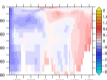
BFM



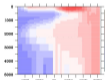
BLING



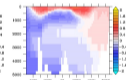
COHALT



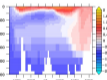
GENIE



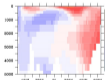
MEDUSA1



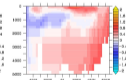
MEDUSA2



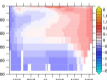
MITecco



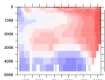
MITigsm



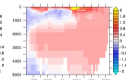
PISCES1



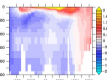
PISCES2



RECOM



TOPAZ



Fe-Exzess entlang der GEOTRACES section
im Westatlantik (Tagliabue et al. 2016)

Biologisch wichtig: Fe-Exzess relativ
zu anderen Nährstoffen, etwa Nitrat

$$Fe^* = Fe - R_{Fe:N} NO_3$$

caveat: Fe:N ratio ist nur annähernd
konstant

Einige Modelle bekommen die
Verteilung von Fe-Exzess/Mangel
gut hin

ÜBEREINSTIMMUNG AUS DEM RICHTIGEN GRUND?

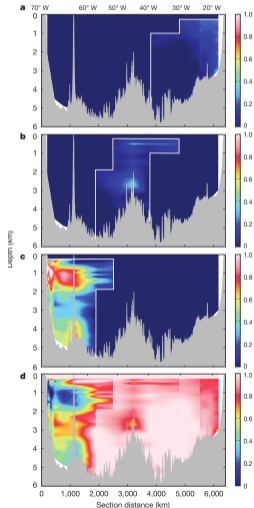
Table 2. A Summary of the Magnitude of the Fe Sources, the Total and Average Fe Inventories, and the Residence Time of Fe Across the FeMIP Models

| Model | Fe Sources (Gmolyr ⁻¹) | | | | | Fe Inventory (×10 ¹¹ mol) | Average Fe (nmoles L ⁻¹) | Residence Time (years) |
|---------|------------------------------------|----------|--------------|--------------------|-------|---|---|---------------------------|
| | Dust | Sediment | Hydrothermal | Rivers | Total | | | |
| BEC | 21.9 | 84.6 | 17.7 | 0.34 | 124.5 | 10.1 | 0.74 | 8.1 |
| BFM | 1.4 | 0 | 0 | 0.06 | 1.4 | 8.8 | 0.65 | 626.3 |
| BLING | 3.3 | 9.1 | 0 | 0 | 12.4 | 5.3 | 0.37 | 42.4 |
| COBALT | 32.5 | 155 | 0 | 0 | 182.5 | 6.8 | 0.50 | 3.7 |
| GENIE | 1.8 | 0 | 0 | 0 | 1.8 | 10.1 | 0.48 | 560.0 |
| MEDUSA1 | 2.7 | 0 | 0 | 0 | 2.7 | 6.3 | 0.46 | 232.0 |
| MEDUSA2 | 3.4 | 2.9 | 0 | 0 | 6.8 | 4.8 | 0.35 | 69.9 |
| MITecco | 3.5 | 104 | 0 | 0 | 107.5 | 8.8 | 0.65 | 8.2 |
| MITigsm | 1.4 | 194 | 0 | 0 | 195.4 | 9.0 | 0.66 | 4.6 |
| PISCES1 | 32.7 | 26.6 | 11.3 | 2.5 | 71.0 | 8.1 | 0.59 | 11.5 |
| PISCES2 | 32.7 | 26.6 | 11.3 | 2.5 | 71.0 | 11.2 | 0.81 | 15.7 |
| REcoM | 3.7 | 0.6 | 0 | 0 | 4.3 | 12.5 | 0.73 | 291.6 |
| TOPAZ | 13.8 | 74.8 | 0 | 0 | 88.6 | 6.8 | 0.50 | 7.6 |
| | | | | Mean | 66.9 | 8.3 | 0.58 | 144.7 |
| | | | | Standard deviation | 67.1 | 2.2 | 0.14 | 175.8 |

Modelle haben um Größenordnungen verschiedene Eisenquellen
trotzdem ähneln sich die modellierten mittleren Fe-Konzentrationen
Warum? Weil die scavenging-Rate zum 'tunen' benutzt wird

Vorhersagekraft der Modelle für andere Klimazustände?
→ Fortschritt in der Beschreibung der Prozesse nötig

TROPISCHER ATLANTIK: VON STAUB DOMINIERT

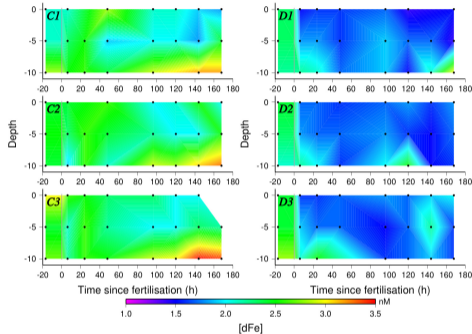


relative Rolle verschiedener Eisenquellen entlang eines Schnittes über den subtropischen Atlantik geschätzt aus der Isotopenzusammensetzung von Fe

- Sedimentdiagenese
- Hydrothermalquellen
- suspendierte Sedimentpartikel
- Saharastaub

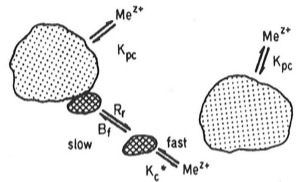
→ im subtropischen Atlantik dominiert Staub als Quelle von Eisen

STAUB KANN AUCH ALS EISENSENKE WIRKEN



(Wagener et al. 2010)

Abnahme von gelöstem Eisen in Mesokosmen nach Hinzufügung von Staub

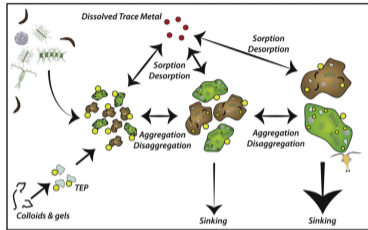


(Honeyman & Santschi 1989)
 Mechanismus der Abnahme:
 Partikel → Aggregation von
 Fe-haltigen Kolloiden

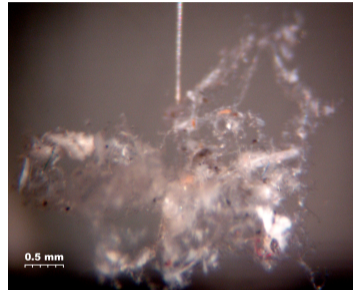
welche Rolle spielt das im offenen Atlantik, wo meist biogene Partikel dominieren?

braucht Modellierung von Partikeldynamik!

PARTIKELDYNAMIK



Aggregationsprozesse (Jackson and Burd 2015)

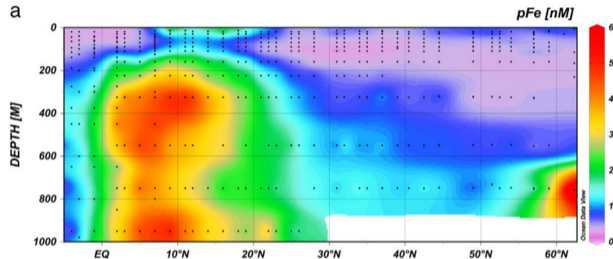


typisches marines Aggregat (Iversen, pers. comm.)

Staub trägt vorwiegend μm -große Partikel ein; diese sinken kaum von alleine

Sinken dominiert durch große, gemischt organisch/anorganische Aggregate

LITHOGENES MATERIAL IM ATLANTIK



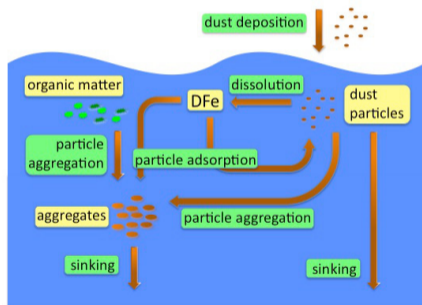
partikuläres Fe entlang A16N (Barrett et al. 2012)

neue Daten über lithogene Partikel aus GEOTRACES-Messungen von partikulären Spurenmetallen (Barrett et al. 2012, 2015, ...)

- erhöhtes pFe unter der Staubfahne der Sahara
 - hohes pFe an der Oberfläche, Minimum bei 100 m, dann wieder Zunahme
 - in der Tiefe v.a. kleine (μm) Partikel
 - lithogene Partikel dominieren um 100 m, Anteil sinkt mit Abstand von Afrika
- deutet auf dynamische Aggregations/Disaggregationsprozesse hin

MODELLIERUNG LITHOGENER PARTIKEL

globales biogeochemisches Modell REcoM mit Eisenkreislauf (Hauck et al. 2013, Völker and Tagliabue 2015)



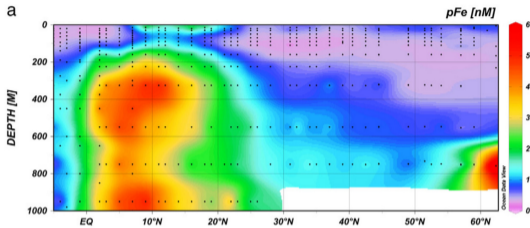
lithogene Partikel mit zwei Grössenklassen (feiner Staub und Aggregate)

quadratische Aggregation, Rate abgeschätzt aus aggregation kernel, lineare Disaggregation

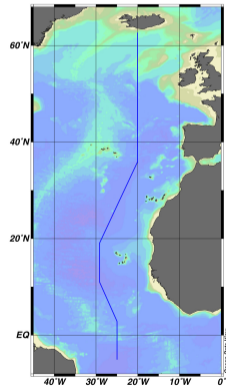
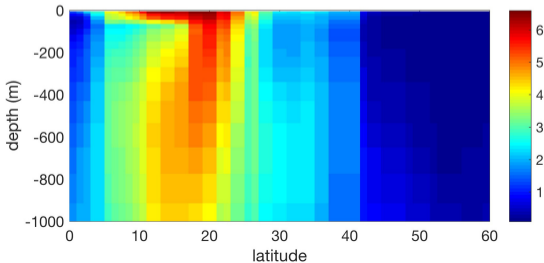
lithogene Partikel wirken als zusätzliche 'scavenging agents' von gelöstem Fe

scavenging proportional zur Partikelkonzentration

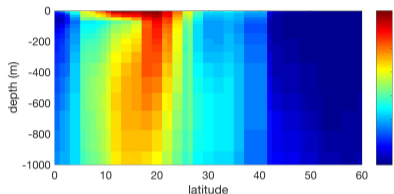
MODELLIERTES UND GEMESSENES pFe



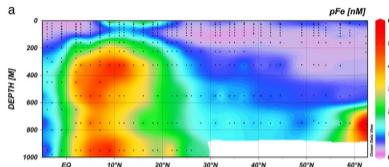
partikuläres Fe entlang Schnitt A16N (Barrett et al. 2012)



MODELLIERTES UND GEMESSENES pFe



modelliertes pFe (nM) entlang A16N

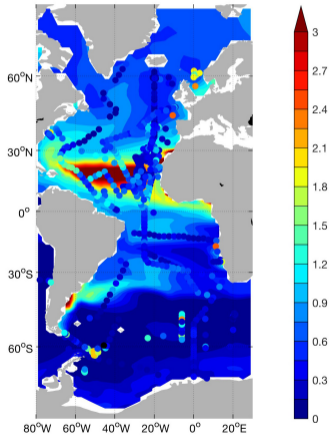


gemessenes pFe (nM) entlang A16N (Barrett et al. 2012)

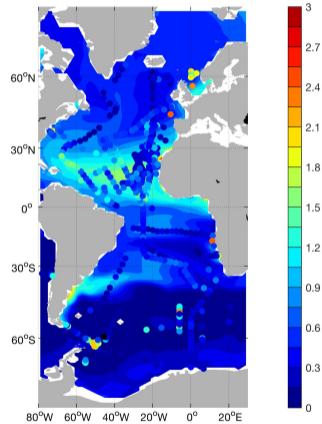
Übereinstimmung, aber auch Differenzen:

- + pFe Konzentration hat richtige Größenordnung
- + Minimum der Partikelkonzentration um 100 m
- + Größenklassenverteilung konsistent mit Ohnemus et al. (2015)
- pFe Konzentration an der Oberfläche etwas hoch → Aggregationsrate?
- tiefes pFe Maximum zu tief → variable Disaggregation?
- tiefes pFe Maximum zu weit nördlich → Staubdeposition?
- Nepheloidschichten (aufgewirbeltes Material vom Boden) fehlen

AUSWIRKUNG AUF GELÖSTES FE

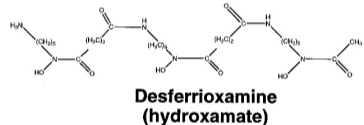
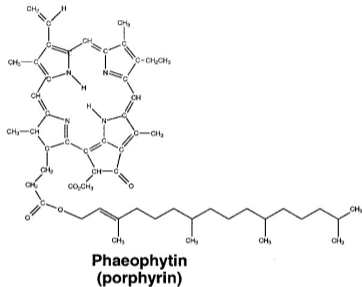


dFe mit Staub nur als Fe-Quelle



dFe mit Staub als Quelle und als Senke

ROLLE ORGANISCHER LIGANDEN



Witter et al., 2000

Löslichkeit von Fe ist bestimmt durch Menge organischer Liganden
diese werden biologisch produziert und abgebaut
die meisten Modelle nehmen eine konstante Ligandenkonzentration an

EIN KONZEPTIONELLES LIGANDENMODELL

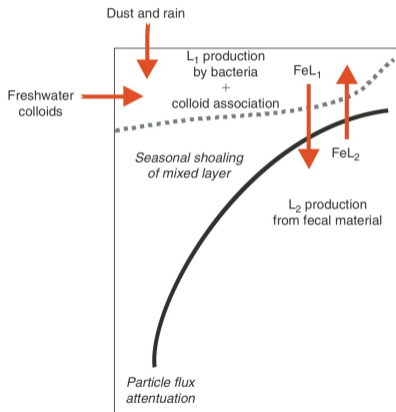


Fig. 5. Idealised cycle for ligands L_1 and L_2 in the ocean.

Konzeptionelles Modell von Hunter und Boyd 2007 für Fe-bindende Liganden:

Zwei Ligandenklassen:

die eine 'Abfallprodukt' der Remineralisierung im Inneren des Ozeans und mehr refraktär,

die andere produziert von Bakterien nahe der Oberfläche, eher labil

EIN ETWAS EINFACHERES MODELL, ABER GLOBAL

nur ein Ligand

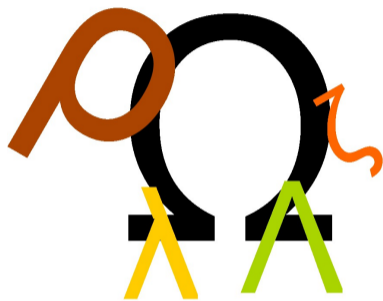
zwei Quellen: Abbau von organischen Partikeln + Exkretion durch Biologie

vier Senken: Bakterieller Abbau + photochemischer Abbau + Eisenaufnahme + Aggregation

$$\frac{\partial}{\partial t}L + \mathbf{U} \cdot \nabla L = a(E_{DON} + rD) - 1/\tau L - \kappa I(z, t)L - \begin{cases} \alpha U_{Fe} & \text{if } L > 0 \\ 0 & \text{if } L \leq 0 \end{cases} - p\gamma L$$

einige unbekannte Parameter: **Ligand:Kohlenstoff-Verhältnis in Exkretion** a , **Bakterielle Abbaurrate** τ **photochemische Abbaurrate** κ , **Anteil von Liganden die bei Eisenaufnahme zerstört werden** α , **kolloidaler Anteil der Liganden** p

HILFE!



Ein Modellelefant

“Mit fünf Parametern kann man einen Elefanten bauen” (Dirk Olbers)

Lassen sich einige der Parameterwerte aus Laborstudien oder in-situ-Messungen ableiten?

LIGANDEN:KOHLENSTOFF-VERHÄLTNIS

- Wagener et al. (2008): Ligand:DOC-Korrelation, Oberflächenwasser des Mittelmeeres: Ligand:DOC $\approx 10^{-4}$ mol mol⁻¹
- Schlosser und Croot (2009): Ligand:PO₄ Korrelation unter Oberflächenschicht im Mauritanischen Auftriebsgebiet: ligand:PO₄ $\approx 10^{-3}$ mol mol⁻¹
- Kuma et al. (1998) ähnliche Ligand:PO₄ Korrelation, im tiefen Nordpazifik, 10-fach kleinerer Wert: Ligand:PO₄ $\approx 10^{-4}$ mol mol⁻¹
- Boyd et al. (2010): Ligand:Fe-Verhältnis in Abbauxperiment mit typischen organischen Partikeln ≈ 3 mol mol⁻¹

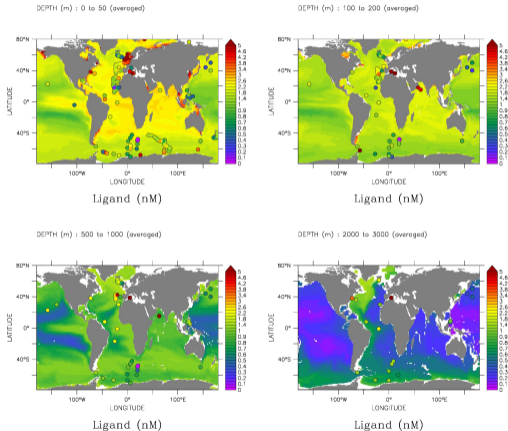
Unter Redfield-Verhältnissen für C:N:P:Fe ergibt sich ein Ligand:C-Verhältnis von $10^{-4} \leq a < 10^{-6}$ mol mol⁻¹ wahrscheinlich eher $10^{-4} \leq a < 10^{-5}$ mol mol⁻¹, niedrigere Werte (Kuma et al., 1998) beeinflusst durch Ligandenabbau in 'altem' Wasser

ZEITSKALA FÜR LIGANDENABBAU

- Gesamtexport organischen Kohlenstoffs über 100 m $\approx 10 \text{ PgC yr}^{-1}$, der grösste Anteil davon abgebaut in der Wassersäule
- Annahme Ligand:C-Verhältnis von $10^{-5} \text{ mol mol}^{-1}$
- typische Ligandenkonzentration in tiefem Ozean $\approx 1 \text{ nmol kg}^{-1}$

Aus Annahme eines Gleichgewichts zwischen Produktion und Abbau von Liganden unterhalb von 100 m ergibt sich eine Abschätzung der Lebensdauer der Liganden um 200 Jahre (kürzer, wenn das Liganden:C-Verhältnis höher ist)

DIE RESULTIERENDE LIGANDENVERTEILUNG

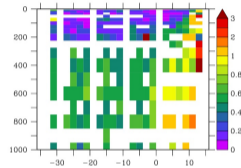
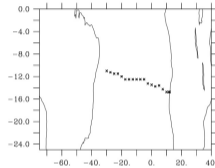


Annahmen:
“ligand continuum”:
höhere Abbaurate wenn
Ligandenkonzentration hoch
ist
kolloidaler Anteil an
Liganden von 0.5, dieser
nimmt an Aggregation teil

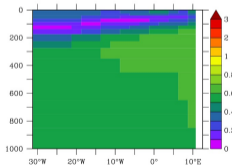
Vergleich mit
Ligandenmessungen:
bias = -0.1 nM, RMSE = 1.4
nM

AUSWIRKUNGEN AUF DIE EISENVERTEILUNG

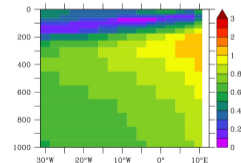
CoFeMUG, Cruise



PISCES 1, DFe, COFE

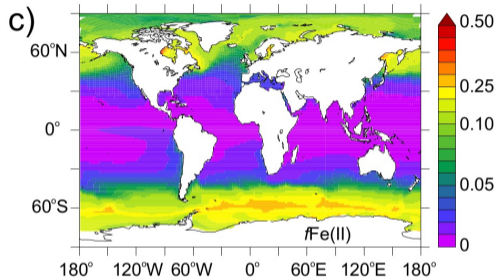


PISCES 2, DFe, COFE



dFe entlang der CoFeMUG-Expedition; unten links konstante Liganden; unten rechts variable Liganden

EIN NICHT BEHANDELTES THEMA: PHOTOCHEMIE

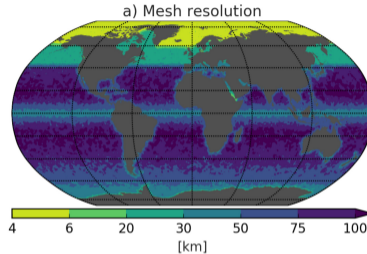


Anteil von Fe in der Form von Fe(II), Tagliabue & Völker, 2011

Photochemische Prozesse erzeugen Fe(II) nahe der Oberfläche

- Das spielt vermutlich eine Rolle für Löslichkeit von Fe aus Staub
- Photochemische Prozesse agieren auf sehr kurzen Zeitskalen → steifes Problem
- mit GEOTRACES Zunahme der Beobachtungsdaten → Modellvalidierung

EIN WEITERES THEMA: SEDIMENTQUELLEN



Gitterauflösung in einem setup von FESOM mit Fokus auf der Arktis, Schourup-Kristensen et al., submitted

Sedimentquelle von Eisen ist große Unsicherheit in Eisenmodellen
wird getrieben von oberflächennahen anoxischen Sedimentschichten
vor allem in flachen Schelfgebieten, in konventionellen Ozeanmodellen
mit regulären Gittern kaum aufgelöst
hier können Modelle auf unstrukturierten Gittern helfen

ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

- Eisen ist ein wichtiger Nährstoff im Ozean und beeinflusst den CO₂-Gehalt der Atmosphäre
- wegen seiner Partikelreaktivität ist die Verweildauer von Eisen im Ozean kurz; das hängt stark von seiner Speziation ab
- Modelle beschreiben das i.A. noch sehr vereinfacht und sind stark auf die gegenwärtige Verteilung hin getrimmt
- besseres Prozessverständnis nötig für verlässliche Fe-Modellierung
- zwei Beispiele behandelt, doppelte Rolle von Staub und Verteilung von Liganden, es gibt aber weitere

Fortschritt in der Eisenmodellierung ist inkrementell und es bleibt noch einiges zu tun.