

Der globale Kohlenstoffkreislauf

Eine wesentliche Motivation für die Untersuchung des globalen Kohlenstoffkreislaufs ist der anthropogen bedingte Anstieg der atmosphärischen Konzentration von klimarelevanten Spurengasen, insbesondere CO₂ und Methan (CH₄). Die atmosphärische CO₂- Konzentration stieg seit Beginn der Industrialisierung dramatisch an: zwischen 1750 und 1999 von 280ppm auf 367 ppm. Auch die atmosphärische Methankonzentration stieg seit 1750 um ca. 150% an.

Das atmosphärische CO₂- Budget

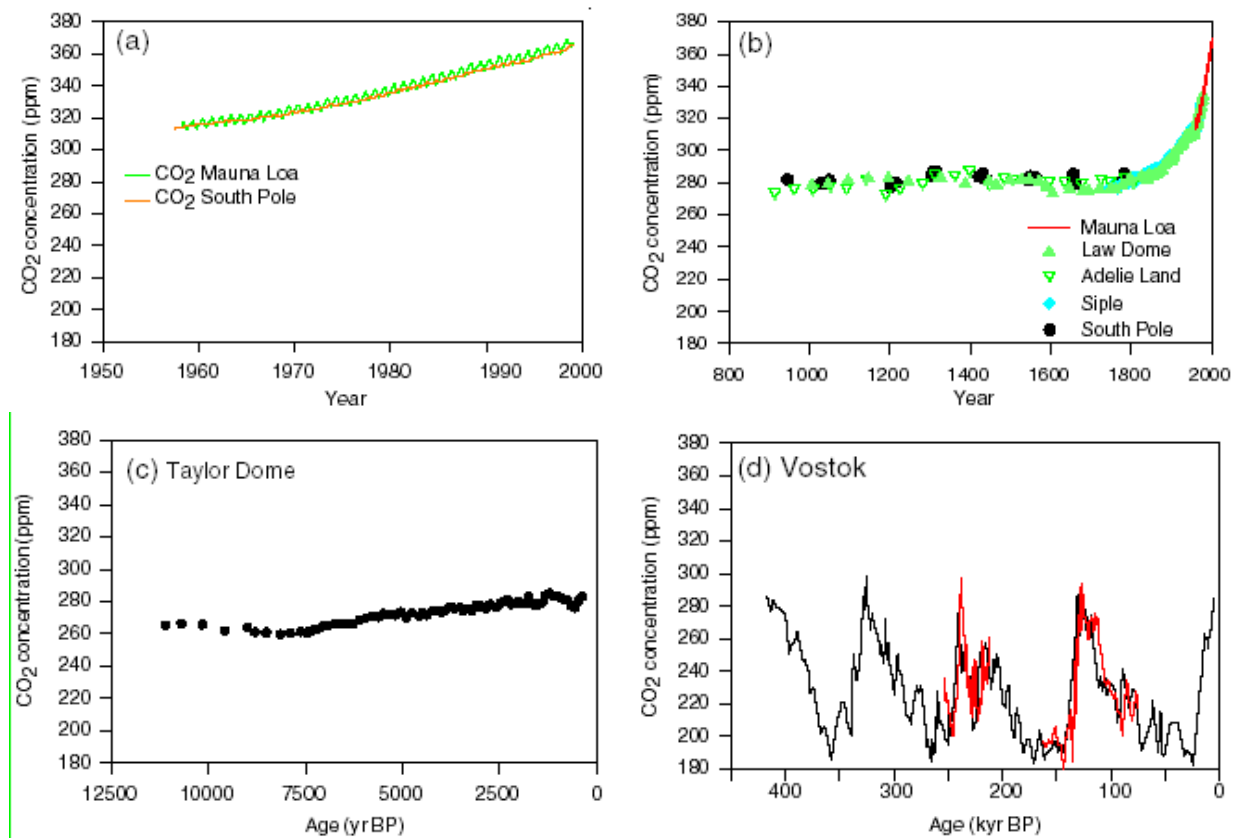


Abb. 1: Entwicklung der atmosphärischen CO₂- Konzentration auf unterschiedlichen Zeitskalen. (a): Direkte Messungen von atmosphärischem CO₂. (b): CO₂- Konzentration in Eisbohrkernen aus der Antarktis für das letzte Jahrtausend. (c): CO₂- Konzentration im Taylor Dome Eisbohrkern (Antarktis). (d): CO₂- Konzentration im Vostok Eisbohrkern (Antarktis) (unterschiedliche Farben sind Messungen unterschiedlicher Autoren). Quelle: IPCC-Report 2001.

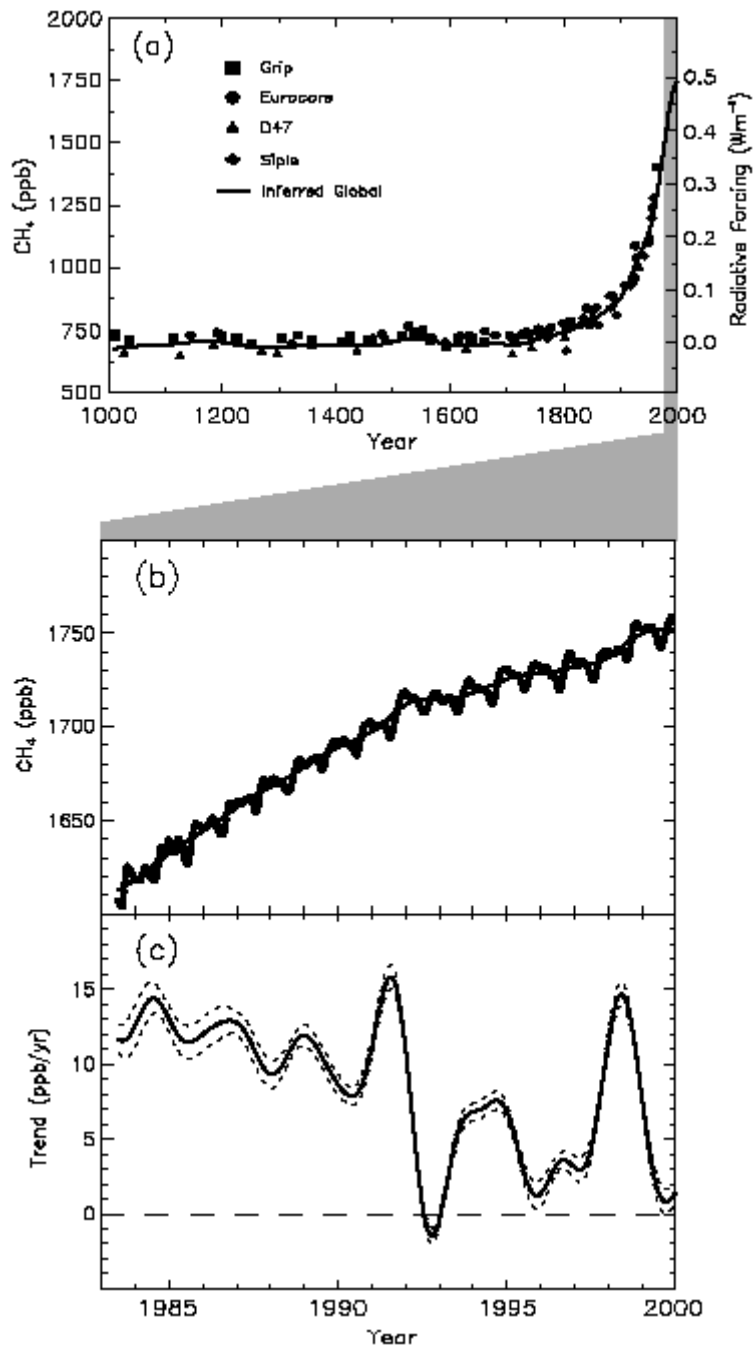


Abb. 2: Entwicklung der atmosphärischen Methan- Konzentration (a): Aus Eisbohrkernen, Firn, und direkten Messungen von Methan. (b): Globales mittel der Methan- Konzentrationen von 1983 bis 1999. (c): Jährlicher Anstieg der atmosphärischen Methan- Konzentration. Quelle: IPCC-Report 2001.

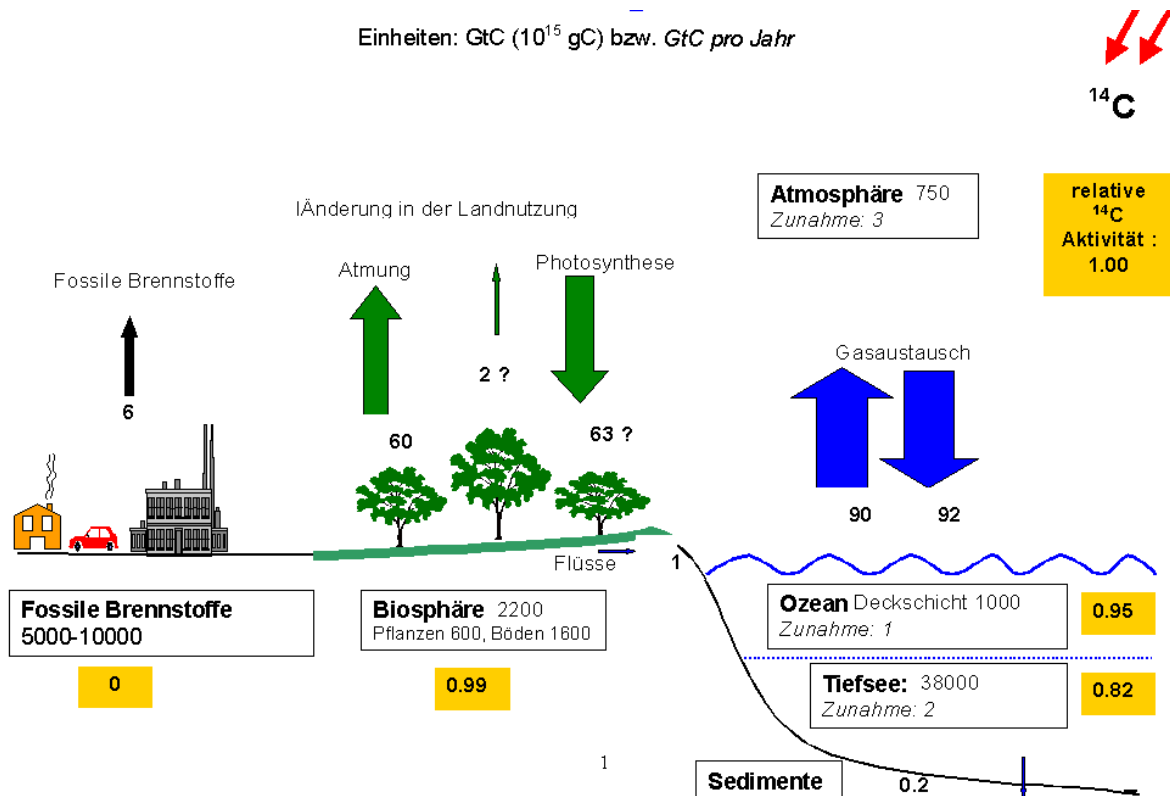


Abb. 3: Der globale Kohlenstoffkreislauf. Nach Produktion durch die Höhenstrahlung verteilt sich das ^{14}C auf alle Kohlenstoffreservoirs. Fossile Brennstoffe enthalten kein ^{14}C (von B. Kromer)

Wesentliche Flüsse von atmosphärischem CO_2 in Einheiten von GtC/Jahr (10^{15} g/Jahr) sind (IPCC-Report 2001):

	1980 - 1989	1990 - 1999
Anstieg in der Atmosphäre	3.3 ± 0.1	3.2 ± 0.1
Anthropogene Emissionen (Fossile Brennstoffe, Zement)	5.4 ± 0.3	6.3 ± 0.4
Austausch Ozean- Atmosphäre	-1.9 ± 0.6	-1.7 ± 0.5
Austausch Land- Atmosphäre	-0.2 ± 0.7	-1.4 ± 0.7

Der Anstieg der atmosphärischen CO_2 - Konzentration durch Verbrennung fossiler Brennstoffe kann teilweise durch die Aufnahme von CO_2 durch Biomasse und den Ozean kompensiert werden.

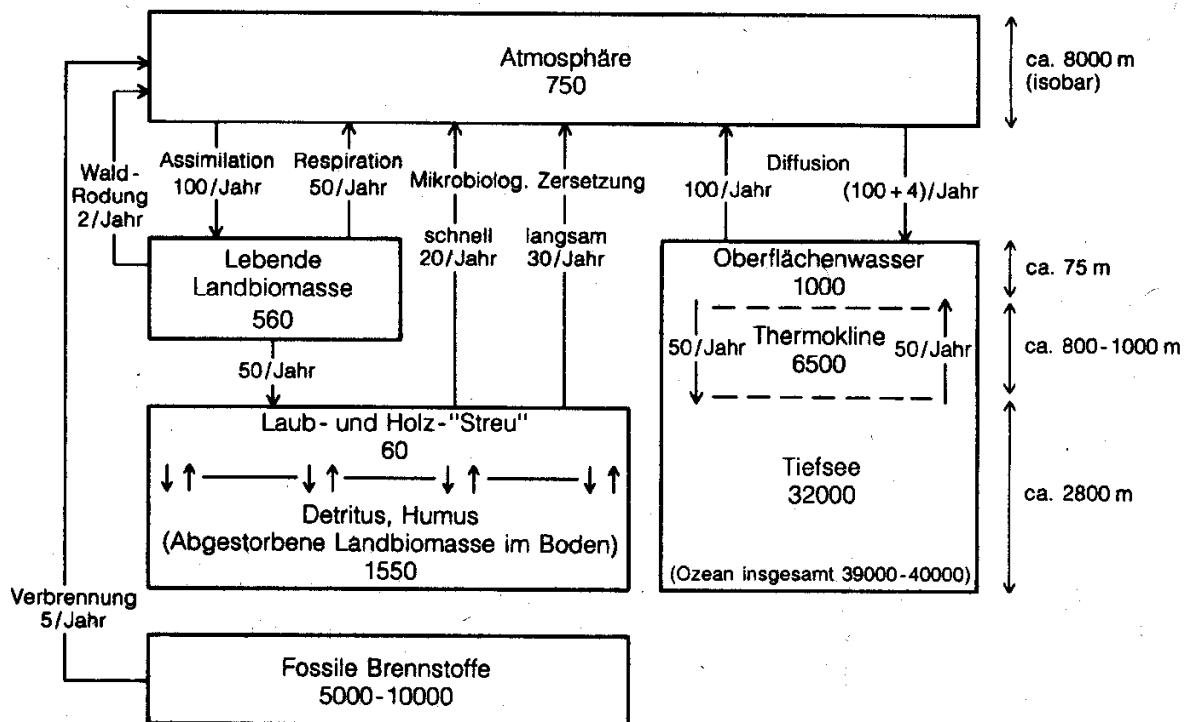
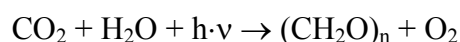


Abb. 4: CO₂-Kreislauf zwischen Atmosphäre, Biosphäre und Ozean. Zahlen in umrandeten Kästchen: Gehalt an Kohlenstoff im jeweiligen Reservoir in GtC. Zahlen an den Pfeilen: Jährliche Flüsse (GtC/Jahr). Aus Rödel, S. 342.

Die Rolle der Biosphäre im globalen Kohlenstoffkreislauf

Die Gesamtmasse an Kohlenstoff in der Biosphäre ist von der gleichen Größenordnung wie die der Atmosphäre. Bezüglich der Pufferkapazität der Biosphäre (durch Erhöhte Aufnahme von CO₂ bei steigender atmosphärischer CO₂-Konzentration) bestehen jedoch große Unsicherheiten. Neuere Abschätzungen ergaben, dass die Biosphäre trotz Änderung der Landnutzung (insbesondere die Rodung von Regenwald) und die damit Verbundenen CO₂-Emissionen netto eine Senke für CO₂ ist. Der wahrscheinliche Grund hierfür ist die erhöhte Wachstumsrate – und damit Aufnahme von CO₂ – bei ansteigender atmosphärischer CO₂-Konzentration.

Während des Wachstums wandeln Pflanzen CO₂ durch Photosynthese in Kohlehydrate um:



Daher ist die Aufnahme von CO₂ durch lebende Biomasse höchstens proportional zum CO₂-Partialdruck p_{CO_2} . Allerdings ist das Pflanzenwachstum meist auch durch andere Faktoren limitiert, z.B. die Verfügbarkeit von Sonnenlicht und Nährstoff.

Abbildung 5 zeigt einen Vergleich der Photosyntheseraten von Mais und Sonnenblumen als Funktion der atmosphärischen CO₂-Konzentration. Bei der derzeitigen CO₂-Konzentration von 367ppm reagieren Sonnenblumen im Gegensatz zu Mais mit einem erhöhten Wachstum auf eine Steigerung des CO₂-Angebotes.

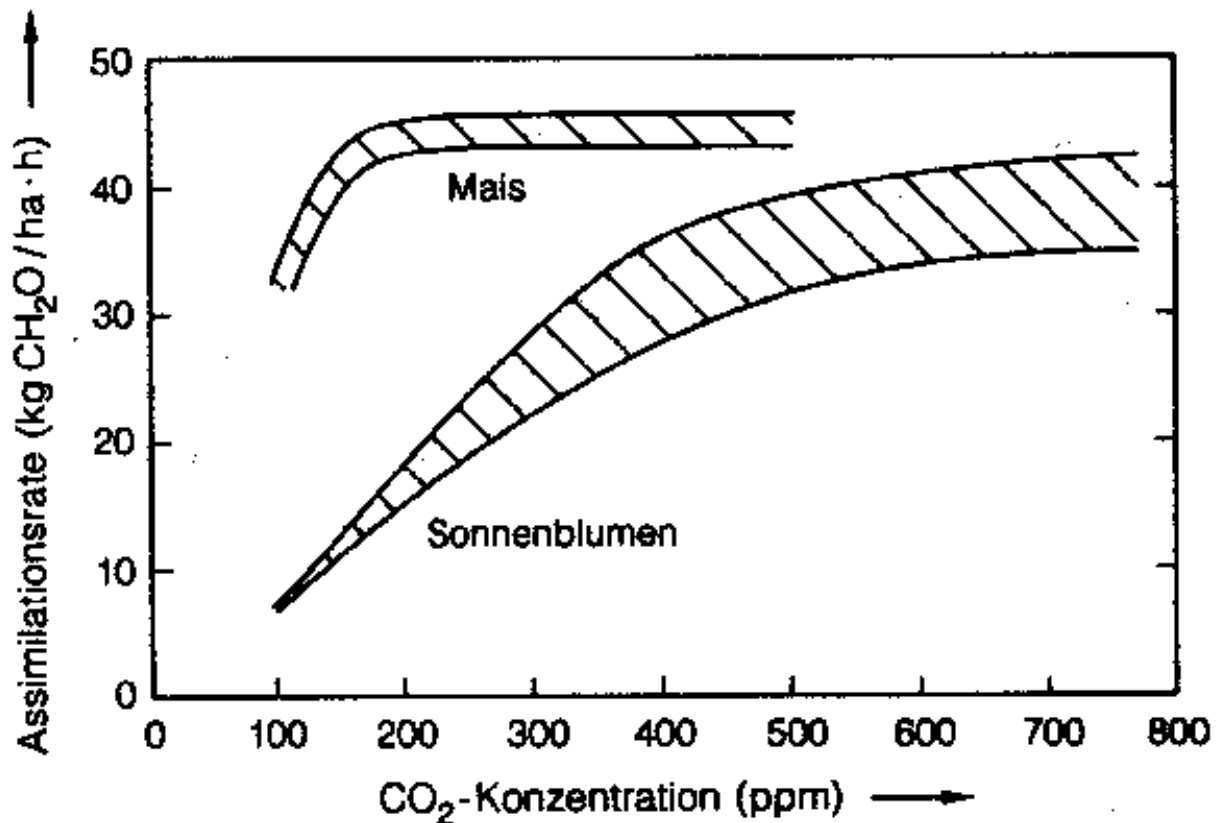


Abb. 5: Photosyntheseraten (Bildung von Kohlehydraten pro Zeiteinheit und pro Einheit bebauter Fläche) als Funktion des CO₂- Mischungsverhältnisses in der Luft. Aus Rödel, S. 345.

Die Rolle des Ozeans im globalen Kohlenstoffkreislauf

Der Ozean ist das größte Reservoir für Kohlendioxid. Seine Kapazität liegt um etwa 2 Größenordnungen über der der Atmosphäre. Daher kontrolliert die Reaktion des Ozeans auf einen Anstieg CO₂- Konzentration in der Atmosphäre ganz wesentlich den effektiven Anstieg von atmosphärischem CO₂. Hierbei spielt vor allem die Chemie des im Ozean gespeicherten CO₂ eine wichtige Rolle, aber auch dessen globale Verteilung durch innerozeanische Austauschprozesse.

Die im Wasser gelöste CO₂- Konzentration, [CO₂]_{aq}, steht im Lösungsgleichgewicht mit dem gasförmigen CO₂, [CO₂]_g, über

$$[\text{CO}_2]_{\text{aq}} = \alpha \cdot [\text{CO}_2]_{\text{g}}$$

Hierbei ist α die Oswald'sche Löslichkeit. Mit dem Partialdruck $p_{\text{CO}_2} = [\text{CO}_2]_{\text{g}} \cdot R \cdot T$ und

$$k_0 = \frac{\alpha}{R \cdot T} \quad (1)$$

erhält man

$$[\text{CO}_2]_{\text{aq}} = k_0 \cdot p_{\text{CO}_2}$$

bzw.

$$k_0 = \frac{[CO_2]_{aq}}{p_{CO_2}} \quad (2)$$

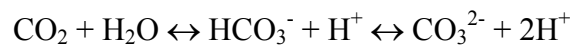
Zahlenwerte für Meerwasser (Salzgehalt 3.5%):

$$\alpha = 0.86 \text{ und } k_0 = 0.038 \text{ Mol/l bei } 0^\circ\text{C}$$

$$\alpha = 0.55 \text{ und } k_0 = 0.023 \text{ Mol/l bei } 15^\circ\text{C}$$

Die Menge an physikalisch im Meerwasser gelöstem CO₂ hängt also stark von der Temperatur ab (mit steigender Löslichkeit bei geringerer Temperatur).

Im Meerwasser gelöstes CO₂ (bzw. dessen Hydrat, CH₂O₃) steht im Dissoziationsgleichgewicht mit Hydrogenkarbonat (HCO₃⁻) und Karbonat (CO₃²⁻) gemäß



mit den Gleichgewichtskonstanten

$$k_1 = \frac{[HCO_3^-] \cdot [H^+]}{[CO_2]_{aq}} \quad (3)$$

und

$$k_2 = \frac{[CO_3^{2-}] \cdot [H^+]}{[HCO_3^-]} \quad (4)$$

Zahlenwerte:

$$k_1 = 7.24 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l} \quad \text{und} \quad k_2 = 4.17 \cdot 10^{-10} \text{ Mol/l bei } 0^\circ\text{C}$$

$$k_1 = 9.12 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l} \quad \text{und} \quad k_2 = 6.17 \cdot 10^{-10} \text{ Mol/l bei } 15^\circ\text{C}$$

Das Dissoziationsgleichgewicht hängt empfindlich von der Konzentration der H⁺- Ionen, und somit vom pH-Wert des Meerwassers (zwischen 7.9 und 8.2) ab, wobei bei zunehmender Azidität das Gleichgewicht nach links verschoben wird.

Der gesamte im Ozean gelöste Kohlenstoff („Summe CO₂“) ist:

$$\sum CO_2 = [CO_2]_{aq} + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] \quad (5)$$

Mit den Reaktionskonstanten aus Gleichungen (2), (3) und (4) erhält man das gesamte im Ozean gelöste CO₂ als Funktion des atmosphärischen CO₂- Partialdrucks:

$$\sum CO_2 = p_{CO_2} \cdot \left(k_0 + \frac{k_0 \cdot k_1}{[H^+]} + \frac{k_0 \cdot k_1 \cdot k_2}{[H^+]^2} \right) \quad (6)$$

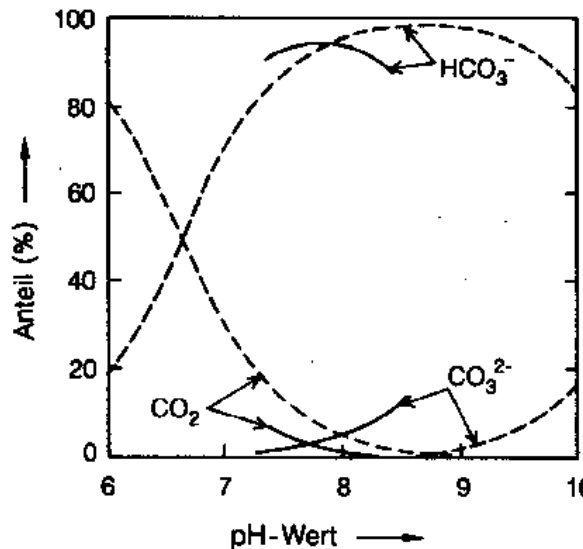
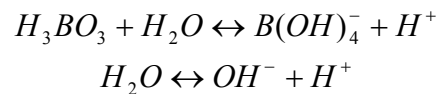


Abb. 6: Relative Anteile von gelöstem CO_2 , HCO_3^- , und CO_3^{2-} als Funktion des pH- Wertes. Durchgezogene Kurven: Meerwasser; Gestrichelte Kurven: Süßwasser. Aus Rödel, S. 347.

Hierbei bleibt als Unbekannte die Konzentration der H^+ - Ionen im Meerwasser. Diese ist bestimmt durch die Dissoziation der Kohlensäure, des Wassers (in H^+ und OH^- - Ionen), sowie durch die Dissoziation von im Meerwasser vorhandener Borsäure:



mit den Reaktionskonstanten

$$k_3 = \frac{[\text{B}(\text{OH})_4^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{H}_3\text{BO}_3]} \quad (7)$$

und

$$k_4 = [\text{OH}^-] \cdot [\text{H}^+] \quad (8)$$

Mit diesen Reaktionskonstanten und dem Ionengleichgewicht erhält man dann eine Bestimmungsgleichung für die H^+ -Konzentration:

$$[\text{H}^+] = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{B}(\text{OH})_4^-] + [\text{OH}^-]$$

und kann dann die im Ozean gelöste ΣCO_2 gemäß Gleichung (6) berechnen.

Eine nützliche Größe zur Beschreibung der Aufnahmekapazität des Ozeans bezüglich CO_2 ist der Puffer- oder *Revelle- Faktor*:

$$R = \frac{dp_{\text{CO}_2}}{d\Sigma\text{CO}_2} \cdot \frac{\Sigma\text{CO}_2}{p_{\text{CO}_2}} = \frac{d(\ln p_{\text{CO}_2})}{d(\ln \Sigma\text{CO}_2)} \quad (9)$$

Der Revelle- Faktor beschreibt anschaulich, um wie viel Prozent die atmosphärische CO_2 -Konzentration zunimmt, wenn das im Ozean gespeicherte CO_2 um 1% zunimmt.

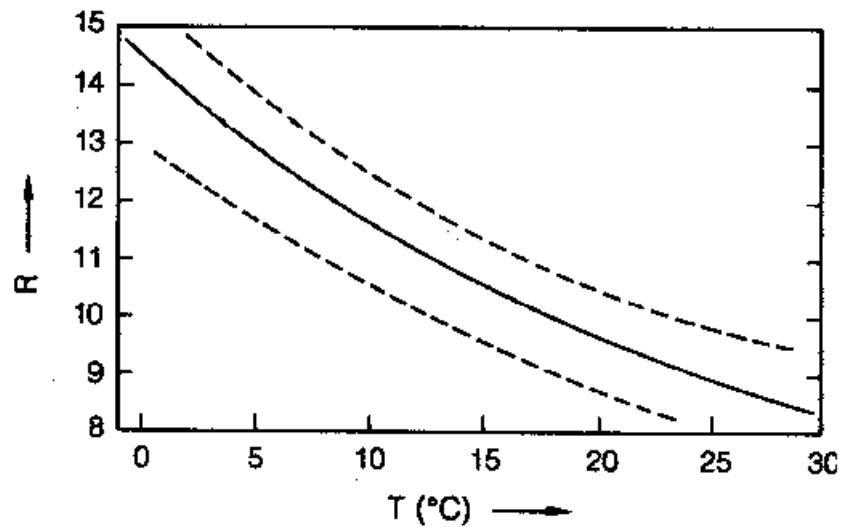


Abb. 7: Revelle- Faktor als Funktion der Wassertemperatur. Die durchgezogene Linie gilt bei Gleichgewicht zwischen gasförmigem und gelöstem CO_2 , die gestrichelten Linien den Variationsbereich bei Abweichungen vom Gleichgewicht. Aus Rödel, S. 349.

Der Revelle- Faktor hängt stark von der Temperatur ab (Abb. 7), mit einem globalen Mittel von $R \approx 10$, nimmt aber wegen der Ansäuerung des Ozeans mit steigendem atmosphärischem CO_2 - Gehalt ab (Abb. 8).

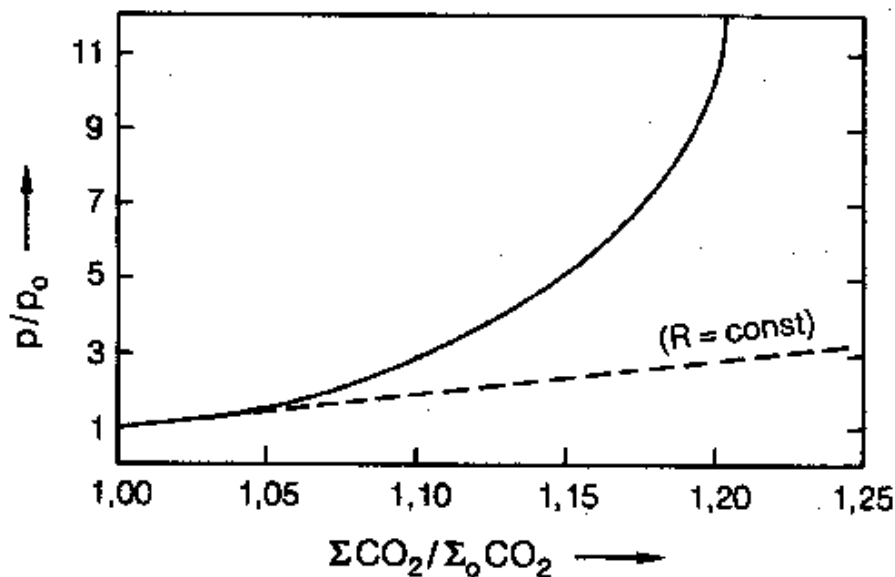


Abb. 8: Atmosphärischer Partialdruck von CO_2 als Funktion der im Ozean gespeicherten Gesamtmenge an CO_2 , bezogen auf die derzeitige Gesamtmenge an CO_2 , $\Sigma_0\text{CO}_2$. Aus Rödel, S. 350.

Um zu bestimmen, wie viel des anthropogen in die Atmosphäre eingebrachten CO_2 insgesamt vom Ozean aufgenommen werden kann, muss die Größe der einzelnen Reservoirs miteinander in Beziehung gesetzt werden.

Mit der in das Gesamtsystem eingebrachten Menge $\Delta\text{CO}_2(\text{total})$, der dabei in der Atmosphäre verbleibenden Menge $\Delta\text{CO}_2(\text{Atm})$ und der vom Ozean aufgenommenen Menge $\Delta\text{CO}_2(\text{Ozean})$ ist der Anteil des vom Ozean aufgenommenen CO_2 :

$$x = \frac{\Delta\text{CO}_2(\text{Ozean})}{\Delta\text{CO}_2(\text{total})} = \frac{\Delta\text{CO}_2(\text{Ozean})}{\Delta\text{CO}_2(\text{Atm}) + \Delta\text{CO}_2(\text{Ozean})} \quad (10)$$

Hierbei ist die Änderung der Konzentrationen proportional zur Größe der einzelnen Reservoirs, wobei die Größe des atmosphärischen Reservoirs mit dem Revelle- Faktor R zu gewichten ist, da R mal soviel CO_2 in die Atmosphäre geht wie in den Ozean. Es gilt also:

$$x = \frac{N(\text{Ozean})}{R \cdot N(\text{Atm}) + N(\text{Ozean})} \quad (11)$$

wobei N die jeweilige Größe des Reservoirs ist. Aus Abb. 4 entnimmt man hierfür:

$$\begin{aligned} N(\text{Atm}) &= 750 \cdot 10^9 \text{ tC} \\ N(\text{Ozean}) &= 39500 \cdot 10^9 \text{ tC} \end{aligned}$$

Dies liefert aber nur eine obere Abschätzung, da nicht der gesamte Ozean gleichzeitig an der Aufnahme des CO_2 beteiligt sein kann.

Mit $R=10$ erhält man aus Gleichung (11) den maximalen Anteil des in die Atmosphäre injizierten CO_2 , der vom Ozean aufgenommen werden kann: $x = 0.84$. Durch die langsame Bildung von Tiefenwasser ist dieser Anteil jedoch in Wirklichkeit deutlich kleiner, ca. 45-48%.

Die Partialdrucke von CO_2 in Luft und Wasser sind jedoch nicht immer im Gleichgewicht. Vielmehr ist der Ozean in den Tropen bezüglich CO_2 tendenziell übersättigt, in höheren Breiten untersättigt (siehe Abb. 9).

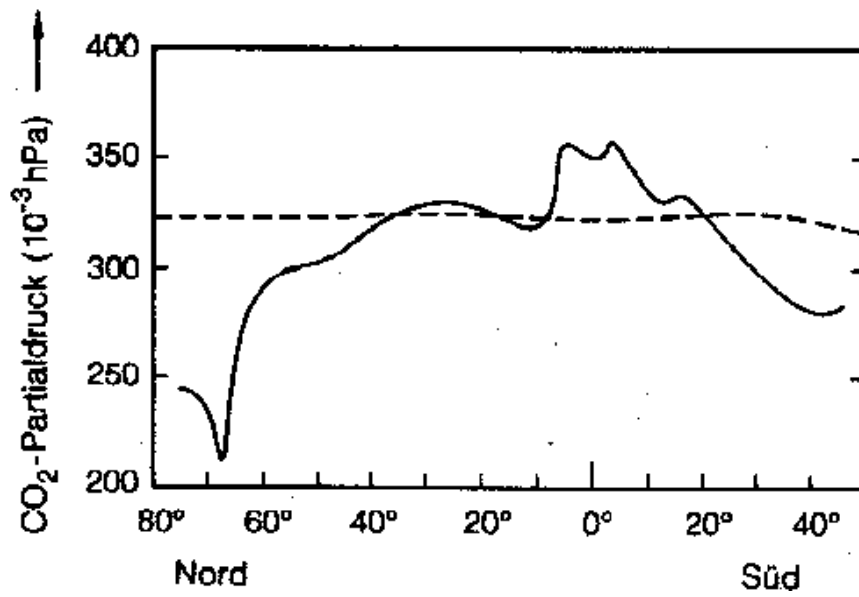


Abb. 9: Nord/Süd- Breitenschnitt des CO₂-Partialdrucks im Oberflächenwasser. Die gestrichelte Kurve ist der zugehörigen atmosphärische Partialdruck. Aus Rödel, S. 350.